

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

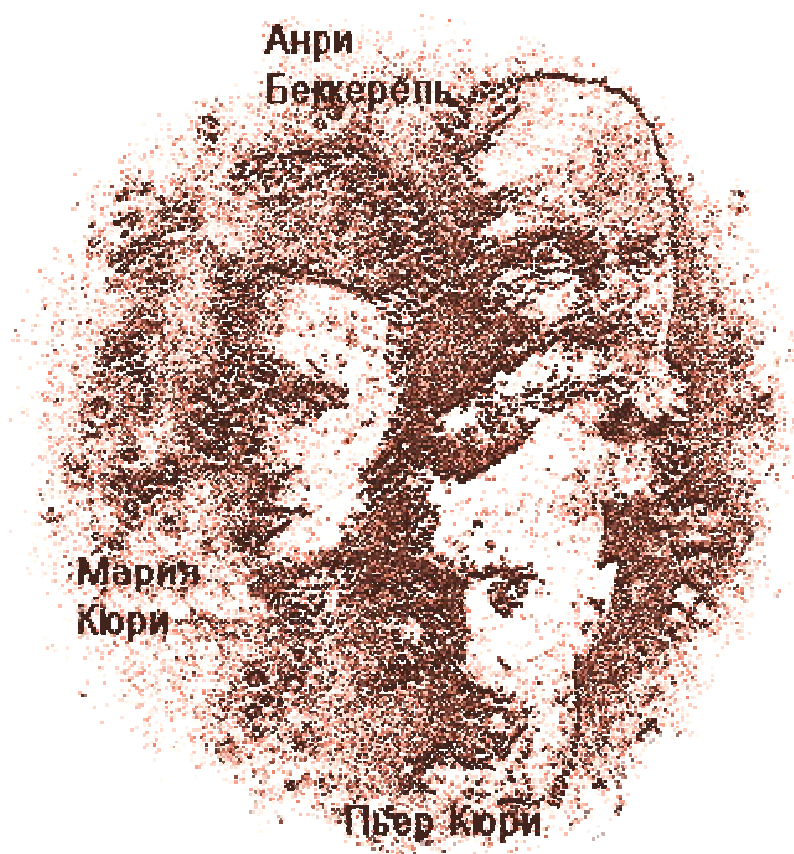
Химический факультет

Кафедра радиохимии

Профессор, д.х.н.

И.Н. Бекман

РАДИОХИМИЯ



Курс лекций

Москва

- 2006 -

АННОТАЦИЯ

Курс посвящен критическому анализу современного состояния науки радиохимии и перспективам ее развития. В первой части (фундаментальная радиохимия) рассмотрены такие аспекты, как кинетика распада и накопления радионуклидов, синтез и свойства новых трансурановых элементов, химия мюония и позитрония, химия ультраразбавленного состояния и диффузия радионуклидов в твердых телах, жидкостях и газах, радиоактивные равновесия в естественных и реакторных радиоактивных семействах, изотопные эффекты и эффекты отдачи, а также обсуждены современные методы разделения, концентрирования и переработки радиоактивных веществ. Значительное внимание уделено химии горячих атомов. Вторая часть курса посвящена химии радиоактивных (т.е. не имеющих стабильных изотопов) элементов и некоторым важным «экзотическим» изотопам. Третья часть (прикладная радиохимия) посвящена радионуклидным и ядерно-химическим методам исследования вещества: гамма-резонансная спектроскопия, позитронная спектроскопия и томография, эманационно-термический анализ твердых тел и твердофазных процессов, микротомография на радиоактивных газовых зондах, метод радиоактивного диффузионного газового зонда, метод изотопного разбавления, изотопно-кинетический метод исследования химических реакций и др. В заключительной части курса приведены примеры использования идей радиохимии в химии, геологии, охране окружающей среды, молекулярной биологии и медицине.

Рекомендованная литература

1. Ан.Н.Несмеянов. Радиохимия. М.: Химия. 1985.
2. Ан.Н.Несмеянов. Прошлое и настоящее радиохимии. Л.: Химия, 1985.
3. Руководство к практическим занятиям по физическим основам радиохимии. Под ред. Ан.Н.Несмеянова. М.: Химия, 1971.
4. А.Н.Мурин. Физические основы радиохимии. М.: Высшая школа, 1971.
5. В.Д.Нефедов, Е.Н.Текстер, М.А.Таропова. Радиохимия. М.: Высшая школа. 1987.
6. И.Е.Старик. Основы радиохимии. Изд. "Наука", 1969.
7. Радиохимия и химия ядерных процессов (под ред. А.Н.Мурина, В.Д.Нефедова, В.П.Шведова). Госхимиздат. 1960.
8. В.Н.Николаев, Е.А.Карелин, Р.А.Кузнецов, Ю.Г.Торопов. Технология трансплутониевых элементов. Дмитровград. 1999.
9. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода (под ред. В.Б.Лукьянова). М.: Высшая школа, 1985.
10. К.Б.Заборенко. Применение метода радиоактивных индикаторов в народном хозяйстве. М.: Энергоиздат, 1988.
11. Ю.Тельдеши. Радиоаналитическая химия. М.: Энергоатомиздат, 1986.
12. Э.С.Филатов, Е.Ф.Симонов. Физико-химические и ядерно-химические способы получения меченых органических соединений и их идентификации. М.: Наука, 1987.
13. Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов. Сборник научных трудов. М.: Наука, 1989.
14. В.И.Боченин. Радиоизотопные методы анализа промышленных материалов. М.: Атомиздат, 1977.
15. К.Вандекастеле. Активационный анализ с использованием заряженных частиц. М.: Изд. "Мир", 1991.
16. Химические примерения мессбауэровской спектроскопии. Под ред. В.И.Гольданского. М.: Мир, 1970.
17. В.Балек, Ю.Тельдеши. Эманионно-термический анализ. М.: Мир, 1986.
18. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99). М.: Минздрав России, 2000.
19. М.И. Гайсинский «Ядерная химия и ее приложения», М., Иностранная литература, 1961.
20. А.К.Пикаев, «Современная радиационная химия», т.1, М., Наука, 1985
21. В.И.Иванов, Курс дозиметрии, М., Энергоиздат, 1988

Лекция 1. РАДИОАКТИВНОСТЬ И РАДИОХИМИЯ

ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ КУРСА

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

2.1 Краткая история радиоактивности

2.2 Краткая история радиохимии

ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Радиоактивность

Радиохимия

Ядерная химия

Радиационная химия

Радиометрия

Радиогеохимия,

Ядерная физика.

Ядерная индустрия

Экология

Экотоксикология

Химическая экология

Экологическая химия

Химия окружающей среды

Физическая химия окружающей среды

Экологическая биохимия

Биохимическая экология

Мониторинг

Радиоэкология

Экологическая радиохимия

Радиотоксикология

Радиобиология-

Лекция 1. РАДИОАКТИВНОСТЬ И РАДИОХИМИЯ

ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ КУРСА

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

2.1 Краткая история радиоактивности

2.2 Краткая история радиохимии

ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Радиоактивность

Радиохимия

Ядерная химия

Радиационная химия

Радиометрия

Радиогеохимия,

Ядерная физика.

Ядерная индустрия

Экология

Экотоксикология

Химическая экология

Экологическая химия

Химия окружающей среды

Физическая химия окружающей среды

Экологическая биохимия

Биохимическая экология

Мониторинг

Радиоэкология

Экологическая радиохимия

Радиотоксикология

Радиобиология-

Радиология медицинская

Ядерная медицина

1. ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ КУРСА

На первом этапе развития под радиохимией понимали химию радиоактивных элементов, в первую очередь – не имеющих стабильных изотопов (радий, технеций и т.п.). Однако, поскольку химия радиоактивных элементов ничем особенным не выделяется из традиционной химии, то вся эта часть радиохимии теперь возвратилась в лоно неорганической химии, из которой она когда-то вышла. Тем не менее, в данном курсе лекций фундаментальной химии радиоактивных элементов уделяется значительное внимание, в основном – с точки зрения взаимосвязи ядерных свойств изотопов с физико-химическими свойствами элементов, которые они представляют. Здесь рассмотрены токсикологические характеристики наиболее важных с практической точки зрения радиоактивных изотопов, методы их получения и диагностики, а также некоторые аспекты применения меченых соединений в науке и технике. Мы постараемся подойти к химии радиоактивных элементов с несколько другой точки зрения, чем это делается в соответствующем разделе традиционной неорганической химии.

Важная особенность радиохимии – работа с элементами, имеющими крайне ограниченное время существования. Многие изотопы невозможно накопить в сколько-нибудь заметных количествах, поэтому эксперименты проводятся с ультрамалыми концентрациями. Исключительно важным становится фактор времени, что требует использования экспрессных методов как анализа радионуклидов, так и синтеза меченых соединений на их основе. Однако, современная химия, все большее внимание уделяющая работе с неустойчивыми соединениями и быстро протекающими процессами, все ближе приближается по своему быстродействию к радиохимическим методикам, так что сейчас различие по этому параметру между химией стабильных и радиоактивных изотопов становится трудно фиксируемым. В данном курсе мы уделим внимание тем экспрессным радиохимическим методикам, которые по-прежнему конкурентноспособны.

Радиохимию часто рассматривают как химию ультраразбавленного состояния. Действительно, в радиохимии обычно имеют дело с ультрамалыми количествами веществ. Но дело тут не только в требовании высокой чувствительности радиометрических методик по сравнению с традиционными аналитическими. Важно, что радионуклиды обычно не способны образовывать собственные фазы (атомы радионуклида «не видят друг друга», за время своей жизни практически не встречаются, не образуют друг с другом связей, а постоянно контактируют с атомами чужеродных элементов), поэтому существуют в виде включений, псевдоколлоидов, аэрозолей и т.п. Этим обстоятельством объясняется различие состояний радионуклида (в твердом теле, жидкости или газе) от состояния его стабильного изотопа, пребывающего в макроконцентрации. Однако, рассмотрение ультраразбавленного состояния в настоящее время вышло за рамки радиохимии. Сейчас особенности поведения отдельных атомов и молекул (в не зависимости от того радиоактивны они или стабильны) изучаются в рамках новой науки «Нанохимии» (с элементами микрохимии). Тем не менее, ультраразбавленное состояние радионуклидов имеет свои особенности. На них мы коротко остановимся.

В меньшей степени мы будем интересоваться такими аспектами традиционной радиохимии, как сокристаллизация, адсорбция, соосаждение, экстракция, ионнообменная хроматография, мембранные методы разделения веществ и т.п., поскольку они прекрасно рассмотрены в курсах «Аналитическая химия», «Коллоидная химия» и «Химическая технология». Мало внимания мы уделим проблеме изотопных эффектов, изотопного обмена и методами разделения изотопов, поскольку все эти вопросы – составная часть курса «Физическая химия». Интересующихся действием ионизирующего излучения на неорганические объекты мы отсылаем к курсам «Радиоактивность и Радиация», «Радиационная химия», а влиянием на флору, фауну и человека – к курсам «Радиоэкология», «Ядерная медицина», «Дозиметрия и защита от радиации», «Радон: враг, врач, волонтер».

Пафос данных лекций – рассмотрение тех аспектов химии, которые принципиально не встречаются ни в каких других разделах химии. Тех аспектов, которые связаны с явлением радиоактивности, радионуклидами, ионизирующими излучениями, процессами трансформации элементов и эффектом отдачи.

Основная особенность рассматриваемого здесь предмета – неприменимость к нему одного из фундаментальных положений классической химии – неизменяемость природы химического элемента в ходе исследования. Радиохимики имеют дело с процессами радиоактивного распада и накопления (и их последствиями). При этом химическая чистота радиоактивного элемента, достигнутая в момент его получения, не остается постоянной. Элементарный и изотопный состав систем, содержащих радиоактивные вещества, является функцией времени, причём весьма сложной функцией. Известны случаи, когда в ходе какой либо операции (экстракции, синтеза и т.п.) успевает возникнуть и исчезнуть дюжина элементов, состоящая из сотни изотопов (каждый из которых характеризуется собственным типом распада). Так же важно, что радиоактивные превращения сопровождаются чрезвычайно большими энергетическими эффектами. Эти эффекты на 6 - 8 порядков превышают соответствующие изменения при обычных химических реакциях. Большие энергетические изменения являются причиной возникновения частиц

(атомов, атомных и молекулярных ионов, радикалов) и излучений большой энергии. В результате образуются зоны с высокой локальной энергией и протекают процессы, которые в классической химии не реализуются.

Как известно, химия имеет дело с химическими свойствами элемента. Если, скажем, химик добавил в раствор серу, то он может ожидать, что она через какое-то время и по какой-то причине превратится в элементарную серу, примет вид сульфид-, сульфит- или сульфат-иона. Но он твердо знает, что сера в фосфор или в что-то еще менее подходящее не превратится. Однако, радиохимик, работая с ^{35}S , прекрасно осознает, что вся его сера постепенно превратится в фосфор. Со всеми вытекающими печальными последствиями. Химик, взяв барий, так с ним постоянно и работает. А радиохимик, раздобыв радий, знает, что не пройдет много времени, как у него вместо уважающего себя щелочноземельного элемента возникнет инертный газ (радон), из радона – полоний, потом висмут, таллий, целый набор изотопов свинца, гелий и много еще чего. А собственная радиация развалит раствор на водород и на кое-что ещё похуже. Все эти элементы будут в растворе одновременно (за исключением может быть радона и гелия, которые попытаются удрать в атмосферу). Из одного элемента возникает набор других элементов, охватывающих по своим свойствам, чуть ли не все группы Периодической системы. Металлы и галогены, инертные газы и переходные элементы, окислители и восстановители – все окажутся в одном стакане. Альфа – излучатель (от которого вы могли защититься листом бумаги) в качестве потомков даст радиоактивные элементы, претерпевающие все известные типы распада и испускающие не только α -, но и жесткое β - и γ -излучение (тут уж для защиты от радиации пожалуй и свинцового кирпича будет мало). Некоторые промежуточные элементы могут обладать способностью к самопроизвольному беспороговому делению, и, следовательно, склонностью к образованию критической массы. Не пройдет и минуты, как ваш осадок на фильтре примет свойства атомной бомбы! Вряд ли вам это сильно понравится...

Важно, что концентрации разных элементов (и, соответственно, вид и энергия испускаемого излучения) будут непрерывно и по довольно сложному закону изменяться во времени: какие-то виды активности будут падать, какие-то увеличиваться и стремиться к постоянному значению, какие-то достигать максимума, а потом падать. Еще опаснее ситуация с трансплутониевыми элементами: некоторые их короткоживущие потомки способны к активному спонтанному делению. Некоторые продукты распада обладает уникально малой критической массой, что на практике означает возможность (например, при выпадении в компактный осадок, или при концентрировании на фильтре) возникновения атомного взрыва непосредственно на лабораторном столе (или в какой-нибудь скважине, в которую вы неосмотрительно закачали радиоактивные отходы, содержащие безобидный на первый взгляд материнский нуклид – родоначальник ряда).

Возникающую ситуацию можно проиллюстрировать следующим образом. Предположим вы – смотритель в зоопарке. Вы ухаживаете за тиграми, и изучаете их поведение. Вы, естественно, учитываете особенности конкретных особей: бенгальский у вас тигр или амурский, самец или самка, детёныш и матерый зверь и т.п. Вы поступаете как химик, если изучаете свойства одного вида животных (элементов). Неожиданного превращения тигра в медведя или ужа вы не боитесь. Радиохимик же подобен смотрителю, который расположил сто зайцев в ста клетках и пошел за травкой. По возвращении он с некоторым удивлением обнаружил, что большая часть зайцев превратилось в волков. Смотритель побежал за мясом, а когда вернулся, то обнаружил, что в клетках уже находятся не только зайцы и волки, но и лошади, крокодилы, рыбы, слоны, киты, клопы и орлы. Причем животные прямо на глазах переходят друг в друга, так что за качественным и количественным составом популяции уследить сложно. А часть кроликов, превратившись в бабочки и пчёлы, вообще куда-то смылась! И все это надо кормить, выхаживать, исследовать! Так что служебные обязанности радиохимиков и химиков отличаются разительно.

Именно необходимость изучения химического поведения непрерывно распадающихся и образующихся элементов со сложным изотопным составом и заставляет выделить радиохимию в самостоятельную науку, отличную от любых других разделов химии.

Возникновение новых элементов имеет для химии весьма важные последствия. Например, в кристалле существует сульфат-ион – т.е. хорошо образованный тетраэдр, в центре которого – шестивалентная сера. Неожиданно сера превращается в пятивалентный фосфор. Что станет с тетраэдром? Ничего хорошего – он разрушится. Развал одной кристаллографической ячейки приведет к существенным разрушениям соседних. А если таких событий много?! Тогда уже может рухнуть весь кристалл. *(Заяц находился в подходящей ему клетке. Неожиданно он превратился в слона. Что стало с его клеткой, и что с соседними? То-то и оно! А если заяц превратился в ласточку? Тоже ничего хорошего – удерет сквозь прутья).*

Хотя действие радиации на атомы и молекулы окружающие радионуклид изучается другой наукой (радиационной химией), радиохимикам все время приходится учитывать тип распада и его последствия. *(Животные в клетках не просто умирают, превращаясь в другие виды животных, они в момент родов кидаются камнями, пролетающими через многие клетки и ранящими других животных).* Радиационные

эффекты (авторадиолиз) особенно заметны при работе с высокими концентрациями. (Здесь мы даже не вспоминаем о постоянной заботе радиохимика о собственной защите от зловредного препарата).

Ситуация, однако, еще сложнее. При распаде или ядерной реакции, испускаются не только ионизирующие излучения, но и ядра (атомы) отдачи. Вновь образовавшийся элемент, получив энергию отдачи, теряет электроны, превращаясь в положительно заряженный ион, разрывает все химические связи и с большой скоростью движется в окружающей его среде, разрушая все на своем пути. *(Один из зайцев, испытав трансформацию, выкидывает морковку в какую-то сторону. Образовавшийся из зайца волк, летит в противоположную сторону, разрушая соседние клетки. Ударяя по сидячему там зайцу, он передает ему настолько большой импульс, что уже заяц начинает летать по вольеру, смещая с насиженных мест других обитателей и разрушая их жилища. Когда все успокаивается, выясняется, что зайцы и волки сидят в таких местоположениях, в которых никогда бы не смогли оказаться по доброй воле. Другое дело, что мы можем попытаться использовать данные явления в своих корыстных целях. Но это, уж как получится...)*. Именно задача исследования химических последствий ядерных процессов и составляет одну из основных проблем современной радиохимии.

Идеи радиохимии широко реализуются в методе меченых атомов. Методы меченых атомов, использующих радионуклиды, широко применяются в химии, материаловедении, биологии, медицине, технике, сельском хозяйстве и т.п. В данном курсе лекций мы, однако, остановимся только на тех методиках, которые принципиально нельзя осуществить без использования радиоактивных изотопов. (Методы исследования, допускающие применение, как радиоактивных индикаторов, так и стабильных изотопов, рассмотрены в курсе лекций «Метод меченых атомов»). К ним относятся: активационный анализ, методы радиохронологии, эманационно-термический анализ, гамма-резонансная спектроскопия, аннигиляция позитронов, химия позитрония (или мюония) и др. Следует подчеркнуть, что преимущество многих ядерно-химических методик базируется на том факте, что волновая функция электронов (в том числе – валентных) проходит через ядро. Поэтому, химические свойства атома (и даже молекулы) отражаются на энергетическом состоянии составляющих ядро нуклонов. Изучая ядерные свойства (т.е. находясь на другом, «ядерном», а не «химическом» структурном уровне, и не вмешиваясь детектором непосредственно в химический процесс) можно получить важнейшие для химика параметры. Разработка методов использования ядерных свойств радионуклидов для химических целей и составляет стержень прикладной радиохимии.

В заключении остановимся на еще одном характерном аспекте работ с радионуклидами – особенностях статистической обработки и интерпретации результатов. В обычной химии ошибка рассчитанных параметров связана с ошибкой эксперимента (Например, выход продукта реакции зависит от флуктуации температуры, pH, давления, концентрации раствора, методики отбора проб, числа параллельных экспериментов и т.п.). Ошибки вызваны неточностью детекторов и невозможностью точного воспроизведения от опыта к опыту значений всех входных параметров и методических особенностей. При этом, однако, объект исследования считается постоянным (не флуктуирующим во времени) и расчет доверительных пределов для выходного параметра эксперимента проводится в предположении справедливости нормального (гауссовского) статистического закона распределения самого объекта распределения и распределения Стьюдента для среднего значения измеряемого параметра (что, кстати, в традиционной химии соответствует действительности). В радиохимии же мы имеем дело с флуктуирующим объектом, причем вариации распада подчиняются дискретному, асимметричному закону Пуассона. *(Когда мы много раз измеряем длину стола, то знаем что погрешность будет связана исключительно с ошибками приложения линейки. Ответ мы, скажем, можем представить в виде $L=100.0 \pm 0,5$ см, где доверительный интервал взят с 95% вероятностью и рассчитан с учетом среднеквадратичной ошибки среднего арифметического, полученной из распределения Гаусса и t- критерия, рассчитанного по распределению Стьюдента с учетом числа параллельных экспериментов. В радиометрии у нас сам стол флуктуирует в ходе измерения! Его размеры меняются относительно среднего. Причем флуктуации описываются не симметричным законом Гаусса, а асимметричным – Пуассона. В результате мы вынуждены считать дисперсию по формуле Пуассона, доверительный интервал – по специальному (не имеющему пока названия) распределению (а не по привычному и табулированному в любом пособии по статистике распределению Стьюдента), но самое главное – мы вообще не имеем права пользоваться записью « \pm » (распределение-то асимметрично). Приходится ответ представлять, скажем, в виде: $99,9 \leq L \leq 100,7$, где $L=100$. На самом деле, ситуация еще хуже. В данном примере мы имеем наложение двух распределений: распределения Пуассона для объекта измерения (флуктуирующего стола) и распределения Гаусса для погрешности процесса измерения (приложения линейки). А как рассчитывать дисперсию и доверительный интервал в случае одновременного действия нескольких различных типов распределений (одни из которых дискретны, а другие непрерывны, одни симметричны, другие асимметричны - науке неизвестно...)*. Необходимость постоянного и грамотного учета всех участвующих в процессе эксперимента распределений, является постоянной заботой

радиохимика, отличающего его от обычного химика (Подробно эти аспекты рассмотрены в курсе лекций «Статистические методы обработки и интерпретации результатов радиохимического эксперимента»).

Таким образом, отличие радиохимии от остальной химии базируется на наличии процессов распада и накопления (трансформация радионуклидов и образование рядов последовательных превращений), эффектов отдачи, процессов, индуцированных ядерными превращениями и ядерными излучениями, возможности использования ядерной информации для химических целей. Именно этими вопросами мы и будем заниматься в данном курсе лекций.

Ниже мы коротко остановимся на отличии радиохимии от недавно возникшей науки – ядерной химии. Обе эти науки базируются на факте взаимного влияния структуры электронных оболочек атомов (или молекул) и различных превращений атомных ядер (или элементарных частиц). Но ядерные химики применяют методы и представления ядерной физики к решению химических проблем, тогда как радиохимики изучают свойства, методы выделения и концентрирования радиоактивных элементов и изотопов и применяют эти методы в помощь другим наукам, в первую очередь – ядерной физике.

2. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

2.1 Краткая история радиоактивности

История развития идей радиоактивности тесно связана с обнаружением сложного строения атома (и, в какой-то степени, ядра) и развитием Периодической системы элементов.

Перечислим этапы развития.

Начало экспериментов с трубкой Крукса и газовым разрядом (В. Крукс, 1890). Исследование люминесценции флуоресценции (в частности, дед, отец и сын Беккерели). Открытие X-лучей (рентгеновского излучения), проникающих через бумагу, листы фольги и т.п. и заставляющих светиться в темноте картон, покрытый флуоресцирующим веществом – платиносинеродистым барием (К. Рентген, 1895). Явление радиоактивности соли урана – $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (А. Беккерель, 1896). Руды, содержащие уран, обладают радиоактивностью, большей, чем чистый уран. (То же справедливо для руд тория). Открытие электрона и определение его массы (Дж. Томсон, 1897). Создание камеры Вильсона (Ч. Вильсон, 1897). Радиоактивность тория (Г. Шмидт, 1898). Выделение полония и радия (М. Склодовская-Кюри, П. Кюри, Ж. Демон, 1898), обнаружение изотопов радона (Э. Резерфорд, август 1899 – торон, т.е. радон-220; основной изотоп радона, радон-222, Дорн, 1900; актинон, А. Дебьерн, 1904), актиний (октябрь, 1899). Состав радиоактивных лучей – альфа- и бета-лучи (Э. Резерфорд, М. и П. Кюри, П. Виллар (1898-1900). Обнаружение способности излучения от солей радия преобразовывать кислород в озон, вызывать потемнение стекла, а также изменять цвет кристаллов платиносинеродистого и хлористого бария (П. и М. Кюри, 1899). Открытие гамма-лучей (П. Вийяр, 1900). Понятие радиоактивности (М. Кюри, 1901).

Квантовая теория излучения (М. Планк, 1900). Механизм радиоактивного процесса как явления самопроизвольного распада химических элементов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1902). Модель атома: положительный заряд равномерно распределен по всему объему атома; внутри этого положительно заряженного облака находятся электроны, группирующиеся (если их больше одного) в определенные устойчивые конфигурации (В. Томсон, 1902). Открытие эманации тория (торона) и доказательство, что он – инертный газ (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1902). Образование гелия при α -распаде (В. Рамзай и Ф. Содди, 1903). Измерение коэффициента диффузии эманации радия в воздухе (П. Кюри, Ж. Данн, 1903). Идея радиоактивных рядов – продуктов распада урана и тория (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1903). Слоистая теория строения атома (В. Томсон, 1903). Понятие кванта света (фотона) и фундаментальный закон, связывающий массу с полной внутренней энергией (А. Эйнштейн, 1905). Статистический характер радиоактивных превращений (Э. Швейдлер, 1905). Открытие радиотория (^{228}Th) (О. Хан). β -активность калия и рубидия (Н. Кэмпбелл, А. Вуд, 1906). Изучение рассеяния альфа частиц на тонких фольгах (Г. Гейгер, 1908). Характеристическое рентгеновское излучение, как фундаментальное свойство атома (Ч. Баркла, Ч. Сандлер, 1908). Только свинец может быть конечным продуктом уранового ряда (Дж. Грэй, 1909). Измерение заряда электрона (Р. Милликен, 1910). Получение чистого металлического радия (М. Кюри, А. Дебьерн, 1910). Ядерная модель строения атома (Э. Резерфорд, 1911). Постоянные распада α -излучателей связаны с длиной пробега α -частиц (Г. Гейгер, Дж. Нэтол). Дифракция рентгеновских лучей на кристалле сульфида цинка (М. Лауэ, 1912). Понятие изотопа и изотопия у радиоактивных элементов (Ф. Содди, 1913). Порядковый номер элемента в Периодической системе равен заряду ядра его атомов (Ван-ден-Брук, 1913). Свойства элементов суть периодической функции зарядов ядер их атомов (Н. Бор, 1912, Г. Мозли, 1914). Теория атома: условие существования стационарных состояний атома; условие частот излучения (Н. Бор, 1913). Закон Мозли: длина волны рентгеновского характеристического излучения элемента определяется зарядом его ядра; зависимость квадратного корня из частоты характеристического излучения от порядкового номера элементов (Г. Мозли, 1913). Правило сдвига (Ф. Содди, К. Фаянс 1913-14). Разделение химически неделимых радиоэлементов с помощью метода диффузии (Г. Хевеши, 1914). Дифракция гамма-лучей на кристалле (Э. Резерфорд, 1914). Эффект упаковки (В. Гаркинс, Э. Вильсон). Определение понятия химического элемента (Ф. Панет, 1916). Статистическая электронная теория строения атомов и молекул (В. Коссель, Г. Льюис, 1916). Движение электронов в атоме по эллиптическим орбитам, квантовые числа (А. Зоммерфельд, 1916). Изотопы высшего порядка – ядерные изомеры (Ф. Содди, 1917).

Искусственная трансмутация элементов (Э. Резерфорд, 1919). Явление изотопного обмена (Г. Хевеши, 1920). Строение атомов – связь периодичности их химических и спектральных свойств с характером формирования электронных конфигураций по мере роста заряда ядра (Н. Бор, 1921). Относительная распространенность изотопов данного элемента (Дж. Томсон, 1921). Согласование корпускулярных и волновых свойств излучений в рамках единой теории – корпускулярно-волновой дуализм, идея дифракции электрона (Л. Де Бройль, 1922). Принцип запрета Паули (В. Паули, 1923). Эффект Комптона (А. Комптон, 1923). Магнитный момент ядер (В. Паули, 1923). Экспериментальные доказательства механизма расщепления ядер α -частицами (П. Блэкетт, 1925). Ядерные реакции под действием ускоренных протонов (Дж. Коккфорд, Э. Уолтон). Волновое уравнение (Э. Шредингер, 1926). Квантовая статистика, описывающая поведение

частиц с полуцелым спином (Э. Ферми, П. Дирак, 1926). Соотношение неопределенности (В. Гейзенберг, 1926). Статистическая модель атома (Э. Ферми, Л. Томсон, 1926). Связь квантовой механики с теорией относительности, вывод волнового уравнения, составляющего основу релятивистской квантовой механики (П. Дирак, 1926). Кривая зависимости упаковочных коэффициентов от массовых чисел (Ф. Астон, 1927). Теория α -распада (Г. Гамов, 1928). Предсказание существования позитрона, П. Дирак, Р. Оппенгеймер, 1930). «Азотная катастрофа», Ф. Розетти, 1930. Гипотеза об отсутствии в ядре электронов, В.А. Амбарцумян, Д.Д. Иваненко, 1930). Возникновение сильнопроникающего излучения при бомбардировке α -частицами бериллия (нейтроны, В. Боте, Г. Беккер, 1930). Перовое предположение существования позитрона (В. Паули, 1930). Постройка циклотрона (Э. Лоуренс, 1931). Открытие дейтерия (Г. Юри, 1932). Доказательство существования нейтрона (Дж. Чэдвик, 1932). Протонно-нейтронная модель ядра (Д.Д. Иваненко, В. Гейзенберг, 1932). Название нейтрино для нейтральной частицы В. Паули (Э. Ферми, 1932). Возможность существования позитрона (К. Андерсон, 1932). Схема образования нейтрона при облучении бериллия α -альфа-частицами (И. и Ф. Жолио-Кюри, 1933). Свойства нейтрино (В. Паули, 1933). Медленные нейтроны (П. Оже). Теория бета-распада с учетом нейтрино (Э. Ферми, 1933). Образование электрон-позитронных пар из жесткого гамма-кванта (И. и Ф. Жолио-Кюри, 1933). Искусственная радиоактивность (И. и Ф. Жолио-Кюри, 1934). Ядерная изомерия (Г. Гамов, 1934). Возможность осуществления цепной ядерной реакции (Л. Сциллард, 1934). Расчет по уравнению Шредингера последовательности заполнения ядерных уровней (В. Эльзассер, 1934, М. Гепперт-Майер, 1958). Сущность ядерных сил (Х. Юкава, 1935). Радиоактивность калия связана с изотопом ^{40}K (Г. Хевеши, 1935). Захват орбитального электрона (Х. Юкава, 1935). Ядерная изомерия у естественных (О. Хан, 1921) и искусственных (И.В. Курчатов, 1935) изотопов. Причина ядерной изомерии (Г. Ван-Вургис, 1936). Позитронный (β^+ - распад) (И.Ф. Жолио-Кюри, 1934), К-захват (Л. Альварец, 1938), L- захват (Б. Пунтекорво, 1949). Ядерные реакции под действием нейтрона (Э. Ферми, 1934). Открытие урана-235 (А. Демпстер, 1935) и франция (М. Перей, 1939). Синтез технеция (К. Перрье, Э. Сегре, 1937). Вынужденное деление урана (О. Хан, Ф. Штрассман, 1938) – распад урана на два осколка примерно равной массы (Л. Мейтнер, О. Фриш, 1939). Конверсионное излучение ядерных изомеров (Л. Русинов, Б. Понтекорво, 1938). Капельная модель ядра - качественная теория деления ядер (Н. Бор, 1939), количественная теория деления ядер (Н. Бор, Дж. Уиллер, 1939). Испускание запаздывающих нейтронов (Р. Робертс, 1939). Синтез нептуния (Э. Макмиллан, П. Абельсон) и плутония (Г. Сиборг, Э. Макмиллан, 1940). Спонтанное деление урана (К.А. Петржак, Г.Н. Флеров, 1940). Количественный анализ цепной реакции деления урана на медленных нейтронах и формулировка условий ядерного взрыва (Я.Б. Зельдович и Ю.Б. Харитон, 1940). Деление плутония (Дж. Кеннеди, Г. Сиборг, 1941). Идея ряда актинидов (Г. Сиборг, 1945). Открытие прометия (Дж. Маринский) и америция (Г. Сиборг, 1945). Выделение плутония из природного объекта (Г. Сиборг, 1948). Обоснование существования «магических ядер» (М. Гепперт-Майер, 1948). Формулировка актиноидной гипотезы (Г. Сиборг). Синтез берклия (С. Томсон, Г. Сиборг, 1949). Зависимость скорости электронного захвата от химического состояния (Э. Сегре, 1949). Синтез калифорния (С. Томсон, Г. Сиборг, 1950). Синтез в нашу эпоху технеция в некоторых звездах (П. Мерил, 1952). Синтез менделевия (А. Гиорсо, 1955). Экспериментальное подтверждение существования нейтрино (Ч. Коэн). Синтез элементов 100 – 114 с использованием пучков ускоренных ионов (Г. Сиборг, А. Гиорсо, Г.Н. Флеров, 1955 – 1995). Точное определение периода полураспада свободного нейтрона, 11,7 мин (П.Е.Спивак, 1959). Протонный распад (В.А. Карнаухов, 1962, Дж. Черны, 1970). Соединения семивалентных нептуния и плутония (Н.Н. Крот, 1967). «Островки стабильности» (Г. Сиборг, 1971).

2.1 Краткая история радиохимии

Первый этап (1898-1913) начат исследованиями М. Кюри и П. Кюри, вызвавшими большое число работ, посвященных открытию, изучению свойств, установлению местоположения в периодической системе и генетических связей естественных радиоактивных элементов и изотопов. В этот период было открыто около 40 естественных радиоактивных элементов и изотопов и 5 новых радиоактивных элементов (полоний, радий, радон, актиний, протактиний). Большое значение имело установление правила сдвига Содди-Фаянса. Все обнаруженные и изученные в этот период радиоактивные вещества оказались изотопами таллия, свинца, висмута, полония, радия, актиния, тория, протактиния и урана. Были установлены закономерности изменения химической природы элементов в результате радиоактивного распада, опубликованы первые работы по влиянию температуры на эманирование твердых тел (А.С. Коловрат-Червинский, 1906). Термин «радиохимия» введен в науку в 1910 году А. Камероном в его книге «Радиохимия».

Началом второго этапа (1913-1934) можно считать исследования К. Фаянса и Ф. Панета, выполненные в 1913 г., и посвященные изучению общих закономерностей поведения ничтожно малых количеств естественных радиоактивных элементов и их изотопов в процессах соосаждения. В результате этих исследований были сформулированы правила соосаждения адсорбции Фаянса-Панета. и О. Хана, а также закон сокристаллизации В.Г. Хлопина (1924). Разработана термодинамическая теория изоморфной

сокристаллизации и адсорбции радиоактивных нуклидов (А.П. Ратнер, 1933). Г. Хевеши и Ф. Панетом разработали метод радиоактивных индикаторов, с помощью которого были изучены процессы самодиффузии и изотопного обмена в соединениях свинца. На этом этапе развития радиохимии обнаружены явления коллоидообразования радиоактивных изотопов висмута и полония и были проведены первые работы по электрохимии радиоактивных элементов. О. Ханом и Ф. Штрассманом продолжалось подробное изучение процессов влияния термических воздействий на процессы эманирования.

Начало третьего этапа развития радиохимии (с 1933) совпадает с открытием нейтрона (Дж. Чедвиг, 1932) и искусственной радиоактивности (И. Кюри и Ф. Жолио-Кюри, 1934). В этот период устанавливается возможность искусственного получения радиоактивных изотопов почти всех известных стабильных элементов, открываются ядерные реакции, имеющие исключительно важное значение для получения радиоактивных изотопов и синтеза новых элементов, в том числе и трансурановых. В 1939 О. Ханом, Ф. Штрассманом и Л. Майтнер открываются и тщательно изучается процесс деления ядер урана, имевший решающее значение для создания ядерного оружия и ядерной энергетики. В 1934 Л. Сциллардом и Т. Чалмерсом обнаруживаются своеобразные химические эффекты при процессах захвата атомными ядрами медленных нейтронов. Проведена идентификация элементов, вплоть до 114-го элемента (Г. Сиборг, А. Гиорсо, Г.Н. Флеров). Изучены химические последствия при изомерных переходах, β - распаде и К-захвате. Широкое развитие исследований в этой области привело к созданию новых направлений в радиохимии, например химии «горячих» и многократноионизированных атомов, а также к созданию ядерной химии и химии процессов, индуцированных ядерными превращениями. Возникает ядерная индустрия, включающая в себя ядерное материаловедение, производство компонентов ядерного оружия и топлива для АЭС.

Современное состояние радиохимии характеризуется бурным развитием химии процессов деления и осколочных продуктов, а также химии и технологии ядерного горючего. Широкое развитие получают исследования ядерных превращений на частицах высокой энергии (реакции глубокого расщепления). Необычайно бурно развивается прикладная радиохимия, т.е. применение радиоактивных элементов во всех областях химических исследований. Некоторые из них: геохронология, определение возраста горных пород и датировка геологических событий, радиоуглеродный метод, метод радиоактивного диффузионного газового зонда, диффузионно-структурный анализ, мессбауэровские диамагнитные зонды, активационный анализ, химия позитрония и мюония. Радиохимия находит применение в экологии и медицине (новые методы переработки отходов (мембраны – полимерные и керамические), планарные адсорбенты и аппараты регулярной структуры, новые методы отверждения отходов, процессы диффузии радионуклидов, миграция радионуклидов в природных средах, состояние радионуклидов в воде, воздухе и почве, фармпрепараты, и др.

В настоящее время радиохимия занимается такими проблемами, как получение урана из очень разбавленных растворов (например, выделение его из морской воды), выделение трансплутониевых элементов в условиях высоких радиационных нагрузок, выделение ценных компонентов из отработанного топлива, глубокая очистка контурных вод энергетических ядерных установок, локальный неразрушающий анализ элементов и т.д. Решение этих задач связано с дальнейшим исследованием состояния и поведения радиоактивных нуклидов при процессах соосаждения, хроматографии, при электрохимических процессах. Чрезвычайно важные задачи ядерная технология ставит перед радиохимическим анализом (контроль чистоты ядерных материалов, определение степени выгорания, изотопного состава и содержания делящихся материалов в ядерном топливе и др).

Радиоактивные нуклиды и радиоактивные излучения находят применение в самых различных областях науки, техники. Сельского хозяйства и медицины.

3. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для лучшего понимания излагаемого ниже материала, дадим определения некоторых наук и методов, связанных с химией, физикой и экологией радионуклидов. В тех случаях, когда возможно несколько определений, базовое толкование выделено жирным шрифтом.

Радиоактивность

Согласно принятому в настоящее время определению (ИЮПАК):

Радиоактивность – свойство некоторых нуклидов подвергаться радиоактивному распаду.

Существуют и другие варианты:

Радиоактивность – самопроизвольное превращение неустойчивых атомных ядер в ядра других элементов, сопровождающееся испусканием частиц или γ -квантов.

Радиоактивность – самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента из основного или метастабильного состояния в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер (например, α -частиц).

Радиоактивность – самопроизвольное изменение состава атомного ядра, происходящее путем испускания элементарных частиц или ядер из основного состояния за время, существенно превышающее время жизни возбужденного составного ядра в ядерных реакциях, или из метастабильного состояния.

Радиоактивность – неустойчивость ядер некоторых атомов, проявляющаяся в их способности к самопроизвольным превращениям (распаду), сопровождающимся испусканием ионизирующего излучения или радиацией.

Радиохимия

изучает химические свойства и физико-химические закономерности поведения радиоактивных элементов и отдельных радионуклидов, методы их выделения и концентрирования. Включает также промышленную отрасль, связанную с получением высокорadioактивных материалов и регенерацией ядерного горючего, разработку методов применения радионуклидов, а также специальной техники и оборудования для защиты от вредного воздействия радиоактивного излучения (Энцикл. словарь, 2000).

Радиохимия – область науки, изучающая химическую природу и свойства радиоэлементов, а также продуктов их распада (Первое определение, Камерон, 1910).

Радиохимия – область науки, занимающаяся преимущественно свойствами продуктов радиоактивных превращений, их разделением и идентификацией (Ф.Содди, «Химия радиоэлементов», 1911).

Радиохимия – химия веществ, которые исследуются по их ядерным излучениям (Ф. Панет).

Радиохимия – область химии, в которой изучаются химические и физико-химические свойства радиоактивных изотопов (И.Е.Старик, «Основы радиохимии», 1959).

Радиохимия – область химии, изучающая химию радиоактивных изотопов, элементов и веществ, законы их физико-химического поведения, химию ядерных превращений и сопутствующих им физико-химических процессов (А.Н.Несмеянов).

Радиохимия – область химии, занимающаяся изучением химических свойств радиоактивных веществ, разработкой способов их выделения, концентрирования и очистки и изучением их поведения при ядерных превращениях (А.Н. Мурин, Химич. энци.).

Радиохимия – область химии, объектами исследования которой являются радиоактивные элементы, а также продукты ядерных превращений на изотопном, элементном и молекулярных уровнях (В.А. Нефедов).

Радиохимия – химия радиоактивных веществ (radioактивных элементов, радиоактивных изотопов и их соединений) и химия процессов, индуцированных ядерными превращениями. Признаком, отличающим радиохимию от всех других химических дисциплин, является радиоактивность и связанные с ней специфические особенности как самих объектов исследования, так и применяемых методов.

Радиохимия – наука о качественных изменениях радиоактивных изотопов под влиянием изменения количественного состава ядра. В ее задачу входит химическое доказательство перехода одного элемента в другой в результате радиоактивного распада или ядерной реакции. Отличие химии от радиохимии состоит в том, что первая изучает свойства тел при изменении числа, содержания и соотношений элементов (атомов), а вторая, кроме того, и прежде всего под влиянием изменения состава ядра, когда возникают новые элементы (изотопы), новые переходы данного изотопа элемента в другой элемент и т.д.

Радиохимия – раздел химии, имеющий дело с радиоактивными веществами. Включает получение радионуклидов и их соединений путем обработки облученных материалов или природных радиоактивных веществ, применение химических методов к ядерным исследованиям и применение радиоактивности к исследованиям химических, биохимических или биомедицинских проблем. («Номенклатурные правила ИЮПАК по химии», М., 2001)

Основные разделы радиохимии: 1) общая радиохимия; 2) химия процессов, индуцированных ядерными превращениями; 3) химия радиоактивных элементов; 4) прикладная радиохимия (радиоактивность в химии, биологии, геологии, сельском хозяйстве, технике и т.п.); 5) *экологическая радиохимия*; 6) *медицинская радиохимия*; 7) *химическая технология ядерного горючего (радиохимия ядерных топливных циклов), технология ядерных зарядов, технология искусственных и естественных радиоактивных изотопов, синтез меченых соединений*.

Аналитическая радиохимия – та часть аналитической химии, в которой применение радиоактивности является существенным этапом аналитического подхода. Синоним радиоаналитической химии.

Ядерная химия

Изучает взаимосвязь между превращениями атомных ядер и строением электронных оболочек атомов и молекул. Часто термин ядерная химия применяют в том же смысле, что и радиохимия. Раздел науки, пограничной между ядерной физикой, радиохимией и химической физикой.

Ядерная химия – раздел химии, который изучает ядра и ядерные реакции, используя химические методы.

Радиационная химия

область химии, в которой изучаются химические процессы, возбуждаемые действием ионизирующих излучений. Основные задачи: исследование влияния ионизирующих излучений на состав и свойства различных материалов; разработка способов их защиты от разрушения; использование ионизирующих излучений в химической технологии для радиационно-химического синтеза органических, в том числе высокомолекулярных (радиационная полимеризация), низкотемпературного окисления углеводородов кислородом воздуха и др. (модификация поверхности, радиационная прививка, модификация полимерных материалов (например, кабельной изоляции) для придания им термостойчивости).

Радиационная химия – раздел химии, имеющий дело с химическими эффектами ионизирующих излучений, в отличие от фотохимии, связанной с видимым и ультрафиолетовым электромагнитным излучением.

Радиометрия

Совокупность методов измерений активности (числа распадов в единицу времени) радионуклидов в радиоактивных источниках.

Радиогеохимия,

Раздел геохимии, изучающий закономерности распространения и миграции, а также изотопный состав радиоактивных элементов.

Ядерная физика.

Раздел физики, охватывающий изучение структуры и свойств атомных ядер и их превращений – процессов радиоактивного распада и ядерных реакций.

Ядерная индустрия

Отрасль промышленности, связанная с использованием ядерной энергии; совокупность технологий и технических средств, предназначенных для целесообразного использования внутренней энергии атомного ядра, выделяющейся при ядерных превращениях. Основные направления: реакторостроение, производство ядерного топлива и радиоактивных изотопов, источников излучения, а также ядерного оружия, разработка методов и средств защиты персонала от излучения.

Экология

наука о доме, наука об отношении организмов и образуемых ими сообществ между собой и окружающей средой. Объектами экологии могут быть популяции организмов, виды, сообщества, экосистемы и биосфера в целом. С середины 20 века в связи с усиливающимся воздействием человека на природу экология приобрела особое значение как научная основа рационального природопользования и охраны живых организмов. С 70-х годов 20 века складывается экология человека, или социальная экология, изучающая закономерности взаимодействия общества и окружающей среды, а также практические проблемы ее охраны, включая различные философские, социологические, экономические, географические и др. аспекты. В этом смысле говорят об «экологизации» современной науки.

Экотоксикология

наука, исследующая биологические последствия действия антропогенных веществ на живые организмы в природных условиях.

Химическая экология

занимается выявлением химических связей, организующих живые организмы в экосистемы. Объектами ее исследования (в отличие от экологической химии) являются природные (а не антропогенные) вещества, посредством которых осуществляется взаимодействие между организмами – экомоны и аллелохимикалии. К ним относятся сигнальные вещества (семиохимикалии), токсины и ингибиторы, дающие экологические преимущества как продуцирующим их организмам (аллеломоны), так и воспринимающим (кайромоны).

Экологическая химия

направление химии, всесторонне изучающее процессы превращения химикалиев в окружающей среде и долговременные последствия, связанные с антропогенными изменениями ее состава (Ф.Корте). Экохимия тесно связана с экотоксикологией. Включая необходимые элементы многих разделов химии, экологическая химия использует все многообразие применяемых методов исследования, но специфическими для нее можно считать «гибридные методы» и мониторинг – комплексные системы наблюдения, оценки и прогноза изменений состояния окружающей среды. Современная экологическая химия отличается от традиционной тем, что изучает химические и биотехнологические процессы, происходящие именно в природной среде. Такие реакции могут коренным образом отличаться от реакций в лабораторных пробирках и продукты этих реакций оказываются порой весьма экзотическими.

Химия окружающей среды

включает экологическую химию (изучение «антропогенно отягощенной» экосферы) и сведения о Земле как реакционном пространстве, ее энергетическом балансе и эволюции, о структуре, свойствах и составе атмосферы, гидросферы и литосферы. Термин окружающая среда понимается не просто как материальное окружение, а обозначает совокупность физических, химических, биологических и социальных факторов, способных оказывать воздействие на живые существа и деятельность человека.

Физическая химия окружающей среды

рассматривает кинетику и термодинамику химических реакций в природе, а также процессы реакционной диффузии в них.

Экологическая биохимия

исследует функциональные и причинные зависимости организмов и их окружения, биохимических механизмов адаптации к климатическим условиям и почве, механизмов детоксикации, опыления растений, гормональных взаимодействий между растениями и животными, между высшими растениями (аллелопатия), между высшими и низшими растениями. Объектами исследования экологической биохимии являются пищевые аттрактанты и дитерренты, феромоны и защитные вещества животных, фитоалексины и фитотоксины. При этом вещества-медиаторы изучаются как продукты внутриклеточного метаболизма.

Биохимическая экология

изучает взаимодействия организмов, опосредуемые химическими агентами, а также некоторые связанные с химическими загрязнениями аспекты воздействия человека на биосферу. Объекты биохимической экологии – химически взаимодействующие организмы и сообщества организмов, а вещества-медиаторы рассматриваются как составные компоненты экосистем.

Мониторинг

Комплексная система наблюдения за состоянием окружающей среды (атмосферы, гидросферы, почвенно-растительного покрова и др.) с целью ее контроля, прогноза и охраны. Различают глобальный, региональный и локальный уровни мониторинга. Наиболее важны в системе мониторинга контроль за химическим составом атмосферы, осадков, поверхностных и грунтовых вод, почвы, за концентрацией и основными путями распространения загрязнений. Проводится мониторинг сейсмических явлений, водных и минеральных ресурсов, численности и видового состава животных и растений и т.п. В службе мониторинга используют физические, химические и биологические методы исследования, авиационную и космическую технику и др. Сведения о состоянии различных природных объектов поступают от специализированных наземных и морских станций, из биосферных заповедников, с космических аппаратов. Космический мониторинг позволяет оперативно выявлять очаги и характер изменений окружающей среды, проследить интенсивность процессов и амплитуды экологических сдвигов, изучать взаимодействие техногенных систем.

Радиоэкология

раздел экологии, изучающий накопление радиоактивных веществ организмами и их миграцию в биосфере.

Экологическая радиохимия

изучает роль радионуклидов (и связанных с ними ионизирующих излучений) в эволюции среды обитания. В задачи экологической радиохимии входит исследование состояния и миграции радионуклидов в различных типах природных сред (гидросфера, почва, атмосфера), анализ экологических последствий, процессов радиоактивного распада и накопления, ионизирующего излучения и атомов отдачи радионуклидов, находящихся в компонентах экосистемы, снижение радиационно-экологического риска населения, связанного с радионуклидами (как природными, так и техногенными). Экологическая радиохимия использует традиционные радиохимические методы и представления для создания экологически благоприятных производств, эффективных систем предотвращения выброса радионуклидов в экосистему, методов управления процессами трансграничного переноса радионуклидов и методов защиты биологических объектов и человека от негативного влияния радионуклидов и связанных с ними эффектов. Экологическая радиохимия решает проблемы безопасности объектов ядерной индустрии и занимается развитием природоохранных технологий.

Радиотоксикология

изучает свойства радионуклидов и вызываемые ими патологические изменения в организме животных и человека с целью изыскания средств для ограничения их всасывания, ускорения выведения и лечения радиационных поражений.

Радиобиология-

наука о действии всех видов ионизирующих излучений на организмы и их сообщества. Радиобиология занимается изысканием различных средств защиты организма от излучений и путей его пострadiационного восстановления от повреждений, прогнозированием опасности для человечества повышения уровня радиации окружающей среды, изысканием новых путей использования ионизирующих излучений в медицине, сельском хозяйстве, пищевой и микробиологической промышленности.

Радиобиология - наука, изучающая действие ионизирующих излучений на растительные и животные организмы, а также на биосферу в целом. В природе все подвержено радиационному воздействию, и это определяет широкий диапазон объектов (от макромолекул, вирусов, простейших до человека).

Радиология медицинская

область медицины, изучающая применение ионизирующих излучений для распознавания и лечения болезней, влияние излучений на организм и проблемы противолучевой защиты.

Радиология медицинская - комплексная дисциплина, изучающая различные аспекты использования ионизирующих излучений (в последние годы и неионизирующих) в медицине для распознавания и лечения болезней, влияние излучений на организм и проблемы противолучевой защиты.

Радиология интервенционная - раздел медицинской радиологии, разрабатывающий научные основы и клиническое применение лечебных и диагностических манипуляций, осуществляемых под контролем лучевого исследования.

Ядерная медицина

составная часть медицинской радиологии, использующая радионуклиды и ионизирующие излучения для исследования функционального и морфологического состояния организма, а также для лечения заболеваний человека. Подразделяется на ядерную (радионуклидную и радиационную диагностику), радиотерапию (внешнее облучение или использование фармпрепаратов) и гамма-хирургию.

В настоящее время в медицинской практике используются разнообразные радиоактивные изотопы и источники ионизирующих излучений для диагностики наиболее распространенных в мире заболеваний сосудов, сердца, легких, желудочно-кишечного тракта, эндокринной системы, суставов, онкологических и паразитарных патологий. Используются рентгеновские аппараты различного назначения, мощные гамма-терапевтические установки, линейные ускорители и бетатроны.

Ядерная (радионуклидная и радиационная) медицина с идейной точки зрения поддерживается медицинской физикой и медицинской химией (и её разделом – медицинской радиохимией). Приведём определения некоторых понятий в этой сфере знаний, которые также изредка будут встречаться в данном курсе лекций.

Радиоиммунный анализ - метод количественного определения биологически активных веществ, (гормонов, ферментов, лекарственных препаратов и др.) в биологических жидкостях, основанный на конкурентном связывании искомым стабильных и аналогичных им радиоактивных веществ.

Рентгенодиагностика – распознавание болезней при помощи рентгеновских лучей.

Радиомодификация - искусственное ослабление или усиление реакций биологических объектов на действие ионизирующих излучений; способ управления радиочувствительностью с помощью изменения условий, в которых происходит облучение того или иного организма.

Радиомодифицирующие агенты - факторы, способные изменять (ослаблять или усиливать) радиочувствительность клеток, тканей и организма в целом.

Радионуклидная диагностика (синонимы: радиоизотопная диагностика, лучевая радионуклидная диагностика) - лучевое исследование, основанное на использовании соединений, меченных радионуклидами. В качестве таких соединений применяют разрешенные для введения человеку с диагностической и терапевтической целью радиофармпрепараты.

Радиосенсибилизаторы - средства, применяемые для усиления биологического действия ионизирующего излучения, (см. Радиомодифицирующие агенты).

Радиопротекторы - вещества, введение которых перед облучением в среду с биологическими объектами или в организм животных и человека снижает поражающее действие ионизирующего излучения (см. Радиомодифицирующие агенты).

Радиофармацевтические препараты - диагностические и лечебные средства неотъемлемой частью которых является радиоактивный нуклид. Радиофармпрепарат - это химическое вещество, имеющее радиоактивную метку и включающееся в естественный метаболизм при его введении в организм

Томография медицинская - метод использования рентгеновских лучей или ультразвуковых волн для получения снимков анатомических структур, расположенных внутри тела человека; при этом получается четкое изображение выбранного среза ткани, в то время как изображения всех других срезов стираются или затеняются. Получаемая в результате рентгенограмма называется томограммой.

Томография компьютерная - направление в диагностической рентгенологии, предназначенное для обследования мягких тканей тела. Например, с помощью компьютерной томографии можно выявить патологические изменения головного мозга (опухоль, абсцесс, гематома) непосредственно через кости черепа. Компьютерная томография состоит в регистрации срезов человеческого тела с помощью рентгеновского сканера (компьютерного томографа); эта запись затем объединяется с помощью компьютера для получения единого изображения в поперечном сечении. Данное исследование не представляет для пациента совершенно никакой опасности.

Томография одиночных фотонов, эмиссионная одиночных фотонов, эмиссионная компьютерная (SPECT)) - рентгенологическое исследование, позволяющее на ранней стадии выявить имеющееся у человека поражение головного мозга. Поврежденные в результате нарушения кровоснабжения вследствие травмы или инсульта клетки головного мозга выделяют глутамат, который стимулирует ряд биохимических реакций; эти реакции могут вызвать необратимое повреждение мозга. В методе эмиссионной компьютерной томографии одиночных фотонов больному вводится химический индикатор, который соединяется с глутаматом и может быть просканирован с помощью специального оборудования, предназначенного для проведения компьютерной томографии. Это позволяет определить место начального повреждения мозга и количество освободившегося глутамата. После этого глутамат может быть нейтрализован путем введения в организм больного соответствующих лекарственных веществ до того, как он причинит непоправимый вред мозговым клеткам.

Томография позитронная эмиссионная (PET) - метод исследования, применяющийся для оценки активности тканей головного мозга. В основе данного метода лежит определение степени эмиссии радиоактивных частиц из молекул радиоактивной 2-дсоксиглюкозы. Это вещество попадает в головной мозг так же, как и глюкоза, однако процесс его метаболизма функционирующими нейронами протекает значительно медленнее. В поврежденных тканях мозга метаболическая активность этого вещества снижается, причем эмиссия радиоактивного вещества из них полностью отсутствует или значительно уменьшается, если с помощью сканирования на томографическом оборудовании существует возможность определить выходящее излучение. Обследуемому пациенту вводится 2-деоксиглюкоза, которая обычно маркируется с помощью радиоактивного кислорода. Позитронная эмиссионная томография применяется для диагностики и лечения больных церебральным параличом, а также некоторыми сходными заболеваниями, связанными с поражением головного мозга.

Лекция 2. АТОМ, АТОМНОЕ ЯДРО, РАДИОАКТИВНОСТЬ

СТРОЕНИЕ АТОМА

АТОМНОЕ ЯДРО

2.1 Заряд атомного ядра

2.2 Масса атомного ядра

2.3 Форма и размеры ядра

2.4 Структура ядра

2.5 Спин и магнитный момент ядра

2.6 Энергия связи и устойчивость ядер

2.7 Четность.

2.8 Ядерные силы

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЯДЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ

ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ АТОМНОГО ЯДРА

4.1 Капельная модель строения ядра

4.2 Оболочечная модель ядра

ЯВЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ

1. СТРОЕНИЕ АТОМА

В настоящее время полагают, что мир состоит из фундаментальных частиц.

Гипотеза о том, что все вещества состоят из мельчайших элементарных частиц – атомистическая гипотеза – возникла еще в Древней Греции и развивалась Левкиппом, Демокритом и Эпикуром (5 – 3 вв. до н. э.). Философ Демокрит назвал частицы атомами, т.е. неделимыми частицами. Р.Бойль (17-ый век) положил атомистику в основу своих химических представлений и объяснил все химические изменения соединением и разъединением атомов. Важную роль атомистика играла в работах И.Ньютона. В результате быстрого развития химии (работы А.Лавуазье, Ж.Пруста, К.Бертолле и др.) была заложена основа количественных аспектов атомистического учения. Дж. Дальтон сформулировал закон кратных отношений (1803), ввел понятие атомного веса и дал оценки атомных весов некоторых элементов. Ж. Гей-Люссаком был установлен объемных отношений закон (1808), для объяснения которого А.Авогадро в 1811 ввел представление о молекуле, как состоящей из атомов наименьшей частице вещества, способной к самостоятельному существованию. Он же предположил, что в равных объемах любых газов при одних и тех же условиях заключается одинаковое число молекул (Закон Авогадро). Четкие определения понятий атома и молекулы были даны С.Каниццаро в 1858 и приняты в 1860 на съезде химиков в Карлсруэ.

Атомизм или атомное учение – учение о прерывистом, дискретном строении материи.

Молекула – наименьшая частица вещества, которая способна существовать самостоятельно и не может дробиться дальше без потери основных химических свойств данного вещества.

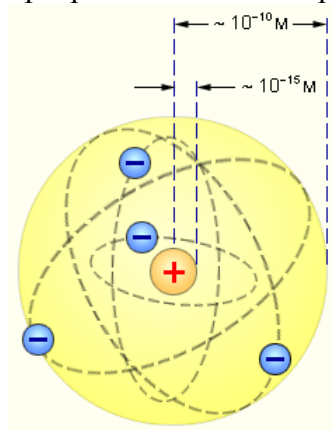
Атом – мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства.

Атом (от греч. atomos – неделимый), мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства. Атом имеет размер порядка 10^{-8} см. Массу атома обычно выражают в атомных единицах. Атомная единица массы (а.е.м.) – единица массы, применяемая для выражения масс микрочастиц. За 1 а.е.м. принята $1/12$ часть массы атома углерода с массовым числом 12 (т.н. углеродная шкала). $1 \text{ а.е.м.} = 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. За атомную массу элемента, состоящего из смеси изотопов, принимают среднее значение атомной массы изотопов с учетом их процентного содержания. Атомная масса меньше суммы масс составляющих атом частиц (протонов, нейтронов, электронов) на величину, обусловленную энергией их взаимодействия (Дефект массы).

Согласно простейшей модели (Э.Резерфорд, 1911), атом представляет собой центральное положительно заряженное ядро очень малых размеров ($\sim 10^{-12}$ см) с распределенными вокруг него на больших расстояниях ($\sim 10^{-8}$) электронами.

Электрон – стабильная отрицательно заряженная частица со спином $1/2$, массой около $9 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ и магнитным моментом равным магнетону Бора; относится к лептонам и участвует в электромагнитном, слабом и гравитационном взаимодействиях.

Так как масса электрона очень мала, то вся масса атома практически сосредоточена в ядре. Ядерная модель прекрасно объясняет результаты опытов по изучению рассеяния α -частиц, но у нее есть существенный



недостаток – она не обеспечивает свойство стабильности. Дело в том, что в соответствии с законами электродинамики всякий ускоренно движущийся заряд, в том числе и электрон, равномерно движущийся вокруг ядра по окружности, должен растрчивать свою энергию на излучение. В результате энергия системы будет уменьшаться, а электроны постепенно приближаться к ядру, пока не упадут на него. При этом частота обращения электронов вокруг ядра будет изменяться, а, следовательно, должна меняться и частота испускаемого атомом излучения. Простейшая ядерная модель атома противоречит двум экспериментальным результатам: устойчивости атомов и дискретному характеру атомных спектров.

Рис. 1. Модель атома Резерфорда

В приведенной выше модели существует одна трудность – неясно, почему на стационарной орбите электрон не теряет энергию. Для ее преодоления пришлось отказаться от классических представлений и перейти на рельсы квантовой механики.

Замечание. Квантовая механика, как целое, была создана в 1924 – 26 трудами Л. Де-Бройля, Э.Шредингера, В.Гейзенберга и П.Дирака. Важнейшую роль в её исторической подготовке и последующей разработке сыграли исследования М.Планка, А.Эйнштейна, Н.Бора, М.Борна и др.

Согласно квантовой механике, при рассмотрении движения электронов и других микрочастиц нельзя говорить об их траектории, так как нельзя одновременно точно знать положение и скорость частицы.

Квантовая механика впервые позволила описать структуру атомов и понять их спектры, установить природу химической связи, объяснить периодическую систему элементов и т.д. Так как свойства макроскопических тел определяются движением и взаимодействием образующих их частиц, законы квантовой механики лежат в основе понимания большинства макроскопических явлений. Так, квантовая

механика позволила понять многие свойства твёрдых тел, объяснить явления сверхпроводимости, ферромагнетизма, сверхтекучести и многие другие; квантомеханические законы лежат в основе ядерной энергетики, квантовой электроники и т.д.

В отличие от классической теории, все частицы выступают в квантовой механике как носители и корпускулярных, и волновых свойств, которые не исключают, а добавляют друг друга.

Волны де Бройля – проявление универсального корпускулярно-волнового дуализма материи: любой частице с энергией E и импульсом p соответствует волна, названная волной де Бройля, с длиной $\lambda = h/p$ и частотой $\nu = E/h$, где h – постоянная Планка (1924). Волны де Бройля интерпретируются как волны вероятности: их существование подтверждается, например, дифракцией частиц.

Соотношения, связывающие волновые и корпускулярные свойства частицы

$$E = \hbar\omega, \quad \bar{p} = \hbar\bar{k}, \quad (1)$$

где \bar{p} – импульс частицы, а \bar{k} – волновой вектор, получили название уравнений де Бройля.

Волновая природа электронов, протонов и других частиц была подтверждена опытами по **дифракции** частиц. Подтвержденная экспериментально гипотеза де Бройля о **корпускулярно-волновом дуализме** коренным образом изменила представления о свойствах микрообъектов, потребовала нового подхода к описанию состоянию физических систем и их изменений со временем.

Корпускулярно-волновой дуализм заключается в том, что любые микрочастицы материи (фотоны, электроны, протоны, атомы и др.) обладают свойствами и частиц (корпускул) и волн. Количественное выражение корпускулярно-волнового дуализма – соотношения де Бройля.

Состояние квантовой системы описывается волновой функцией, квадрат модуля которой определяет величину данного состояния и, следовательно, вероятности для значений физических величин, его характеризующих.

Волновая функция (амплитуда вероятности, вектор состояния) – в квантовой механике основная величина, описывающая состояние системы и позволяющая находить вероятности и средние значения характеризующих её физических величин. Квадрат амплитуды вероятностной функции равен вероятности данного состояния, поэтому волновая функция называется также амплитудой вероятности.

Необходимость вероятностного подхода к описанию микрообъектов является важнейшей особенностью квантовой теории. В квантовой механике для характеристики состояний объектов в микромире вводится понятие **волновой функции Ψ** (пси-функции). Квадрат модуля волновой функции $|\Psi|^2$ пропорционален вероятности нахождения микрочастицы в единичном объеме пространства. Конкретный вид волновой функции определяется внешними условиями, в которых находится микрочастица. Математический аппарат квантовой механики позволяет находить волновую функцию частицы, находящейся в заданных силовых полях. Безграничная монохроматическая волна де Бройля есть волновая функция свободной частицы, на которую не действуют никакие силовые поля.

Всем микрообъектам присущи и волновые, и корпускулярные свойства, однако, они не являются ни волной, ни частицей в классическом понимании. Разные свойства микрообъектов не проявляются одновременно, они дополняют друг друга, только их совокупность характеризует микрообъект полностью. В этом заключается сформулированный знаменитым датским физиком **Н.Бором принцип дополнительности**. Можно условно сказать, что микрообъекты распространяются как волны, а обмениваются энергией как частицы.

Дополнительности принцип – сформулированный Н. Бором принцип, согласно которому при экспериментальном исследовании микрообъекта могут быть получены точные данные либо об энергиях и импульсах, либо о поведении в пространстве и времени. Эти два взаимоисключающие картины – энергетически-импульсная и пространственно-временная, получаемые при взаимодействии микрообъекта с соответствующими измерительными приборами, «дополняют» друг друга.

Из квантовой механики вытекает, что не все физические величины могут одновременно иметь точные значения (принцип неопределённости).

Неопределённости принцип – фундаментальное положение квантовой теории, утверждающее, что характеризующие систему так называемые дополнительные физические величины (например, координата и импульс) не могут одновременно принимать точные значения. Отражает двойственную корпускулярно-волновую природу частиц материи (электронов, протонов и т.д.).

Неточности при одновременном определении дополнительных величин связаны с соотношением неопределённостей, которое для неточностей Δx и Δp_x в определении координаты x и проекции на неё импульса p имеет вид:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar, \quad (2)$$

где \hbar – постоянная Планка.

Соотношение неопределённостей для энергии E и времени t :

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar \quad (3)$$

Планка постоянная (квант действия) – основная постоянная квантовой теории. Названа по имени М.Планка. Планка постоянная $h=6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж*с. Часто применяется величина $\hbar=h/2\pi=1,0546 \cdot 10^{-34}$ Дж*с, также называемая постоянной Планка.

Величины Δx и Δp_x нужно понимать в том смысле, что микрочастицы в принципе не имеют одновременно точного значения координаты и соответствующей проекции импульса. Соотношение неопределенностей не связано с несовершенством применяемых приборов для одновременного измерения координаты и импульса микрочастицы. Оно является проявлением двойственной корпускулярно-волновой природы материальных микрообъектов. Соотношение неопределенностей позволяет оценить, в какой мере можно применять к микрочастицам понятия классической механики. Оно показывает, в частности, что к микрообъектам неприменимо классическое понятие траектории, так как движение по траектории характеризуется в любой момент времени определенными значениями координат и скорости.

Волновая функция подчиняется принципу суперпозиции, что и объясняет, в частности, дифракцию частиц.

Суперпозиции принцип – относится к волновым функциям: если физическая система может находиться в состояниях, описываемых двумя (или несколькими) волновыми функциями, то она может также находиться в состоянии, описываемом любой линейной комбинацией этих функций (принцип суперпозиции состояний).

Отличительная черта квантовой теории – дискретность возможных значений для ряда физических величин: энергии электронов в атомах, момента количества движения и его проекции на произвольное направление и т.д.; в классической теории все эти величины могут изменяться лишь непрерывно.

Планка закон излучения – устанавливает распределение энергии в спектре абсолютно чёрного тела (равновесного теплового излучения). Выведен М.Планком в 1900.

Орбита с самым малым радиусом соответствует наименьшему значению энергии и называется К - орбитой, за ней следует L- орбита, М – орбита и т.д. При движении электронов по этим орбитам атом находится в устойчивом состоянии. Испускание или поглощение атомом излучения происходит только при переходе электрона с одной орбиты на другую, причем излучаемая частота ν однозначно связана с разностью энергий, участвующих в переходе состояний, $\Delta E=h\nu$, где $h=2\pi \hbar$.

Бора постулаты – основные допущения в квантовой теории атома Н.Бора: 1) существование ряда стационарных состояний атома, соответствующих определённым значениям его внутренней энергии E ; 2) условие частот ν излучения при переходе атома из одного стационарного состояния (E_1) в другое (E_2): $\nu=(E_1-E_2)/h$, h – постоянная Планка. Позднее установлено, что постулаты Бора – следствия квантовой механики.

Первый постулат Бора (постулат стационарных состояний) гласит: атомная система может находиться только в особых стационарных или квантовых состояниях, каждому из которых соответствует определенная энергия E_n . В стационарных состояниях атом не излучает.

Согласно первому постулату Бора, атом характеризуется системой энергетических уровней, каждый из которых соответствует определенному стационарному состоянию: электрон может вращаться вокруг ядра неопределенно долго, не излучая энергию, если на его орбите укладывается целое число длин волн де Бройля.

Таким образом устойчивые орбиты в атоме это орбиты, радиусы которых r_n определяются соотношением

$$m_e v r_n = n \hbar \quad (4)$$

где m_e –масса электрона, v - скорость электрона, r – радиус орбиты, n – целое число.

Каждая орбита расположена на вполне определенном расстоянии

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{Z m_e e^2} \quad (5)$$

от ядра (Z – заряд ядра, e – заряд электрона) и характеризует энергетическое состояние

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (6)$$

Орбита с самым малым радиусом соответствует наименьшему значению энергии и называется К - орбитой, за ней следует L- орбита, М – орбита и т.д. При движении электронов по этим орбитам атом находится в устойчивом состоянии.

Второй постулат Бора (правило частот) формулируется следующим образом: при переходе атома из одного стационарного состояния с энергией E_n в другое стационарное состояние с энергией E_m излучается или поглощается квант, энергия которого равна разности энергий стационарных состояний:

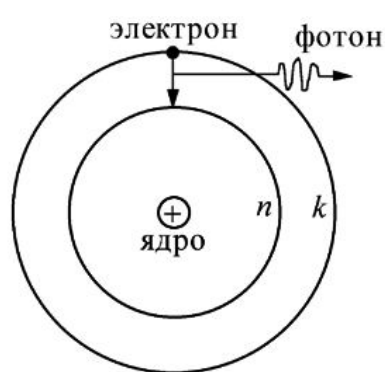
$$h\nu_{nm}=E_n-E_m=\Delta E \quad (7)$$

Здесь $h=2\pi \hbar$.

Отсюда можно выразить частоту излучения.

Второй постулат Бора также противоречит электродинамике Максвелла, так как частота излучения определяется только изменением энергии атома и никак не зависит от характера движения электрона.

Вычисления на основе этой модели позволили рассчитать спектральные закономерности и постоянную Ридберга. Модель Бора объясняет спектры водорода и водородоподобных атомов, но не годится для атомов с числом электронов больших 2. В более продвинутом варианте рассматриваемой здесь модели учтено движение ядра вокруг общего центра тяжести; круговые орбиты заменены эллиптическими с определенными положениями их плоскости. Все это привело к лучшему пониманию оптических спектров, и, в частности, позволило объяснить простой эффект Зеемана.



Зеемана эффект – расщепление уровней энергии, а, следовательно, спектральных линий атома и других атомных систем в магнитном поле. Во внешнем магнитном поле атомная система, обладающая магнитным моментом μ , приобретает дополнительную энергию, зависящую от проекции μ на направление магнитного поля. Это приводит к расщеплению уровней энергии системы. Открыт в 1896 П.Зееманом.

Рис. 2. Схема атома Бора (Излучение или поглощение кванта излучения происходит при переходе атома из одного стационарного состояния в другое).

Модель Бора не позволяет дать физическую интерпретацию правилу квантования. Это было сделано десятилетием позже де Бройлем на основе представлений о волновых свойствах частиц. Де Бройль предложил, что каждая орбита в атоме водорода соответствует волне, распространяющейся по окружности около ядра атома. Стационарная орбита возникает в том случае, когда волна непрерывно повторяет себя после каждого оборота вокруг ядра. Другими словами, стационарная орбита соответствует круговой стоячей волне де Бройля на длине орбиты. Это явление очень похоже на стационарную картину стоячих волн в струне с закрепленными концами. В стационарном квантовом состоянии атома водорода на длине орбиты должно укладываться по идее де Бройля целое число длин волн λ , т.е.

$$n\lambda_n = 2\pi r_n. \quad (8)$$

В результате, боровское правило квантования оказалось связанным с волновыми свойствами электронов.

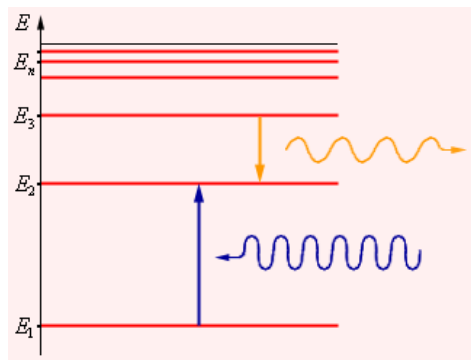


Рис. 3. Энергетические уровни атома.

Успехи теории Бора в объяснении спектральных закономерностей в изучении атома водорода были поразительны. Стало ясно, что атомы – это квантовые системы. Энергетические уровни стационарных состояний

атомов дискретны. Почти одновременно с созданием теории Бора было получено прямое экспериментальное доказательство существования стационарных состояний атома и квантования энергии. Дискретность энергетических состояний атома была продемонстрирована в опыте [Д.Франка](#) и [Г.Герца](#) (1913), в котором исследовалось столкновение электронов с атомами ртути.

Франка-Герца опыт – эксперимент, доказывающий, что внутренняя энергия атома может принимать лишь дискретные значения.

Согласно квантовой механики положение электрона в атоме в данный момент времени определяется не точно, а с некоторой вероятностью, величина которой задается волновой функцией, являющейся решением волнового уравнения.

Как уже упоминалось, вероятность обнаружения электрона в том или ином месте, описываемая квадратом модуля волновой функции $|\Psi|^2$. Волновая функция Ψ является решением основного уравнения квантовой механики – **уравнения Шредингера**.

Шредингера уравнение – основное динамическое уравнение нерелятивистской квантовой механики; позволяет определить возможные состояния системы, а также изменение состояния во времени. Сформулировано Э.Шредингером в 1926.

Общее временное уравнение Шредингера, позволяющее определить в любой момент времени волновую функцию Ψ для частицы массы m_0 , движущейся в силовом поле $\vec{F} = -gradU$, описываемом скалярной потенциальной функцией $U(x,y,z,t)$, имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \Psi + U\Psi \quad (9)$$

Здесь $i = \sqrt{-1}$ - мнимая единица, Δ - дифференциальный оператор Лапласа, который в декартовой системе координат имеет вид

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (10)$$

В общем случае в задачах квантовой механики дифференциальное уравнение в частных производных (18) должно решаться с учетом определенных начальных и граничных условий на волновую функцию.

Элементарные частицы характеризуются массой, зарядом, величиной собственного момента количества движения (спина) и величиной магнитного момента. Существование собственного механического и магнитного моментов у электрона позволяет представить его условно в виде заряженного волчка, вращающегося вокруг собственной оси. При этом в отличие от классического волчка, который может иметь любое значение механического момента, спин электрона имеет только одно вполне определенное значение, равное $\hbar/2$. Соответственно магнитный момент электрона также имеет только одно вполне определенное значение $M_B = \frac{e}{m_e c} * \frac{\hbar}{2} = 9,27 * 10^{-21}$ эрг/Гс, которое получило название магнетона Бора. Знак магнитного

момента электрона отрицателен, т.е. его направление противоположно направлению спина. Понятие спина электрона позволило объяснить тонкую структуру атомного излучения.

Атомы могут присоединять или отдавать электроны, становясь положительно или отрицательно заряженными ионами. Химические свойства атомов определяются в основном числом электронов во внешней оболочке: соединяясь химически, атомы образуют молекулы.

Важная характеристика атома — его внутренняя энергия, которая может принимать лишь определенные (дискретные) значения, соответствующие устойчивым состоянием атома, и изменяется только скачкообразно путем квантового перехода.

Замечание. Если говорить точнее, то волновые свойства электрона, не позволяют ему иметь одну строго определенную энергию: энергия орбитального электрона всегда «размыта» в некотором диапазоне, так что энергетический уровень имеет конкретную ширину, всегда отличную от нуля. Важно, что ширина энергетического уровня зависит от типа химического соединения, в которое входит атом. Следует также помнить, что волновая функция любого электрона атома проходит через ядро. Поэтому атомные свойства сказываются на ядерных, а ядерные — на атомных.

Поглощая определенную порцию энергии, атом переходит в возбужденное состояние (на более высокий уровень энергии). Из возбужденного состояния атом, испуская фотон, может перейти в состояние с меньшей энергией (на более низкий уровень энергии). Уровень соответствующий минимальной энергии атома называется основным, остальные — возбужденными. Квантовые переходы обуславливают атомные спектры поглощения и испускания, индивидуальные для атомов всех химических элементов. Введение квантовых чисел для атомных электронов позволило адекватно интерпретировать обычную и тонкую структуру оптических спектров. Объяснение **сверхтонкой** структуры оптического спектра можно получить только с учетом свойств атомного ядра (см. ниже).

Атомные спектры — оптические спектры свободных или слабо связанных атомов (одноатомных газов, паров), возникающие при излучательных квантовых переходах. Атомные спектры — линейчатые, состоят из отдельных спектральных линий, которые характеризуются определенной длиной волны и для простых атомов группируются в спектральные серии. Содержат информацию о строении атомов.

Квантовые числа — целые или дробные числа, определяющие возможные дискретные значения физических величин, характеризующих квантовые системы (атомное ядро, атом, молекулу и др.) и отдельные элементарные частицы.

Замечание. Не следует полагать, что атомы испускают исключительно оптические спектры. При переходах электронов с внешних электронных оболочек атома на внутренние возникает рентгеновское излучение (линейчатый спектр, диапазон длин волн $10^{-3} - 10^2$ нм). Линейчатый характер подобных спектров отличает их от рентгеновских лучей, возникающих при торможении быстрых электронов в веществе (непрерывный спектр).

Каждый электрон в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами: главным квантовым числом n , принимающим значения $n=1, 2, 3, 4, \dots$, азимутальным $l=0, 1, 2, \dots, n-1$, магнитным m_l , принимающим значения $(2l+1)$ значений, и спиновым m_s , принимающим значения $+1/2$ и $-1/2$. Состояния с $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ принято обозначать буквами s, p, d, f, g, \dots и соответственно называть $s-, p-, d-, f-, g-\dots$ состояниями. Электроны с данным n образуют электронный слой, который состоит из n оболочек с $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$ и в соответствии с принципом Паули содержит $2n^2$ электронов. Отсюда получаем следующее распределение электронов по слоям и оболочкам

Табл.1. Распределение электронов по слоям и оболочкам

n	1	2		3			4			
<i>l</i>	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
Обозначение слоёв и оболочек	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
Число электронов в слое	2	2+6=8		2+6+10=18			2+6+10+14=32			

Видно, что максимально возможное число электронов в первом слое ($n=1$) равно 2 (1s-состояния); во втором слое — 8 (2s- и 2p-состояния); в третьем и четвёртом слоях — соответственно 18 и 32 электрона. Тем самым устанавливается связь между слоистым расположением электронов в атоме и периодической системой: периоды таблицы содержат 2, 8, 18 и 32 элемента. Интересно, что встречаются два раза периоды их 8 и 18 элементов. Это объясняется тем, что электроны в атомах располагаются в тех состояниях (из числа

возможных), которые соответствуют наименьшей энергии. Энергия электрона на орбите тем выше, чем больше n , а при данном n тем выше, чем больше l . Поэтому последовательность энергетических уровней отдельных состояний электрона не всегда совпадает с последовательностью главных квантовых чисел n .

Главное квантовое число n определяет квантование энергии атома. Для квантования момента импульса вводится так называемое **орбитальное квантовое число** l . Проекция момента импульса на любое выделенное в пространстве направление (например, направление вектора \vec{B} магнитного поля) также принимает дискретный ряд значений. Для квантования проекции момента импульса вводится **магнитное квантовое число** m . Квантовые числа n , l , m связаны определенными правилами квантования. Например, орбитальное квантовое число l может принимать целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Магнитное квантовое число m может принимать любые целочисленные значения в интервале $\pm l$. Таким образом, каждому значению главного квантового числа n , определяющему энергетическое состояние атома, соответствует целый ряд комбинаций квантовых чисел l и m . Каждой такой комбинации соответствует определенное распределение вероятности $|\Psi|^2$ обнаружения электрона в различных точках пространства («электронное облако»).

Состояния, в которых орбитальное квантовое число $l=0$, описываются сферически симметричными распределениями вероятности. Они называются s -состояниями ($1s$, $2s$, ..., ns , ...). При значениях $l>0$ сферическая симметрия электронного облака нарушается. Состояния с $l=1$ называются p -состояниями, с $l=2$ – D -состояниями и т.д. Электрон в состоянии $1s$ (основное состояние атома водорода) может быть обнаружен на различных расстояниях от ядра. С наибольшей вероятностью его можно обнаружить на расстоянии, равном радиусу r_1 первой боровской орбиты. Вероятность обнаружения электрона в состоянии $2s$ максимальна на расстоянии $r=4r_1$ от ядра. В обоих случаях атом водорода можно представить в виде сферически симметричного электронного облака, в центре которого находится ядро.

В рамках квантовой механики, образ атома водорода представляется в виде облака плотности вероятности нахождения электрона в заданной точке пространства. Некоторые квантовые состояния атома водорода, описываемых волновыми функциями (решениями уравнения Шредингера) представлены на **Рис. 4**.

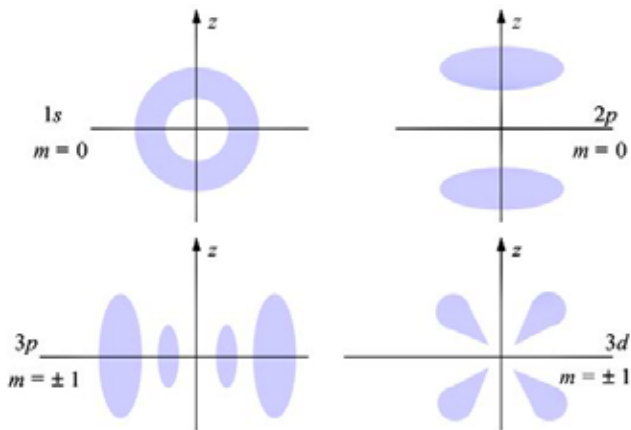


Рис. 4. Радиальная электронная плотность вероятности в виде «облака», густота которого в разных точках пространства пропорциональна этой плотности вероятности.

2. АТОМНОЕ ЯДРО

Атомное ядро – положительно заряженная центральная часть атома, в которой сосредоточена практически вся масса атома. Ядро атома состоит из нуклонов. Под нуклоном понимается ядерная частица, которая может существовать в двух состояниях – протона или нейтрона. Термином нуклон, называют элементарные частицы ядра атома (протон p или нейтрон n); его ввели, когда выяснили, что ядерные силы у протонов и нейтронов одинаковы (без учета электромагнитных сил). Так как ядерные силы намного превышают электромагнитные, то замена протона на нейтрон внутри ядра практически не влияет на его общую энергию. Эта энергетическая симметрия протонов и нейтронов наглядно проявляется в подобии ядерных спектров так называемых "зеркальных" ядер, т.е. ядер, которые получаются путем замены нейтрона на протон и обратно.

Замечание. Различие между протоном и нейтроном можно провести только, если они находятся в свободном состоянии (например, нейтрон – нестабилен и подвергается распаду, как типичный радионуклид, тогда как протон – стабилен). Провести различие между ними в ядре невозможно (оба стабильны). Поэтому ядро состоит из частиц одного вида - нуклонов. Однако, часто (например, когда говорят о заряде ядра) удобнее считать ядро состоящим из нейтронов и протонов (в том смысле, что столько-то нейтронов и столько-то протонов пошло на синтез конкретного ядра, и именно столько их получится, если ядро развалить; но вовсе не в том смысле, что они существуют в ядре, как самостоятельные сущности).

Электрон – стабильная отрицательно заряженная частица со спином $\frac{1}{2}$, массой около $9 \cdot 10^{-28}$ г и магнитным моментом равным магнетону Бора; относится к лептонам и участвует в электромагнитном, слабом и гравитационном взаимодействиях.

Нуклон (от лат. *nucleous* – ядро) – общее название протона и нейтрона, являющихся составными частями атомных ядер.

Протон (от греч. *protos* – первый) – стабильная элементарная частица с зарядом $+e$, со спином $\frac{1}{2}$, магнитным моментом $\mu = 2,79\mu_B$ и массой $1838,5$ электронных масс (10^{-24} г), относящаяся к группе барионов (класс андронов). Положительный заряд протона точно равен элементарному заряду $e = 1,6021773 \cdot 10^{-19}$ Кл, масса протона равна $m_p = 1,6726231 \cdot 10^{-27}$ кг $= 1,00726470$ а.е.м. $= 938,27231$ МэВ. Масса легкого изотопа атома водорода (протия). $m_{am}(^1H) = 1,00814$ а.е.м. $= 938,7$ МэВ $= 1837m_e$, $m_p = 1,00759$ а.е.м. $= 938,7$ МэВ $= 1839m_e$

Нейтрон (от лат. *neuter* - ни тот ни другой), электрически нейтральная элементарная частица (нулевой заряд) со спином $\frac{1}{2}$, магнитным моментом $\mu = -1,91\mu_B$ и массой, превышающей массу протона на $2,5$ электронных масс; относится к барионам $M_n = 1,008986$ а.е.м. $= 939,5$ МэВ $= 1838,5 m_e$. Из $m_n > m_p + m_e$. В свободном состоянии нейтрон нестабилен: он распадается с периодом полураспада $11,7$ мин образуя протон и испуская электрон и антинейтрино (β^- - распад). Вместе с протонами нейтроны образуют атомные ядра; в ядрах нейтрон стабилен.

Для объяснения отличия экспериментальных значения магнитных моментов протона и нейтрона от теоретических ($\mu_p = 1\mu_B$, $\mu_n = 1\mu_B$) нуклонам должна быть приписана определенная структура.

Атомное ядро с зарядом Z и массовым числом A состоит из A нуклонов: Z – протонов и $A-Z$ нейтронов, связанных между собой ядерными силами. В ядре нет электронов.

2.1 Заряд атомного ядра

Заряд атомного ядра Z определяется количеством протонов в ядре (и, следовательно, количеством электронов в атомных оболочках), которое совпадает с порядковым номером элемента в Периодической таблице. Заряд определяет химические свойства всех изотопов данного элемента. Заряд может быть измерен по закону Мозли, устанавливающую простую связь между частотой характеристического рентгеновского излучения ν и зарядом Z :

$$\sqrt{\nu} = AZ - B \quad (11)$$

где для данной серии излучения постоянные A и B не зависят от элемента.

Заряд ядра можно измерить в опытах по рассеянию α -частиц на фольгах.

2.2 Масса атомного ядра

Атом можно рассматривать как шар, состоящий из расположенного в центре чрезвычайно малого ядра и электронной оболочки, подразделенной на слои. Для нейтрального атома число находящихся в атомном ядре протонов, которые являются носителями положительных зарядов, определяет заряд ядра или порядковый номер и равно числу электронов в оболочке. Атом имеет размер порядка 10^{-8} см.

Масса ядра M измеряется в атомных единицах массы. Атомная единица массы (а.е.м.) – единица массы, применяемая для выражения масс микрочастиц. За одну атомную единицу массы (а.е.м.) принимается $1/12$ части массы нейтрального атома изотопа ^{12}C . Значение атомной единицы массы легко выразить в граммах. Для этого надо взять обратную величину от числа Авогадро (N_A):

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{1}{12} * \frac{12}{N_A} = \frac{1}{6,025 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-24} \quad z = 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

А.е.м. выражается через энергетические единицы:

$$1 \text{ а.е.м.} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ эрг} = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ Дж} = 931,49 \text{ МэВ}$$

Таким образом, одной атомной единице массы соответствует энергия 931 МэВ, а одной массе электрона – 0,511 МэВ.

Масса ядра всегда меньше суммы масс составляющих его нуклонов.

Масса ядра равна разности между массой атома и суммой Z электронов атомной оболочки (с точностью до энергии связи этих электронов). Масса атома измеряется масс-спектрометром. Масса любого атома (и ядра), если ее выразить в атомных единицах массы, оказывается близкой к некоторому целому числу A . Это число называется массовым числом. Оно определяет количество нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре. Так как заряд ядра Z численно равен количеству протонов ядре, то число $N=A-Z$ определяет количество содержащихся в ядре нейтронов. Ядра с одинаковым массовым числом A называются **изобарами**, с одинаковым зарядом Z – **изотопами**, а с одинаковым числом $N=A-Z$ – **изотонами**. Конкретное ядро (атом) с данными A и Z иногда называют нуклидом.

Изотопы - нуклиды с одинаковыми Z , но различными A и N

Изобары - нуклиды с одинаковыми A , но различными Z и N

Изотоны - нуклиды с одинаковыми N , но различными Z и A

За атомную массу элемента, состоящего из смеси изотопов, принимают среднее значение атомной массы изотопов с учетом их процентного содержания. Атомная масса меньше суммы масс составляющих атом частиц (протонов, нейтронов, электронов) на величину, обусловленную энергией их взаимодействия (Дефект массы).

В ядерных процессах обычного вида (без участия античастиц) число нуклонов сохраняется. Оно равно сумме массовых чисел взаимодействующих (или образующихся) ядер.

2.3 Форма и размеры ядра

Впервые размеры ядра правильно оценил Э.Резерфорд, который в 1911 изучал рассеяние α -частиц при прохождении через тонкую золотую фольгу. Дифференциальное сечение упругого рассеяния нерелятивистской заряженной частицы в кулоновском поле ядра-мишени описывается формулой Резерфорда

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_\alpha} \right]^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (12)$$

где Z_1 и Z_2 - заряды налетающей частицы и ядра-мишени, e - элементарный заряд, E_α - кинетическая энергия налетающей частицы, θ - угол рассеяния.

Его первые эксперименты показали, что размеры заряженной части ядра – порядка 10^{-14} м. Более поздние и более точные эксперименты позволили установить, что радиус ядра приблизительно пропорционален $A^{1/3}$ и, следовательно, плотность ядерного вещества почти постоянна. (Она колоссальна: 100000 т/мм^3 .)

Ядро имеет приблизительно сферическую форму. Если атом имеет размер порядка 10^{-8} см, то ядро – порядка 10^{-12} см.

Размеры ядер определяют рассеянием α -частиц, быстрых нейтронов или быстрых электронов на ядрах, по энергетическому спектру α -частиц и др. Объем ядра намного меньше объема атома. Например, радиус атома водорода составляет 0,046 нм, а радиус ядра атома водорода (протон p) - $6,5 \cdot 10^{-7}$ нм. Несмотря на такие маленькие размеры ядра, в нем сосредоточена основная масса атома. Радиус ядра конкретного элемента равен

$$R = (1,2 \div 1,3) \cdot 10^{-13} A^{1/3} \text{ см} = 1,21 A^{1/3} \text{ ферми} \quad (13)$$

(A – атомный вес, 1 ферми = 10^{-13} см).

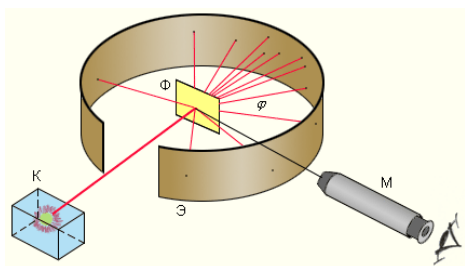


Рис.5. Схема опыта Резерфорда по рассеянию α -частиц. К – свинцовый контейнер с радиоактивным веществом, Э – экран, покрытый сернистым цинком, Ф – золотая фольга, М – микроскоп.

Радиус ядерного взаимодействия несколько больше, $R_{вз} = 1,4 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$ см. Это значение соответствует радиусу действия ядерных сил; оно характеризует расстояние от центра ядра, на котором внешний нейтральный нуклон начинает впервые «ощущать» его воздействие. Такая величина радиуса ядра сравнима с расстоянием от центра ядер, на котором происходит рассеяние альфа-частиц и протонов.

Тяжелые ядра отклоняются от сферической формы. Они вытягиваются вдоль направления спина. Мерой несферичности ядра является величина электрического квадрупольного момента Q .

Квадрупольный момент ядра, величина, характеризующая отклонение распределения электрического заряда в атомном ядре от сферически симметричного.

Внутренний электрический квадрупольный момент ядра Q_0 измеряется в системе координат ядра. Величина внешнего электрического квадрупольного момента ядер Q измеряется в лабораторной системе координат. Для аксиально симметричного относительно оси z ядра электрическим квадрупольным моментом ядра называется величина, определяемая соотношением

$$Q_0 = \frac{1}{e} \int (3z^2 - r^2) \rho(\vec{r}) dv \quad (14)$$

где $\rho(r)$ - плотность заряда в точке r внутри ядра.

Q_0 характеризует отличие распределения заряда ядра от сферически симметричного. Для сферически симметричного ядра $Q_0=0$. При $Q_0<0$, ядро является сплюснутым вдоль оси z эллипсоидом, при $Q_0>0$ ядро - вытянутый вдоль оси z эллипсоид

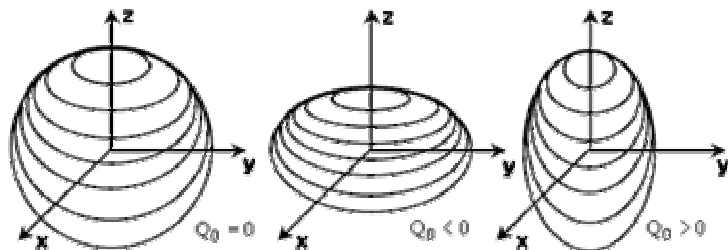
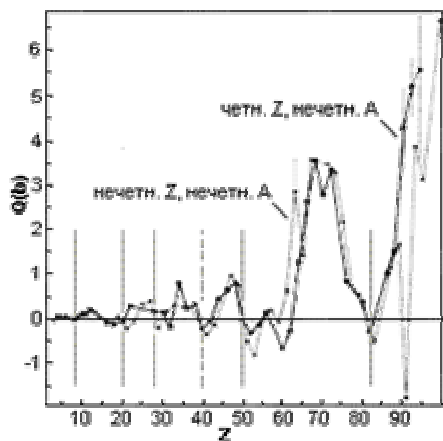


Рис. 6. Формы ядер и их электрические квадрупольные моменты

Внешний электрический квадрупольный момент Q связан с внутренним электрическим квадрупольным моментом Q_0 соотношением

$$Q = \frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+3)} Q_0, \quad (15)$$

где J - спин ядра.



Величина квадрупольного момента измеряется в **барнах** ($1 \text{ б} = 10^{-24} \text{ см}^2$). Ниже представлена зависимость квадрупольных моментов ядер от числа протонов в ядре. Для магических чисел квадрупольные моменты близки к нулю.

Рис. 7. Зависимость электрических квадрупольных моментов ядер от числа протонов в ядре.

2.4 Структура ядра

Важным фактором является характер распределения нуклонов по объёму (радиусу) ядра.

Для детального исследования внутренней структуры ядер используют эффект рассеяния атомными ядрами электронов с энергией $>100 \text{ МэВ}$.

Распределение ядерной материи является распределение Ферми (**Рис. 8**).

$$\rho(r) = \frac{\rho_0}{1 + \exp\left[\frac{r-R}{a}\right]} \quad (16)$$

где ρ_0 - плотность ядерной материи в центре ядра, R - радиус ядра - расстояние, на котором плотность ядерной материи спадает в два раза, a - параметр диффузности.

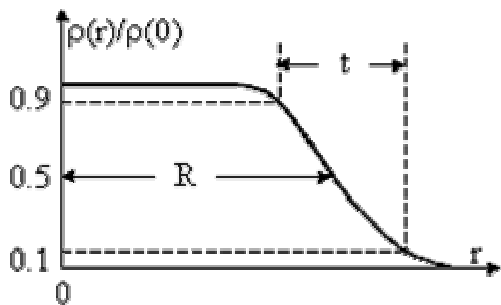
Рис.8. Распределение Ферми

Для ядер, расположенных вблизи долины стабильности (см. ниже), были установлены следующие закономерности.

Пространственное распределение протонов и нейтронов для ядер

вблизи долины стабильности практически совпадают.

Плотность ядерной материи в центре ядра ρ_0 приблизительно одинакова у всех ядер и составляет $\sim 0.17 \text{ нукл./Фм}^3$ (**Рис. 9**). Толщина поверхностного слоя t (спад плотности от $0.9\rho_0$ до $0.1\rho_0$) у всех ядер примерно одинакова $t=4.4a=2.4\text{Фм}$.



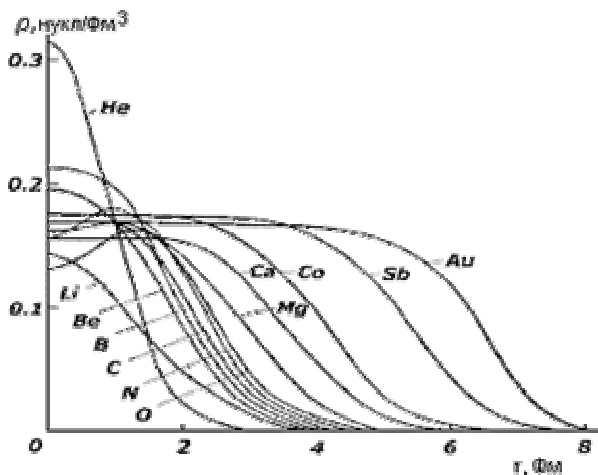


Рис.9. Плотность распределения ядерной материи

Величина радиуса ядра определяется числом нуклонов в ядре, $R=1.3A^{1/3}$ Фм (**Рис. 10**).

Атомные ядра вблизи долины стабильности представляют собой довольно компактные объекты. Их радиусы меняются от 2-3 Фм (Ферми) для самых легких ядер до 7-8 Фм для самых тяжелых. Однако для ядер, удаленных от долины стабильности, ситуация иная. Для некоторых ядер, перегруженных нейтронами (протонами), наблюдается так называемый нейтронный (протонный) слой - область вблизи поверхности ядра, в которой с учетом фактора нормировки N/Z $\rho_n > \rho_p$ ($\rho_p > \rho_n$) (**Рис. 10**).

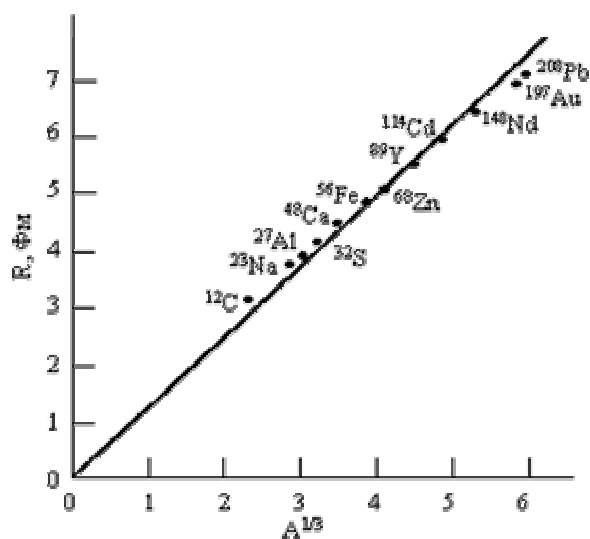


Рис.10. Радиусы ядер, полученные в экспериментах по рассеянию электронов.

В легких ядрах с большим отношением N/Z было открыто нейтронное гало. Нейтронное гало наблюдается в ядрах, у которых энергия связи нейтрона $B_n < 1.5$ МэВ. Оказалось, что в гало-ядрах наряду с кором, для которого плотность распределения протонов и нейтронов с точностью до фактора Z/A совпадают, существует довольно большая область на периферии ядра, в которой плотность распределения нейтронов ρ_n существенно больше плотности распределения протонов ρ_p ($\rho_n \gg \rho_p$). Обнаружены также ядра, имеющие протонное гало.

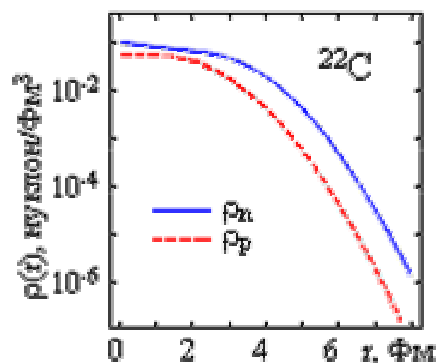


Рис.11. Нейтронный слой у ядра ^{22}C

Нейтронное облако, окружающее кор ядра, простирается на гораздо большие расстояния, чем радиус ядра, определяемый соотношением $R=1.3A^{1/3}$. Так для гало-ядра ^{11}Li пространственное распределение двух нейтронов, образующих ядерное гало вокруг кора ^9Li , простирается столь далеко, что радиус ядра ^{11}Li оказывается сравним с радиусом ядра ^{208}Pb (**Рис. 12**).

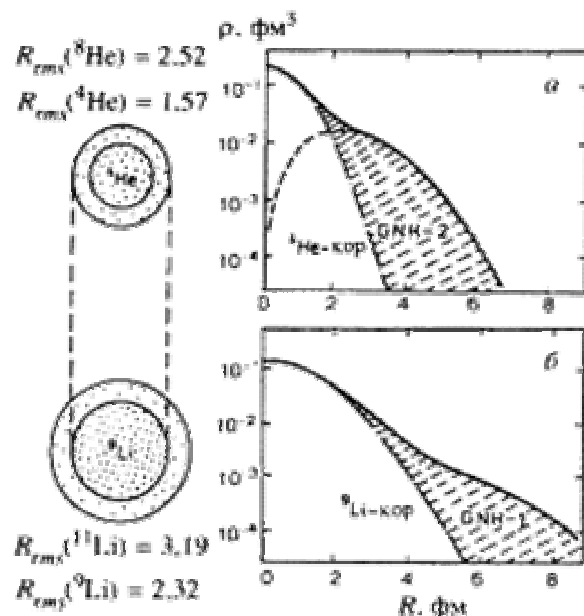
Рис. 12. Распределение нейтронной плотности в гало-ядрах

2.5 Спин и магнитный момент ядра

Представление о спине и магнитном моменте ядра было введено для объяснения сверхтонкой структуры спектральных линий.

Спин (англ. *Spin*, букв. – вращение), собственный момент количества движения микрочастицы, имеющий квантовую природу и не связанный с движением частицы как целого; измеряется в единицах постоянной планка \hbar и может быть целым (0, 1, 2, ...) или полуцелым (1/2, 3/2, ...).

У протона и нейтрона спин одинаков и равен 1/2. Существует простая закономерность, связывающая спин с массовым числом. Все ядра с четным A имеют целый спин, а ядра с нечетным A – полуцелый спин. Отсюда следует несправедливость протонно-электронной модели ядра. Так,



например, если бы ядро азота состояло из 14 протонов и 7 электронов, то его спин был бы нечетным ("«азотная катастрофа»") тогда как если ядро состоит из 7 нейтронов и 7 протонов, то спин – четный, как это и имеет место на самом деле.

Магнитный момент, векторная величина, характеризующая вещество как источник магнитного поля. Макроскопический магнитный момент создают замкнутые электрические токи и упорядоченно ориентированные магнитные моменты атомных частиц (например, у электронов в атомах) и спиновые, связанные со спином частицы. Магнитный момент тела определяется векторной суммой частиц, из которых тело состоит.

Магнитный момент ядра μ_B равен целому кратному ядерного магнетона Бора, который в $m_p/m_e=1836$ раз меньше магнетона Бора:

$$\mu_B = \frac{M_B}{1836} = 5,05 \cdot 10^{-24} \text{ эрг/Г} \tag{17}$$

Магнитный момент нейтрона $\mu_n=-1,913148\mu_B$, протона $+2,79\mu_B$. Отличие магнитного момента протона от одного ядерного магнетона является удивительным результатом. Еще более удивительным представляется существование магнитного момента у не имеющего заряда нейтрона. Эти факты до сих пор не объяснены: возможно они указывают на сложную структуру нуклонов.

Спины и приближенные значения магнитных моментов для некоторых ядер приведены в **Табл.2**.

Табл.2. Спины и магнитные моменты некоторых ядер

Ядро	Спин в \hbar	μ в μ_B	Ядро	Спин в \hbar	μ в μ_B
n	$\frac{1}{2}$	-1,91	${}^9_4\text{Be}$	$\frac{3}{2}$	-1,2
p	$\frac{1}{2}$	+2,79	${}^{12}_6\text{C}$	0	0
${}^2_1\text{H}$	1	0,86	${}^{13}_6\text{C}$	$\frac{1}{2}$	+0,7
${}^3_1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	+3	${}^{14}_7\text{N}$	1	+0,4
${}^3_2\text{He}$	$\frac{1}{2}$	-2,1	${}^{15}_7\text{N}$	$\frac{1}{2}$	-0,28
${}^4_2\text{He}$	0	0	${}^{16}_8\text{O}$	0	0
${}^6_3\text{Li}$	1	+0,8	${}^{115}_{49}\text{In}$	$\frac{9}{2}$	+5,5
${}^7_3\text{Li}$	$\frac{3}{2}$	+3,2	${}^{209}_{83}\text{Bi}$	$\frac{9}{2}$	+4

Нейтроны и протоны в ядре располагаются таким образом, что их спины и магнитные моменты взаимно компенсируются (в четно-четных ядрах наблюдается полная компенсация). Максимальный спин ядра не превышает нескольких единиц, т.е. он гораздо меньше $A/2$, чему он должен был бы равняться, если бы спины всех нуклонов складывались. Также обстоит дело и с магнитными моментами. (Тот факт, что магнитный момент ядер не превышает несколько ядерных магнетонов, служит дополнительным свидетельством против протонно-электронной модели ядра. Если бы в состав ядра входили электроны, то магнитные моменты ядер были бы по порядку величины близки к электронному магнетону Бора, т.е. были бы примерно в 1000 раз больше).

При вычислении спина и магнитного момента ядра надо учитывать не только спины и магнитные моменты нуклонов, но и дополнительные механические и магнитные моменты, обусловленные их орбитальным движением в ядре.

2.6 Энергия связи и устойчивость ядер

Массу атома следовало бы вычислять как сумму масс протонов, электронов и нейтронов, из которых он был построен. Однако точное определение массы атомов показало, что экспериментально полученные массы всегда меньше значений, вычисленных как сумма масс частиц, составляющих ядро. Эта разность масс (**дефект массы**) равен:

$$\Delta m = Zm_p + Nm_n + Zm_e - m = Zm_H + Nm_n - n \tag{18}$$

и, эквивалентна **энергии связи** $\Delta E = \Delta mc^2$.

Дефект массы, являясь мерой энергии связи, представляет собой так же, как и эта энергия, меру устойчивости системы.

Мерой прочности (устойчивости) ядра является его энергия связи $\Delta E(A,Z)$, т.е. превышение суммы масс всех нуклонов ядра над массой самого ядра:

$$\Delta E(A,Z)=[Zm_p+(A-Z)m_n-M_{\text{яд}}(A,Z)]c^2 \tag{19}$$

Энергия связи, разность между энергией связанной системы частиц и суммарной энергией этих частиц в свободном состоянии. Для устойчивых систем энергия связи отрицательна и тем больше по абсолютной величине, чем прочнее система. Энергия связи с обратным знаком равна минимальной работе, которую нужно затратить, чтобы разделить систему на ее элементарные составные части.

Дефект массы, разность ΔM между массой M системы взаимодействующих тел (частиц) и суммой их масс $\sum m$ в свободном состоянии. Определяется полной энергией их взаимодействия, т.е. энергией их связи

$E_{св.}: \Delta M = E_{св.}/c^2$. Знание дефекта массы позволяет определить величину энергии, выделяющейся в ядерных реакциях. Точные значения масс атомных ядер (в том числе протона) определяются с помощью масс-спектрометров – приборов, в которых используются фокусирующие свойства электрического и магнитного полей по отношению к движению заряженных частиц. Точное значение массы нейтрона получено из рассмотрения ядерных реакций, протекающих с участием нейтронов.

Энергия связи (и масса) ядра с данными A и Z может быть вычислена при помощи полуэмпирической формулы

$$\Delta E(A, Z) = \alpha A - \beta A^{2/3} - \gamma \frac{Z^2}{A^{1/3}} - \varepsilon \frac{\left(\frac{A}{2} - Z\right)^2}{A} + \delta \quad (20)$$

($\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon, \delta$ - коэффициенты), которая следует из капельной модели атомного ядра. В основе капельной модели ядра лежит представление о ядре, как о сферической капле заряженной несжимаемой ядерной жидкости.

Эта энергия расходуется на взаимосвязь нуклонов в атомном ядре, поэтому ее называют энергией

связи $E'_{св.}$. С другой стороны, эта энергия является той энергией, которую необходимо затратить, чтобы разделить атомное ядро на составляющие нуклоны. Если энергию связи атома разделим на число нуклонов, то получим среднее значение энергии связи на один нуклон $E'_{св.}/A$.

Рис.13. Зависимость средней энергии связи в расчете на один нуклон от массового числа.

Пример: Для ${}^4\text{He}$: $E'_{св.} = 2m_H + 2m_n - m_{\text{He}} = (2 \cdot 1,007825 + 2 \cdot 1,008665 - 4,002604) \text{ а.е.м.} = 0,030376 \text{ а.е.м.} = 28,30 \text{ МэВ}$. Энергия связи на один нуклон для ${}^4\text{He}$ составляет 7,1 МэВ.

Изменение массы покоя ядер (дефект массы), сопровождающее ядерное превращение может достигать 0,1%, тогда

как перестройка внешних электронных оболочек, происходящая при химических превращениях, сопровождается изменением массы покоя атомов и молекул не более, чем на $10^{-7}\%$. Зависимость энергии связи на один нуклон от числа нуклонов (**Рис.13**) проходит через максимум. Для нуклидов с $A > 11$ ($Z > 5$) среднее значение энергии связи на один нуклон составляет от 7,4 до 8,8 МэВ.

Средняя энергия связи на один нуклон ядра, у большинства ядер середины периодической системы элементов примерно одинакова и составляет около 8,6 МэВ. Для нуклидов с $A \approx 60$, т.е. для группы элементов Fe-Co-Ni, энергии связи на нуклон имеет максимальное значение. Это указывает на то, что данные элементы по своим ядерно-физическим свойствам являются наиболее устойчивыми. При этом, значение энергии связи на нуклон для нуклидов с четным числом нуклонов всегда выше среднеарифметического значения соответствующих величин для соседних нуклидов с нечетным числом нуклонов. У ряда легких ядер средняя энергия связи оказывается существенно меньше (приблизительно 1 МэВ у дейтерия), а у тяжелых ядер она уменьшается с ростом числа нуклонов в ядре и достигает примерно 7,5 МэВ для урана. Вследствие этого энергетически выгодны реакции синтеза легких ядер и деления тяжелых ядер. Так, в реакции синтеза ядер гелия из дейтерия и трития выделяется энергия 17,6 МэВ, или 3,5 МэВ на нуклон. Деление ядер урана сопровождается выделением энергии около 200 МэВ, или 1 МэВ на нуклон.

Пример. Пусть, например, ядро урана ${}^{238}_{92}\text{U}$ делится на два одинаковых ядра с массовыми числами 119. У этих ядер, как видно из **Рис.13**, удельная энергия связи порядка 8,5 МэВ/нуклон. Удельная энергия связи ядра урана 7,6 МэВ/нуклон. Следовательно, при делении ядра урана выделяется энергия, равная 0,9 МэВ/нуклон или более 200 МэВ на один атом урана.

Рассмотрим теперь другой процесс. Пусть при некоторых условиях два ядра дейтерия ${}^2_1\text{H}$ сливаются в одно ядро гелия ${}^4_2\text{He}$. Удельная энергия связи ядер дейтерия равна 1,1 МэВ/нуклон, а удельная энергия связи ядра гелия равна 7,1 МэВ/нуклон. Следовательно, при синтезе одного ядра гелия из двух ядер дейтерия выделится энергия, равная 6 МэВ/нуклон или 24 МэВ на атом гелия.

Следует обратить внимание на то, что синтез легких ядер сопровождается примерно в 6 раз большим выделением энергии на один нуклон по сравнению с делением тяжелых ядер.

Из величины энергии связи для различных ядер следует, что наиболее устойчивыми являются четно-четные ядра, наименее устойчивыми – нечетно-нечетные. Особой устойчивостью обладают ядра, содержащие магическое число нуклонов (2, 8, 20, 50, 82, 126).

Магические ядра – атомные ядра, содержащие так называемое магическое число (2, 8, 20, 28, 50, 82, 126) протонов или нейтронов. Отличаются повышенной устойчивостью и большей распространённостью в природе по сравнению с соседними ядрами в Периодической системе элементов.

У ядер, следующих за висмутом ($Z > 83$), из-за большого числа протонов полная стабильность оказывается вообще невозможной. Сравнение энергий связи для легких и тяжелых ядер показывает энергетическую выгоду слияния (синтеза) первых и разделения на части (реакция деления) вторых. В стабильных ядрах между зарядом Z и массовым числом A существует соотношение вида

$$Z = \frac{A}{1,98 + 0,015A^{2/3}} \quad (21)$$

При отклонении от этого соотношения ядро проявляет свойство β^- или β^+ - радиоактивности

График **Рис.13** имеет существенное значение для ядерной энергетики. Очевидно, что как ядерный синтез (реакции слияния легких ядер), так и деление (распад тяжелых ядер на отдельные осколки) сопровождаются большим дефектом масс, и, следовательно, выделением большого количества энергии. Асимметричный вид графика показывает, что при ядерном синтезе выделение энергии будет значительно выше, чем при делении. К сожалению, развитие науки пошло таким образом, что процесс ядерного деления удалось реализовать в энергетических установках, тогда как реакторы ядерного синтеза до сих пор не созданы. В настоящее время на Земле энергия термоядерного синтеза реализуется только в водородной бомбе.

2.7 Четность.

При существовании зеркальной симметрии волновая функция системы обладает определенной четностью (положительной или отрицательной).

Четность, квантовое число, характеризующее симметрию волновой функции Ψ физической системы или элементарной частицы при некоторых дискретных преобразованиях; если при таком преобразовании Ψ не меняет знака, то четность положительна, если меняет, то четность отрицательна. Для истинно нейтральных частиц (или систем), которые тождественны своим античастицам, кроме пространственной четности, можно ввести понятие зарядовой четности и комбинированной четности (для остальных частиц замена их на античастицы меняет саму волновую функцию).

В сильных (ядерных) и электромагнитных взаимодействиях выполняется закон сохранения четности.

Четность P_{A+B} системы, состоящей из двух взаимодействующих частиц A и B , равна

$$P_{A+B} = P_A P_B (-1)^l, \quad (22)$$

где P_A и P_B – внутренние четности систем A и B ; l – орбитальное число. Внутренняя четность нуклона положительна.

2.8 Ядерные силы

Нуклоны в ядре удерживают ядерные силы.

Ядерные силы, силы, удерживающие нуклоны (протоны и нейтроны) в атомном ядре. Ядерные силы действуют только на расстояниях порядка 10^{-13} см и достигают величины в 100 – 1000 раз превышающей силу взаимодействия электрических зарядов. Ядерные силы не зависят от заряда нуклонов. Они обусловлены сильными взаимодействиями.

Сильное взаимодействие, самое сильное из фундаментальных взаимодействий элементарных частиц. В сильных взаимодействиях участвуют адроны. Сильное взаимодействие превосходит электромагнитное взаимодействие примерно 100 раз, его радиус действия около 10^{-13} см. частный случай сильного взаимодействия – ядерные силы. Современной теорией сильной связи является квантовая хромодинамика.

Адроны, элементарные частицы, участвующие в сильном взаимодействии (барионы и мезоны, включая все резонансы).

Основные свойства ядерных сил:

большая интенсивность (следует из большой величины энергии связи, рассчитанной на один нуклон

$$\varepsilon = \frac{\Delta W}{A} \approx 8 \text{ МэВ};$$

малый радиус действия (из размеров ядра);

насыщение (из пропорциональности энергии связи массовому числу: $\Delta W \approx 8A$ МэВ);

спиновая зависимость (из отличия в устойчивости четно-четных, нечетных и нечетно-нечетных ядер);

тензорный (нецентральный) характер (из существования квадрупольного момента у дейтона).

Можно выделить четыре типа взаимодействий ядерных частиц:

- **сильные взаимодействия**, ответственные за основной энергетический вклад в связь нуклонов внутри ядра. Радиус действия этих сил очень мал (примерно равен радиусу ядер) и практически отсутствует вне радиуса их действия

- **электромагнитные взаимодействия**, ответственные за энергетический вклад в связь заряженных частиц. Эти силы в сотни раз слабее сильных взаимодействий, но могут проявляться на достаточно больших расстояниях

- **слабые взаимодействия**, ответственные за энергетический вклад в связь элементарных частиц, составляющих нуклоны. Взаимодействия этого типа проявляются при самопроизвольном распаде нуклонов

- **гравитационные взаимодействия** - слабые взаимодействия, ответственные за энергетический вклад в связь элементарных частиц, составляющих нуклоны. Взаимодействия этого типа проявляются при самопроизвольном распаде нуклонов

Радиус ядерных сил по порядку величины равен размеру нуклона, поэтому ядра - сгустки очень плотной материи. Наиболее тесно нуклоны упакованы в ядре атома гелия, которое состоит из двух протонов и двух нейтронов. Атом гелия, лишенный своих электронов, называется альфа-частицей. Во многих случаях удобно считать, что и более тяжелые ядра состоят из α -частиц. Не вошедшие в α -частицы нуклоны слабее связаны с ядром, чем те, которые находятся в их составе. Ядерные силы - пример сильных взаимодействий. Они многократно превосходят кулоновскую силу. Электростатическое взаимодействие характеризуется энергией порядка нескольких электронвольт, а характерные ядерные энергии в миллион раз больше - мегаэлектронвольты (МэВ-ы). Короткодействие ограничивает действие ядерных сил ближайшим окружением нуклона, в то время как медленно спадающее с расстоянием электростатическое отталкивание протонов действует во всем объеме ядра. С ростом числа нуклонов ядра становятся неустойчивыми, и поэтому большинство тяжелых ядер радиоактивны, а совсем тяжелые вообще не могут существовать. Конечное число элементов в природе - следствие короткодействия ядерных сил. Ядерные силы очень слабо зависят от того, взаимодействует протон с протоном, нейтрон с нейтроном или протон с нейтроном.

Удивительный вывод квантовой физики: два нуклона притягиваются друг к другу, потому что обмениваются между собой частицей. Частицу назвали пи-мезоном, или пионом. Один нуклон испускает пи-мезон, другой его поглощает, а в результате нуклоны притягиваются друг к другу. В слове "мезон" *он* - окончание, как у всех названий частиц, а корень *мезо* взят из греческого, *мезос* - промежуточный: масса р-мезона больше массы электрона и меньше массы протона. Масса р-мезона стала известна еще до открытия этой частицы. По теории (она была создана в 1935 году японским физиком Хидэки Юкава, 1907-1981) между радиусом действия ядерных сил и массой р-мезона m_p существует простая связь: $m_p \geq \hbar/cr_n$. Есть три сорта р-мезонов - положительный, отрицательный и нейтральный. Их массы несколько отличаются, но все они примерно в 200 раз больше массы электрона.

3. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЯДЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Частицы, которые участвуют в сильных взаимодействиях, называют **адронами**.

Табл. 3. Характеристики адронов.

тип	название	символ	заряд	масса	спин	Время жизни, сек
мезон	Пи плюс	p+	+1	273,3e	0	2,56*10 ⁻⁶
мезон	Пи минус	p-	-1	273,3e	0	2,56*10 ⁻⁶
мезон	Пи нуль	p⁰	0	264,3e	0	2,3*10 ⁻¹⁶
мезон	Ка плюс	k+	+1	966,3e	0	1,22*10 ⁻⁸
мезон	Ка минус	k-	-1	965,6e	0	1,22*10 ⁻⁸
мезон	Ка нуль один	k⁰₁	0	965,0e	0	1,0*10 ⁻¹⁰
мезон	Ка нуль два	k⁰₂	0	965,0e	0	6,10*10 ⁻⁸
барион (нуклон)	Протон	p	+1	1836,12e	1/2	Стабильный
барион (нуклон)	нейтрон	n⁰	0	1838,65e	1/2	1040
барион (антинуклон)	антипротон	p~	-1	1836.12e	1/2	
барион (антинуклон)	антинейтрон	n~⁰	0	1838.65e	1/2	
барион (гиперон)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
барион (гиперон)	каскадный гиперон	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

Адроны – элементарные частицы, участвующие в сильном взаимодействии (барионы и мезоны, включая все резонансы).

Барионы – (от тяжёлый) – «тяжёлые» элементарные частицы с полуцелым спинами массой, не меньшей массы протона; участвуют во всех известных фундаментальных взаимодействиях. К барионам относятся нуклоны, гипероны и многие из резонансов.

Мезоны - нестабильные элементарные частицы с нулевым или целым спином, принадлежащие к классу адронов и не имеющие барионного заряда. К мезонам относятся пи-мезоны, К-мезоны, многие резонансы, обнаружены мезоны с «очарованием» и «красотой».

Гипероны (от сверх) – нестабильные барионы с массами, большими массы нейтрона и большим временем жизни по сравнению с ядерным временем; обладают особой внутренней характеристикой – странностью. Существуют гипероны лямбда, сигма, кси и омега.

Резонансы (резонансные частицы), адроны, которые могут распасться за счёт сильного взаимодействия и поэтому имеют крайне малое время жизни – порядка 10⁻²² – 10⁻²⁴ с.

У мезонов всегда целые спины, а у барионов - полуцелые. Переходы барионов в мезоны (и наоборот) запрещены законом барионного заряда. Это очень важное свойство элементарных частиц. Дело в том, что барионы (протоны) стабильны, тогда как мезоны могут распадаться на еще более легкие частицы. Если барионы могли бы превращаться в мезоны, то все атомные ядра «рассыпались».

Барионный заряд (барионное число) – одна из характеристик барионов. У всех барионов B=+1, а у их античастиц B=-1. Алгебраическая сумма барионных зарядов, входящих в систему частиц, сохраняется при всех взаимодействиях.

Закон барионного заряда обеспечивает стабильность ядерной материи. Все остальные легкие частицы (кроме **фотона**), не участвующие в сильных взаимодействиях, называют **лептонами**.

Лептоны (от лёгкий) – элементарные частицы со спином 1/2, не участвующие в сильном взаимодействии. К лептонам относятся электрон, отрицательно заряженные мюон и тяжёлый τ-лептон (с массой около двух протонных масс), электронное, мюонное нейтрино и их античастицы.

Табл. 4. Свойства лептонов

название	символ	заряд	масса	спин	Время жизни
нейтрино	n	0	0,0005e	1/2	Стабильный
антинейтрино	n~	0	0,0005e	1/2	Стабильный
электрон	e	-1	1	1/2	Стабильный
позитрон	e+	+1	1	1/2	Стабильный
Мю плюс мезон	m+	+1	206,7e	1/2	2,22*10 ⁻⁶
Мю минус мезон	m-	-1	206,7e	1/2	2,22*10 ⁻⁶

Каждая лептонная частица может участвовать в слабых взаимодействиях, а частицы, несущие электрический заряд, взаимодействуют и с электромагнитным полем.

Лептонный заряд (лептонное число, L), внутренняя характеристика лептонов: $L=+1$ для лептонов и -1 для антилептонов. Различают: электронный лептонный заряд, которым обладают только электроны, позитроны, электронные нейтрино и антинейтрино; мюонный лептонный заряд, которым обладают только мюоны и мюонные нейтрино и антинейтрино; лептонный заряд тяжелых τ -лептонов и их нейтрино. Алгебраическая сумма лептонного заряда каждого типа с очень высокой точностью сохраняется при всех взаимодействиях.

Некоторые свойства других элементарных частиц представлены в Табл. 5.

Табл.5. Характеристика фотона

название	символ	заряд	масса	спин	Время жизни
фотон	γ	0	0	1	Стабильный

Фотон – квант электро-магнитного излучения, нейтральная элементарная частица с нулевой массой и спином 1; переносчик электро-магнитного взаимодействия между заряженными частицами. Фотон обладает энергией $\varepsilon=\hbar\omega$ и импульсом $p=\hbar\omega/c$, где \hbar – постоянная Планка, ω - угловая частота соответствующего электро-магнитного излучения, c – скорость света в вакууме.

Представление всех типов энергетического взаимодействия в ядре в виде проявления четырех типов сил, конечно же, существенно упрощает понимание картины взаимодействия нуклонов и других элементарных частиц, составляющих ядро атома. Это упрощение в настоящее время имеет объективную основу - современная наука уже открыла более двухсот элементарных частиц, входящих в состав ядра, а регистрация и систематизация вновь открываемых частиц продолжается. Возможно, только неполнота знаний на данном этапе мешает увидеть, что на самом деле все ядерные силы являются проявлением одной фундаментальной силы, однако это не мешает созданию современных теорий атома.

4. ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ АТОМНОГО ЯДРА

Ядерные модели – приближённые методы описания некоторых свойств ядер, основанные на отождествлении ядра с какой-либо другой физической системой, свойства которой либо хорошо изучены, либо поддаются более простому теоретическому анализу. Таковы, например, капельная модель ядра, оболочечная модель, модель нуклонных ассоциаций. Степени свободы ядра можно разделить на одночастичные и коллективные. Соответственно ядерные модели делятся на одночастичные (модели независимых частиц), описывающие движение индивидуальных частиц, коллективные (модели с сильным взаимодействием), описывающие коррелированное движение большого числа частиц и обобщенные, в которых рассматривается как одночастичные, так и коллективные степени свободы.

Адроны и лептоны, входя в структуру ядра, определяют его свойства, в частности, устойчивость ядерной структуры. Стабильное и возбужденное состояние ядра атома описывают различными моделями, получившими название оболочечная и капельная.

4.1 Капельная модель строения ядра

Первой моделью ядра была **капельная** модель описывающая взаимодействие нуклонов в ядре, по аналогии с взаимодействием молекул в капле жидкости (Н. Бор, Дж. Уиллер, Я. Френкель).

Эту модель предложил в 1936 Н. Бор, чтобы объяснить большие времена жизни возбужденных ядер тяжёлых элементов, образующихся при захвате медленных нейтронов. Времена жизни оказались в миллион раз больше времени, необходимого нейтрону, чтобы пересечь ядро (10^{-22} с). Это свидетельствует о том, что возбужденное ядро представляет собой некую систему («составное ядро»), время существования которой намного больше времени ее образования.

Бор высказал предположение, что ядерная реакция протекает в две стадии. На первой падающая частица входит в ядро-мишень, образуя «составное ядро», где в многочисленных столкновениях теряет свою первоначальную энергию, распределяя ее среди других нуклонов ядра. В результате ни у одной из частиц не оказывается энергии, необходимой для вылета из ядра. Вторая стадия, распад составного ядра, происходит спустя некоторое время, когда энергия случайно сконцентрируется на одной из частиц или потеряется в виде гамма-излучения. Считается, что вторая стадия не зависит от деталей механизма образования составного ядра. Вид распада определяется лишь игрой возможных вариантов.

В качестве простой аналогии этой картине ядерной реакции Бор предложил рассмотреть поведение капли. Между молекулами такой капли действуют силы, связывающие их друг с другом и препятствующие испарению, пока не будет подведено тепло извне. Появление еще одной молекулы, обладающей дополнительной кинетической энергией, приводит в результате ее статистического перераспределения к увеличению температуры капли как целого. Спустя некоторое время случайная концентрация энергии на какой-либо молекуле может привести к ее испарению. Теория Бора была детально разработана и позволила построить последовательную картину разнообразных ядерных реакций, в том числе реакций под действием нейтронов и заряженных частиц промежуточных энергий (вплоть до 100 МэВ). Полезными оказались введенные по аналогии понятия ядерной температуры, удельной теплоемкости и испарения частиц. Например, угловое распределение «испарившихся» частиц оказалось не зависящим от направления падающей частицы, т.е. изотропным, поскольку вся информация о первоначальном направлении теряется на стадии существования составного ядра.

Капельная модель наилучшим образом описывает поведение **возбужденных** ядер. В этой модели атомное ядро рассматривается как сферическая капля несжимаемой заряженной жидкости радиуса $R=r_0A^{1/3}$. Основанием для аналогии с жидкостью послужило то, что плотность ядерного вещества у всех ядер вблизи линии стабильности приблизительно одинакова, что говорит о его несжимаемости. Кроме того, с жидкостью ядерное вещество сближает и свойство насыщения ядерных сил (энергия связи ядер приблизительно пропорциональна массовому числу). При расчёте энергии связи ядра учитываются объемная, поверхностная и кулоновская энергии. Дополнительно учитываются выходящие за рамки чисто капельных представлений энергия симметрии и энергия спаривания. В рамках этой модели [Вайцзеккер](#) получил полуэмпирическую формулу для энергии связи ядра:

$$E_{св}(A,Z) = a_1A - a_2A^{2/3} - a_3Z^2/A^{1/3} - a_4(A/2 - Z)^2/A + a_5A^{-3/4}, \quad (23)$$

Первое слагаемое в энергии связи ядра, подобного жидкой капле, пропорционально массовому числу A и описывает примерное постоянство удельной энергии связи ядер. Второе слагаемое - поверхностная энергия ядра уменьшает полную энергию связи, так как нуклоны, находящиеся на поверхности имеют меньше связей, чем частицы внутри ядра. Это аналог поверхностного натяжения. Третье слагаемое в энергии связи обусловлено кулоновским взаимодействием протонов. В капельной модели предполагается, что электрический заряд протонов равномерно распределен внутри сферы радиуса $R=r_0A^{1/3}$. Четвертое слагаемое - энергия симметрии ядра отражает тенденцию к стабильности ядер с $N=Z$. Пятое слагаемое - энергия спаривания учитывает повышенную стабильность основных состояний ядер с четным числом протонов и/или

нейтронов. Входящие в формулу коэффициенты a_1, a_2, a_3, a_4 и a_5 оцениваются из экспериментальных данных по энергиям связи ядер, что дает

$a_1 = 15.75$ МэВ; $a_2 = 17.8$ МэВ; $a_3 = 0.71$ МэВ; $a_4 = 94.8$ МэВ;

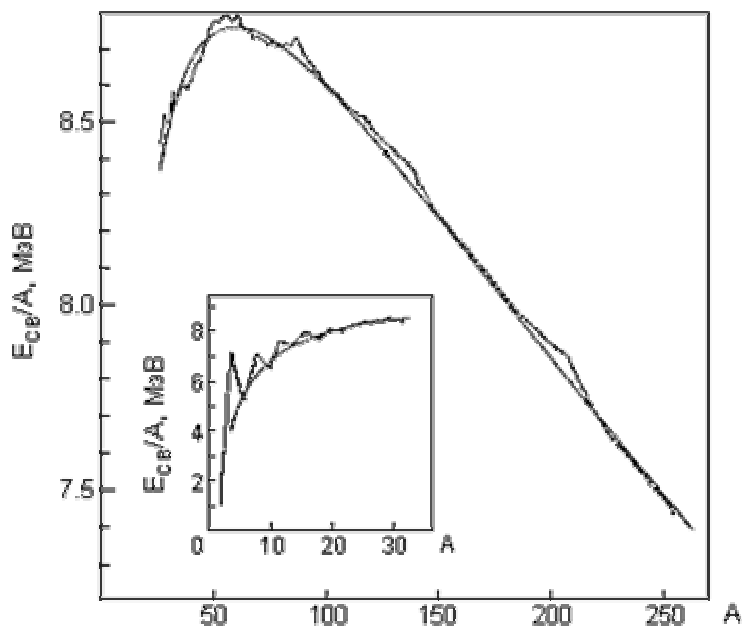
$$a_5 = \begin{cases} +34 \text{ МэВ} & \text{для четно - четных ядер} \\ 0 \text{ МэВ} & \text{для нечетных ядер} \\ -34 \text{ МэВ} & \text{для нечетно - нечетных ядер} \end{cases}$$

В этой модели, основываясь на ядерных реакциях, связанных с выбрасыванием внутриядерных частиц, ядро сравнивают с каплей жидкости, состоящей из ассоциированных молекул, на которую оно похоже, по ряду свойств, а процесс распада возбужденного ядра - с «испарением» внутриядерных частиц из возбужденного ядра. При этом предлагается, что в ядрах нуклоны сгруппированы в гелионы (ядра гелия) и тритоны (ядра трития).

Капельная модель оказалась особенно ценной при объяснении явления деления ядер, когда для развала ядра урана на две примерно равные части с большим выделением энергии достаточно поглощения одного

медленного нейтрона. Электростатическое отталкивание протонов вызывает некоторую нестабильность ядра, которая обычно перекрывается за счет ядерных сил, обеспечивающих энергию связи.

Рис.14 .Экспериментальные значения удельной энергии связи и расчет по формуле Вейцеккера



Но при повышении ядерной температуры сферической «капли» в ней могут возникнуть колебания, в результате которых капля деформируется в эллипсоид. Если деформация ядра будет продолжаться, то электростатическое отталкивание двух его положительно заряженных половин может возобладать, и тогда произойдет его деление.

4.2 Оболочечная модель ядра

Изучение ядерных реакций убедительно продемонстрировало существование энергетических уровней ядер. Эти уровни представляют собой состояния ядра с определенной энергией, которым приписаны определенные квантовые числа, как и энергетическим уровням атома.

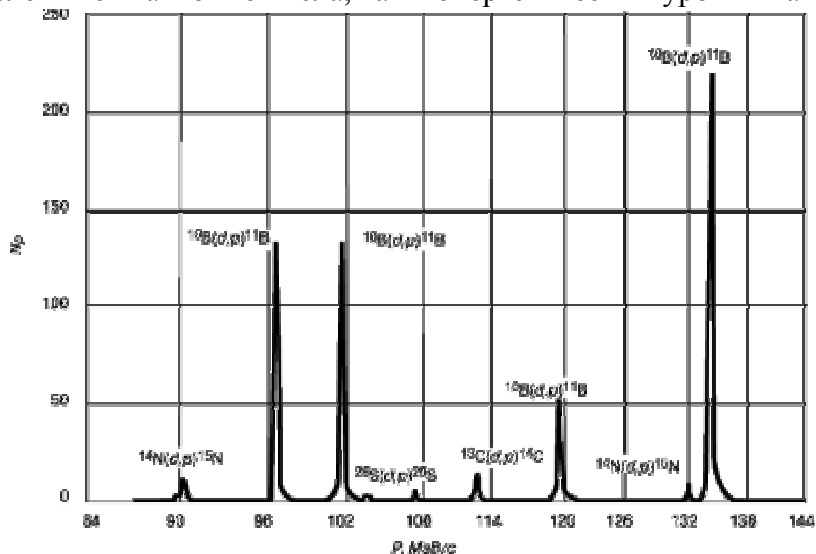
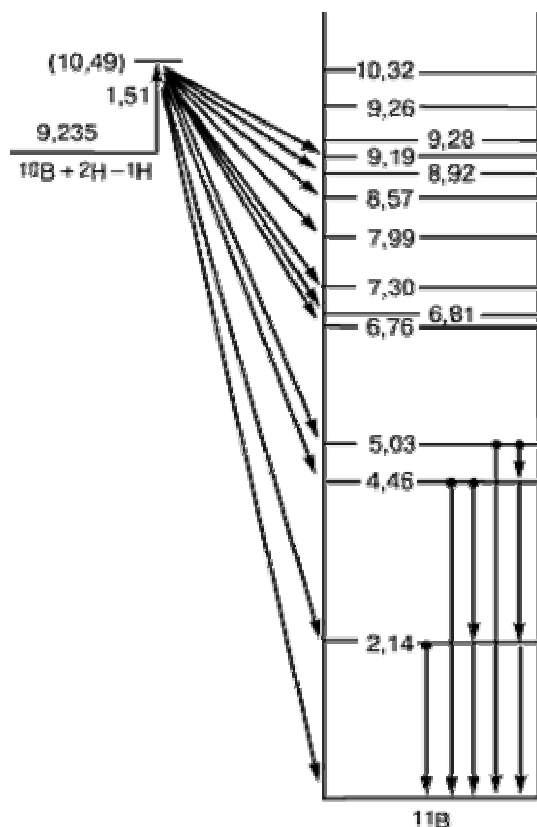


Рис. 15. Спектр протонов, возникающих в реакции $^{10}\text{B}(d,p)^{11}\text{B}$. Величина N_p – число протонов, P – импульс протона. Слабые пики отвечают примесям азота, кремния и углерода.

О существовании у ядра дискретных энергетических уровней свидетельствует то, что возбуждение ядра, приводящее к испусканию излучения, происходит лишь при определенных энергиях бомбардирующих частиц, а также то, что энергии испускаемых частиц соответствуют переходам между определенными уровнями. Например, можно измерить число протонов, образующихся при бомбардировке бора-10 моноэнергетическими дейтронами в результате реакции



и определить их импульсы по отклонению в магнитном поле. Зарегистрированный спектр протонов из мишени, содержащей бор с примесями углерода, азота и кремния, и представлен на **Рис.15**. Острые, резкие пики ясно показывают, что энергия ядра квантуется подобно энергии атома.

Рис.16. Уровни энергии ядра ${}^{11}\text{B}$. Энергия возбуждения ядра ${}^{11}\text{B}$ выражена в МэВ.

По аналогии с оптической спектроскопией исследование излучений, испускаемых ядром при переходах между энергетическими уровнями, называется ядерной спектроскопией. Однако, как можно видеть из **Рис.16**, расстояние между энергетическими уровнями ядер значительно больше, чем между электронными уровнями атомов, а к ядерным излучениям, кроме электромагнитного, относятся также излучения электронов, протонов, альфа-частиц и частиц других типов.

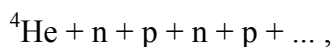
На **Рис.16** приведена схема энергетических уровней ядра бор-11 (${}^{11}\text{B}$), причем энергии возбуждения выражены в МэВ. Неравномерность распределения ядерных энергетических уровней, не характерная для распределения атомных энергетических уровней, обусловлена более плотной упаковкой ядер и более

сильным взаимодействием частиц внутри ядра. С возбужденных уровней, отвечающих ядру ${}^{10}\text{B}$, бомбардируемому дейтронами с энергией 1,51 МэВ, могут происходить переходы на любой из уровней, расположенных ниже, сопровождаемые испусканием протонов. Если после испускания протона ядро ${}^{11}\text{B}$ остается в возбужденном состоянии, оно может затем распадаться, переходя в наинизшее, «основное» состояние с испусканием одного или нескольких гамма-квантов.

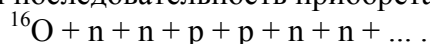
Оболочечная модель ядра – теория, основанная на представлении о ядре, как о системе нуклонов, движущихся в некотором среднем потенциальном поле, создаваемом другими нуклонами. Возникла в 1930-х гг. по аналогии с атомной моделью оболочек.

Оболочечная модель ядра описывает строение ядер, находящихся в основном, **стабильном** состоянии. Согласно этой модели, нуклоны в ядре располагаются по оболочкам, причем на каждой оболочке может находиться лишь определенное число нуклонов. Теоретически можно считать, что существуют две системы нуклонных энергетических уровней: одна - для нейтронов, а другая - для протонов, причем каждый энергетический уровень заполняется нуклонами взаимно независимо. Ядра атомов, обладающие полностью заполненными нуклонными оболочками, имеют повышенную устойчивость.

В 1932 Дж.Бартлетт заметил, что все стабильные ядра, расположенные между ${}^4\text{He}$ и ${}^{16}\text{O}$, относятся к последовательности



тогда как между ${}^{16}\text{O}$ и ${}^{36}\text{Ar}$ аналогичная последовательность приобретает вид



Он высказал предположение, что эти изменения в последовательности отражают порядок заполнения оболочек нейтронами и протонами. Принцип запрета Паули действует в случае ядерных частиц точно так же, как и в случае электронов, а в модели оболочек он приводит к тому, что на первой оболочке могут находиться только два протона и два нейтрона, на второй – по шести обеих частиц (заполнена у ${}^{16}\text{O}$) и на третьей по десяти (заполнена у ${}^{36}\text{Ar}$). Наличие периодичности в структуре ядер проявляется и дальше, хотя и с некоторыми отступлениями. Существование определенных «магических чисел» (2, 8, 20, 28, 50, 82 и 126) нейтронов и протонов в ядрах, которым соответствуют пики кривой энергии связи, можно объяснить на основе модифицированной модели оболочек (называемой моделью независимых частиц), которая позволяет правильно предсказывать спины и магнитные моменты ядер. Например, спины ядер с заполненными оболочками, как и предсказывает эта модель, равны нулю.

Устойчивость, стабильность ядер характеризуется параметром Бора, т.е. значением Z^2/A . Если численно параметр Бора имеет значение более 33, то ядро неустойчиво (**радиоактивно**). Последним в Периодической таблице элементом, у которого еще имеется устойчивый изотоп, является висмут ${}^{209}_{83}\text{Bi}$. Элементы с Z от 84 до 92 не имеют ни одного устойчивого изотопа - все они неустойчивы (**радиоактивны**).

Радиоактивны также все изотопы элементов, получаемые искусственным путем (методом ядерных реакций) - с Z от 93 до 104. Нет ни одного устойчивого изотопа у двух относительно легких элементов -

технеция $_{43}\text{Tc}$ и прометия $_{61}\text{Pm}$. У других элементов радиоактивность присуща только некоторым изотопам. Под радиоактивность принято понимать явление самопроизвольного распада ядер элементов, сопровождающееся выделением лучей высокой проникающей способности и излучением энергии.

Радиоактивный распад сопровождается выделением большого количества энергии. Радиоактивное ионизирующее излучение, кроме нагревания тел, обладают большой проникаемостью (жесткостью).

Что касается устойчивых, стабильных изотопов, то к настоящему времени для элементов с Z до 83 известно примерно 280 устойчивых изотопов. Наиболее устойчивыми являются изотопы с численными значениями параметров N и Z , равными: 2, 8, 20, 50, 82, 112, 152. Эти числа получили название магических. Дважды магическими называют ядра атомов, у которых параметры N и Z одновременно принадлежат к магическим значениям.

Дважды магические ядра атомов обладают особой устойчивостью. Полное заполнение энергетических ядерных уровней нуклонами соответствует достижению особого сочетания нуклонов, при котором силы, скрепляющие ядро (мезонные силы) максимальны.

Экспериментальные исследования выявили некоторую периодичность в изменении индивидуальных характеристик основных и возбужденных состояний ядер (таких, как энергии связи, спины, магнитные моменты, четности, некоторые особенности α - и β -распада, размещение ядер-изомеров среди остальных ядер и др.). Эту периодичность капельная модель описать была не способна (**Рис.17**).

Рис.17. Разность масс между экспериментальными значениями и предсказаниями формулы Вайцеккера для ядер с различным числом нейтронов

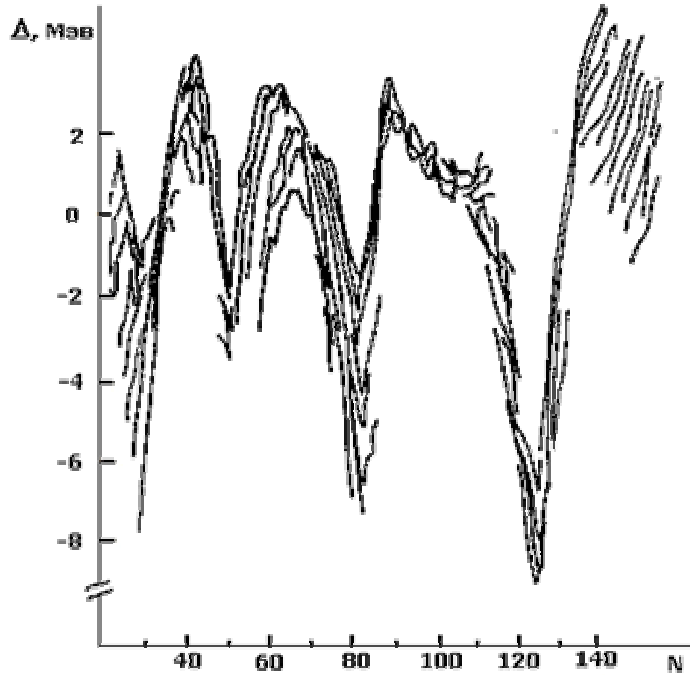
Отмеченная периодичность подобна периодичности свойств электронных оболочек атома и определяется магическими числами нейтронов и протонов:

n	2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 184
p	2, 8, 20, 28, 50, 82, 114

Магические числа нейтронов и протонов по аналогии с атомами соответствуют полностью заполненным оболочкам. Различие в магических числах - 126 (для нейтронов) и 114 (для протонов) - обусловлено кулоновским взаимодействием.

В 1949 М. Гепперт-Майер и Дж. Иенсен сделали решающий шаг в становлении оболочечной модели. Они поняли, что для объяснения заполнения ядерных оболочек при $N, Z = 50, 82$ и $N = 126$, необходимо учесть так называемое спин-орбитальное взаимодействие: взаимодействие спина нуклона с его орбитальным моментом количества движения. Благодаря этому им удалось воспроизвести наблюдаемые в эксперименте магические числа нуклонов. Далее они указали на важность учета принципа Паули при рассмотрении движения нуклона в ядре: принцип Паули препятствует потере энергии нуклоном при столкновении, так как все низколежащие одночастичные состояния заняты, поэтому средняя длина свободного пробега нуклона оказывается больше размеров ядра, что позволяет говорить об индивидуальных орбитах нуклонов. В модели оболочек предполагается, что нуклоны движутся независимо друг от друга в сферически-симметричной потенциальной яме. Собственные состояния нуклона в такой яме находят, решая соответствующее уравнение Шредингера. Эти состояния характеризуются квантовыми числами, которые определяют физические величины, сохраняющиеся при движении в сферически-симметричном поле. В оболочечной модели спин ядра складывается из суммы спинов и орбитальных моментов отдельных нуклонов. Принцип Паули и специфика ядерного взаимодействия приводят к тому, что все четно-четные ядра имеют спин равный 0. Четность состояния определяется произведением внутренних четностей составляющих его частиц на четности волновых функций, описывающих их движение относительно общего центра инерции. Внутренняя четность нуклонов принята положительной.

Оболочечная модель согласуется с эмпирическим правилом повышения устойчивости ядер, содержащих четное число протонов и нейтронов. Менее стабильны ядра с нечетным числом протонов, но четным числом нейтронов (и наоборот). Неустойчивыми являются ядра, в которых число протонов и



нейтронов нечетное. Последняя закономерность хорошо иллюстрируется распределением естественных известных 273-х природных изотопов по правилу четности.

Табл. 6. Распределение естественных изотопов по правилу четности.

Число изотопов	N	Z
166	четное	четное
55	четное	нечетное
47	нечетное	четное
5	нечетное	нечетное

Для 26 элементов известно лишь по одному устойчивому изотопу. Такие элементы называют моноизотопными. У других элементов, преимущественно с четными порядковыми номерами, число устойчивых изотопов доходит до 10.

Табл. 7. Количество устойчивых изотопов у элементов Периодической таблицы.

число устойчивых изотопов	2	3	4	5	6	7	8	9	10
число элементов	17	5	6	6	8	9	2	2	1

Серии элементов, состоящие из двух или более изотопов называют полиизотопными или плеядами.

Оболочечная модель строения ядра атома позволяет конструировать ядра атомов новых элементов. Например, долгое время считали, что ядра атомов с параметром $Z<93$ получить в относительно устойчивом состоянии невозможно вследствие крайне малого времени жизни, а ядра атомов с параметром $Z>100$ вообще нельзя получить в весовых количествах. Однако, основываясь на теоретических расчетах с привлечением положений оболочечной модели, выявили и экспериментально получили достаточно устойчивые ядра атомов с параметром $Z<104$ в количествах, с которыми можно работать в лабораторных условиях или использовать в ядерной технологии. Полагают, что повышенной устойчивостью должны обладать ядра атомов элементов с параметрами $Z=114; 126; 184$.

Оболочечная модель хорошо воспроизводит экспериментальные значения спинов и четностей, электрических квадрупольных и магнитных моментов атомных ядер, средние времена жизни β -активных ядер, объясняет распределение ядер изомеров. Наилучшие предсказания оболочечная модель дает для ядер вблизи заполненных оболочек, для которых самосогласованный потенциал сферически-симметричный. Однако в атомном ядре наблюдаются возбужденные состояния и другого типа - многонуклонные возбужденные состояния, в которых движение отдельных нуклонов скоррелировано. Это колебательные и вращательные возбуждения атомных ядер. Когерентные колебания протонов относительно нейтронов называются гигантскими резонансами. Наиболее изученный из них гигантский дипольный резонанс. Он наблюдается во всех ядрах. Феноменологическая теория колебательных состояний атомных ядер была разработана О. Бором (1952). По мере удаления от заполненных оболочек минимум потенциальной энергии может соответствовать деформированному ядру. У несферического ядра изменяются одночастичные уровни, меняется частота колебаний, появляются вращательные степени свободы.

Модель, которая позволила бы одновременно учесть как одночастичные так и коллективные степени свободы ядра - обобщенная модель была предложена в начале 50-х годов Д. Рейнуотером, О. Бором и Б. Моттельсоном. В этой модели предполагается сильная связь внешних по отношению к заполненным оболочкам нуклонов с остовом, что может приводить к устойчивой равновесной деформации ядра. Движение остова описывается в гидродинамической модели. Одночастичные состояния рассчитываются в деформированном потенциале.

5. ЯВЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ

Радиоактивность – свойство некоторых нуклидов подвергаться радиоактивному распаду.

Радиоактивные превращения протекают с изменением строения, состава и энергетического состояния ядер атомов, и сопровождаются испусканием или захватом заряженных или нейтральных частиц, и выделением коротковолнового излучения электромагнитной природы (кванты гамма-излучения). Эти испускаемые частицы и кванты носят общее название радиоактивных (или ионизирующих) излучений, а элементы, ядра которых могут по тем или иным (естественным или искусственным) причинам самопроизвольно распадаются, называются радиоактивными или же радионуклидами.

Нуклидом называют атомы или ядра с данным числом нуклонов и данным зарядом ядра. Нуклиды могут быть стабильными и нестабильными, т.е. радиоактивными.

Нуклид – разновидность атома, характеризующаяся числом протонов и нейтронов, а в некоторых случаях энергетическим состоянием ядра.

Радионуклид – нуклид, испускающий ионизирующее излучение.

Радиация, или ионизирующее излучение – это частицы или гамма-кванты, энергия которых достаточно велика, чтобы при воздействии на вещество создавать ионы разных знаков.

В более развёрнутом виде:

Ионизирующее излучение – поток заряженных или нейтральных частиц и квантов электромагнитного излучения, прохождение которых через вещество приводит к ионизации и возбуждению атомов или молекул среды. По своей природе делится на фотонное (гамма-излучение, тормозное излучение, рентгеновское излучение) и корпускулярное (альфа-излучение, электронное, протонное, нейтронное, мезонное).

Из 2500 нуклидов, известных в настоящее время, стабильными являются только 271 нуклид. Остальные нуклиды (90%!) нестабильны, т.е. радиоактивны; они превращаются путем одного или нескольких последовательных распадов, сопровождающихся испусканием частиц или γ -квантов, в стабильные нуклиды.

Важной проблемой является установка критерия понятия радиоактивности, т.е. критерия минимальной длительности распада. Раньше в число радиоактивных превращений включались попросту все акты α - и β -распадов измеримой длительности. Сейчас возможности измерений коротких времён чрезвычайно расширились: стало возможным измерение времён жизни $\tau \geq 10^{-11}$ сек. Времена жизни чрезвычайно коротких состояний определяются на основании соотношения неопределённости В. Гейзенберга:

$$\Gamma \tau \approx \hbar = 1,5054 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек} \quad (24)$$

связывающего время жизни неустойчивого ядра τ с возможным при этом интервалом значений его энергии распада, так называемой «естественной» шириной возбуждённого уровня Γ ($\Gamma = \hbar/2\pi$, где \hbar – постоянная Планка). Определяя на опыте величину Γ по «естественному» разбросу энергии радиоактивного распада, тем самым находят время жизни τ . Так, разброс энергий протонов, испускаемых при распаде ядра ${}^9\text{B}$ из основного состояния (${}^9\text{B} \rightarrow \text{p} + {}^8\text{Be}$), отвечает $\Gamma = 750$ эв, т.е. $\tau \approx 9 \cdot 10^{-19}$ сек.

Критерий «измеримости» времени распада меняется по мере развития техники эксперимента, повышения точности установления времени или энергии распада. Поэтому при определении понятия радиоактивности следует руководствоваться не этим критерием, а необходимостью чёткого разграничения стадий образования и последующего распада радиоактивных ядер. Прежде всего необходимо, чтобы радиоактивное ядро существовало гораздо дольше «характерного ядерного времени» $t_{\text{я}}$, необходимого для пролёта частицы со скоростью $v \approx 10^9 - 10^{10}$ см/сек сквозь ядро радиуса $R \approx 10^{-12}$ см/сек ($t_{\text{я}} = R/v \approx 10^{-21} - 10^{-22}$ сек).

Но этого ещё мало. Большинство ядерных реакций происходит в две стадии – вначале ядро-мишень А, поглощая бомбардирующую частицу (или квант) а, превращается в возбуждённое составное (компаунд) ядро C^* , а затем это ядро, испуская частицу (или квант б), превращается в конечное ядро – продукт реакции В. Таким образом, реакция идёт по схеме: $\text{A} + \text{a} \rightarrow \text{C}^* \rightarrow \text{b} + \text{B}$.

Пусть ядро В, в свою очередь, неустойчиво и испытывает распад с испусканием частицы d и образованием ядра D: $\text{B} \rightarrow \text{d} + \text{D}$. Очевидно, что стадии образования и распада ядра В можно с уверенностью разделить, т.е. можно считать все характеристики распада В независимыми от свойств компаунд-ядра C^* лишь в том случае, если среднее время жизни составных ядер В (τ_{C^*}) много больше, чем среднее время жизни составных ядер C^* (τ_{C^*}), достигающих величин $\tau_i \approx 10^{-14} - 10^{-13}$ сек. Кроме того, нужно исключить возможность определения самого распада составного ядра $\text{C}^* \rightarrow \text{b} + \text{B}$, как радиоактивного распада. Поэтому целесообразно уточнить понятие радиоактивности, определив её, как самопроизвольное изменение состава атомного ядра, происходящее путём испускания элементарных частиц или ядер из основного состояния за время жизни возбуждённого составного ядра в ядерных реакциях, или из метастабильного состояния.

Понятие радиоактивности иногда распространяют и на те превращения элементарных частиц (мезонов, гиперонов), которые обусловлены так называемыми слабыми взаимодействиями и характеризуются относительно большой длительностью. Подобными превращениями элементарных частиц вызван и распад (за время $< 10^{-10}$ сек) так называемых гиперядер, в которых один из нуклонов заменён гипероном.

Мы рассмотрели ограничение понятия радиоактивности со стороны малых времён жизни. Не менее важен критерий со стороны высоких времён. В настоящее время, когда говорят, что элемент (или элементарная частица, например, протон) стабилен, то имеется в виду, что его распад не удалось обнаружить современными методами радиометрии (самый большой период полураспада, который сейчас детектируется составляет порядка 10^{20} лет).

Радиоактивность подразделяют на естественную (наблюдающуюся у существующих в природных условиях изотопов) и искусственную (связанную с радионуклидами, получаемыми в результате ядерных реакций, осуществляемых на ускорителях и ядерных реакторах). Принципиальной разницы между природной и искусственной радиацией не существует, ибо свойства изотопа не зависят от способа его образования, и радиоактивный изотоп, полученный искусственным путём, ничем не отличается от такого же самого природного изотопа.

_ *_ *_ *_

В заключение этой лекции перечислим известные к настоящему времени экспериментальные данные по строению и свойствам атомных ядер.

1. Ядра состоят из нуклонов - протонов и нейтронов примерно одинакового размера.
2. Протон и нейтрон имеют одинаковый внутренний момент количества движения.
3. Количество протонов в ядре (Z) определяет заряд ядра и порядковый номер химического элемента в Периодической системе.
4. Количество нуклонов в ядре определяет массовое число (A) химического элемента в Периодической системе.
5. Ядра бывают стабильными и нестабильными. В двумерном пространстве, где одно измерение – количество протонов, а другое – количество нейтронов, существует долина стабильности из двух параллельных тропинок.
6. По обе стороны от долины стабильности существуют области нестабильности, ограниченные линиями, за пределами которых существование ядер невозможно.
7. Ядра вблизи долины стабильности компактны, величина их радиуса определяется количеством нуклонов и изменяется в пределах от 2 до 10 Фм (Ферми).
8. В легких стабильных ядрах примерно равно количество нейтронов и протонов.
9. В тяжелых стабильных ядрах нейтронов в полтора раза больше, чем протонов.
10. Распределение протонов по объему ядра отлично от распределения нейтронов.
11. Плотность ядерной материи в центре ядра примерно одинакова у всех ядер.
12. Объем ядра пропорционален количеству нуклонов.
13. Толщина поверхностного слоя у всех ядер примерно одинакова, порядка 0.5 Фм, и характеризуется размытостью границ.
14. Энергия связи ядер приблизительно пропорциональна массовому числу.
15. Ядерные силы обладают свойством насыщения.
16. Удельная энергия связи ядер имеет пик в области железа-никеля.
17. Ядерные силы изотопически инвариантны (не зависят от типа нуклона).
18. Величина ядерных сил зависит от взаимной ориентации спинов нуклонов.
19. Радиус действия ядерных сил соизмерим с размерами нуклона ($a \sim 1$ Фм).
20. Притяжение между нуклонами на больших расстояниях ($r > 1$ Фм) сменяется отталкиванием на малых ($r < 0.5$ Фм).
21. Величина ядерных сил затухает с расстоянием по экспоненциальному закону.
22. Ядерные силы зарядово независимы.
23. Нуклоны в ядре не статичны, однако средняя скорость движения нуклонов в ядре не превышает десятой части скорости света, это означает, что для описания движения можно использовать нерелятивистскую механику.
24. Большинство ядер имеет вращательные спектры, что позволяет сделать вывод о наличии коллективных степеней свободы ядра.
25. Ядро может находиться в разных изомерных состояниях, одно из них считается основным состоянием, все остальные – возбужденные состояния. Существуют долгоживущие изомеры, которые могут сильно отличаться формой ядра.
26. При массовых числах $A=150-190$ и $A>200$ зависимость энергий нижних возбужденных состояний ядер от спина ядра поразительно похожа на зависимость энергии вращающегося волчка от его момента вращения.
27. Наблюдаемые значения значительно меньше теоретических значений моментов инерции сплошных твердотельных эллипсоидов вращения.
28. Существует периодичность свойств ядер, связанная с магическими числами количества протонов: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 114.

29. Существует периодичность свойств ядер, связанная с магическими числами количества нейтронов: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 184. Наиболее устойчивы ядра, у которых магическое число протонов или нейтронов.
30. У магических ядер электрический квадрупольный момент близок к нулю.

Лекция 3. ВИДЫ РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

РАДИОАКТИВНЫЙ РАСПАД И ИОНИЗИРУЮЩИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ЯДЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Часть 1:

2.1 Альфа-распад

Часть 2:

2.2 Бета - распад

2.2.1 Электронный β -распад

2.2.2 Позитронный β -распад

2.2.3 Электронный захват

Часть 3:

2.3 Изомерный переход

2.4 Спонтанное деление

ЭКЗОТИЧЕСКИЕ ТИПЫ РАСПАДА

Часть 1:

3.1 Протонная радиоактивность

3.2 Нейтронная радиоактивность

3.3 Запаздывающие α -частицы

Часть 2:

3.4 Двойной бета-распад

3.5 Запаздывающее деление

3.6 Кластерная радиоактивность

3.7 Бета распад полностью ионизированного атома

1. РАДИОАКТИВНЫЙ РАСПАД И ИОНИЗИРУЮЩИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

Анализируя проникающую способность радиоактивного излучения урана, Э. Резерфорд обнаружил две составляющие этого излучения: менее проникающую, названную α -излучением, и более проникающую, названную β -излучением. Третья составляющая урановой радиации, самая проникающая из всех, была открыта позже, в 1900 году, П. Виллардом и названа по аналогии с резерфордовским рядом γ -излучением. Резерфорд и его сотрудники показали, что радиоактивность связана с распадом атомов (значительно позже стало ясно, что речь идет о распаде атомных ядер), сопровождающимся выбросом из них определенного типа излучений.

В последующих исследованиях Резерфорда было показано, что α -излучение представляет собой поток α -частиц, которые являются не чем иным, как ядрами изотопа гелия ${}^4\text{He}$, а β -излучение состоит из электронов. Наконец, γ -излучение оказывается родственником светового и рентгеновского излучений и является потоком высокочастотных электромагнитных квантов, испускаемых атомными ядрами при переходе из возбужденных в более низколежащие состояния.

γ -лучи представляют собой коротковолновое электромагнитное излучение с чрезвычайно малой длиной волны $\lambda < 10^{-10}$ м и вследствие этого – ярко выраженными корпускулярными свойствами.

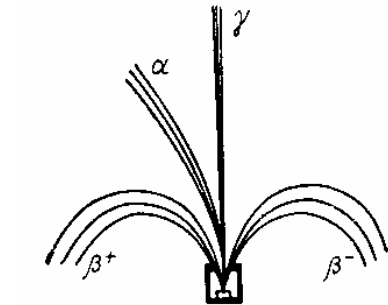


Рис. 1. Радиоактивное излучение в магнитном поле

Эти три вида радиоактивных излучений сильно отличаются друг от друга по способности ионизировать атомы вещества и, следовательно, по проникающей способности. Наименьшей проникающей способностью обладает α -излучение. В воздухе при нормальных условиях α -лучи проходят путь в несколько сантиметров. β -лучи гораздо меньше поглощаются веществом. Они способны пройти через слой алюминия толщиной в несколько миллиметров. Наибольшей проникающей способностью обладают γ -лучи, способные проходить через слой свинца толщиной 5–10 см.

В Табл. 1 представлена история открытия различных видов радиоактивного распада.

Табл. 1. История открытия различных видов радиоактивности

Тип радиоактивности ядер	Вид обнаруженного излучения	Год открытия	Авторы открытия
Радиоактивность атомных ядер	Излучение	1896	А. Беккерель
Альфа-распад	${}^4\text{He}$	1898	Э. Резерфорд
Бета-распад	e^-	1898	Э. Резерфорд
Гамма-распад	γ -Квант	1900	П. Виллард
Спонтанное деление ядер	Два осколка	1940	Г.Н.Флеров, К.А.Петржак
Протонный распад	p	1982	З. Хофман и др.
Кластерный распад	${}^{14}\text{C}$	1984	Х. Роуз, Г. Джонс; Д.В.Александров и др.

Некоторые сведения по истории открытия радиоактивности, связанной с запаздывающими частицами приведены в Табл.2.

Табл. 2. Испускание запаздывающих частиц

Тип распада	Первооткрыватель
Запаздывающие α -частицы	Rutherford E., Wood A.B. 1916
Запаздывающие нейтроны	Roberts R.B., Meyer R.C., Wang P., 1939
Запаздывающие протоны	Карнаухов В.А. и др., 1963
Запаздывающее деление	Кузнецов В.И., Скобелев Н.К., Флеров Г.Н. 1966
Запаздывающее испускание двух нейтронов	Azuma R.E. at al., 1979
Запаздывающее испускание трех нейтронов	Azuma R.E. at al., 1980
Запаздывающее испускание двух протонов	Cable M.D. et al., 1983
Запаздывающие тритоны	Франция, 1984

2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ЯДЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Различают следующие основные типы самопроизвольных превращений ядер атомов: α -распад, β^- -распад, β^+ -распад, захват электрона, изомерный переход, испускание нейтрона и спонтанное (самопроизвольное) деление.

2.1 Альфа-распад

Альфа-распад (α - распад) – вид радиоактивного распада атомных ядер, когда испускается альфа-частица, заряд ядра уменьшается на 2 единицы, массовое число – на 4.

α - радиоактивность (альфа-излучение) - поток альфа-частиц, испускаемых при радиоактивном распаде элементов тяжелее свинца или образующихся в ходе ядерных реакций. Альфа-излучение обладает малой проникающей способностью (несколько сантиметров в воздухе и миллиметры в биологической ткани).

Альфа частица - ядро гелия, состоящее из двух протонов и двух нейтронов. Имеет статический электрический заряд равный +2, ее массовое число равно 4.

α -Распад характерен для радиоактивных элементов с большим атомным номером Z . Для выяснения природы α -частиц был поставлен опыт, в котором α -лучи радона проникали через очень тонкую стеклянную стенку в вакуированный сосуд. В течение некоторого времени в сосуде накапливался газ в количестве, достаточном для спектроскопического обнаружения. Этот газ оказался гелием. Несколько раньше по величине отклонения α -частиц в электрическом и магнитном поле для них было вычислено отношение заряда к массе (Z/M), которое оказалось равным половине величины того же отношения для иона водорода.

Установили также, что заряд α -частиц положителен, а их скорость составляет примерно 1/10 скорости света. Все эти данные послужили доказательством того, что α -частицы представляют собой ядра гелия ($Z = +2$; $A = 4$).

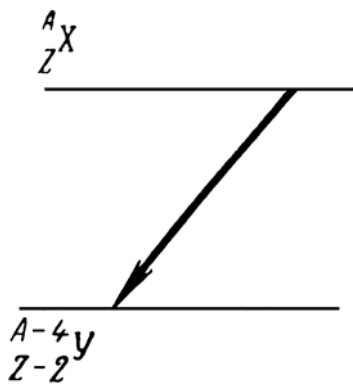
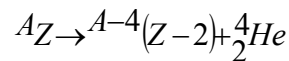
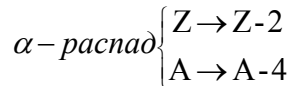


Рис. 2. Схематическое изображение α -распада.

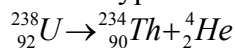
Альфа-распадом называется самопроизвольное превращение атомного ядра с числом протонов Z и нейтронов N в другое (дочернее) ядро, содержащее число протонов $Z - 2$ и нейтронов $N - 2$. При этом испускается α -частица – ядро атома гелия ${}^4_2\text{He}^{2+}$.



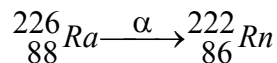
При α -распаде исходного ядра атомный номер образовавшегося ядра уменьшается на две единицы, а массовое число уменьшается на 4 единицы, согласно схеме:



Примерами α - распада могут служить распад изотопа урана - 238:



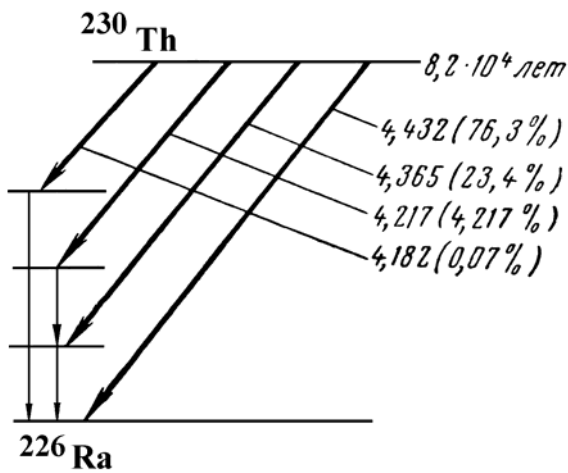
(при этом распаде ядро тория и альфа - частица разлетаются с кинетическими энергиями 0.07 МэВ и 4.18 МэВ) и радия-226:



Здесь проявляется правило сдвига, сформулированное Фаянсом и Содди: элемент, образовавшийся из другого элемента при испускании α -лучей, по своим химическим свойствам занимает в периодической системе Менделеева место на две группы левее исходного элемента.

По энергии излучений, испускаемых при радиоактивном распаде, можно судить об энергетических уровнях ядер. Поэтому радиоактивные процессы часто изображают в виде схем распада, на которых горизонтальными линиями отмечаются уровни энергии исходного и конечного ядер, а стрелками — характер и направление ядерного перехода. Около стрелок указывается энергия испускаемого излучения в Мэв. Степень неустойчивости ядер характеризуется величиной периода полураспада - промежутка времени, в течение которого распадается половина ядер данного радиоактивного изотопа. На схемах распада указывают символы распадающегося и образующегося изотопов и периоды полураспада радиоактивных ядер. Большинство радиоактивных изотопов имеет сложные схемы распада. В таких случаях на схемах указывают процент данного вида излучения по отношению к общему числу переходов. α -Распад изображают жирной (или двойной) стрелкой, направленной влево (Рис. 2 и 3).

Рис.3. Схема распада ^{230}Th .



Кинетическая энергия α -частиц при α -распаде (E_α) определяется массами исходного и конечного ядра и α -частицы. Эта энергия может несколько уменьшаться, если конечное ядро образуется в возбужденном состоянии и, напротив, несколько увеличиваться, если возбужденным было испускающее α -частицу ядро (такие α -частицы с увеличенной энергией называются длиннопробежными). Однако во всех случаях энергия α -распада продолжает быть однозначно связана с разностью масс и уровнями возбуждения исходного и конечного ядер, а потому спектр испускаемых α -частиц всегда является не сплошным, а линейчатым.

Энергия, выделившаяся при α -распаде

$$E = [M_A - M_{A-4} - M_\alpha]c^2 \quad (1)$$

где M_A и M_{A-4} - массы материнского и дочернего ядер, M_α - масса альфа-частицы. Энергия E делится между альфа-частицей и дочерним ядром обратно пропорционально их массам, откуда энергия альфа-частиц

$$E_\alpha = E \frac{M_{A-4}}{M_A} \quad (2)$$

Альфа-радиоактивность за редким исключением (например, ^8Be) не встречается среди легких и средних ядер. Подавляющее большинство альфа-радиоактивных изотопов (более 200) расположены в периодической системе в основном за свинцом. Это связано с тем, что α -распад связан с кулоновским отталкиванием, которое возрастает по мере увеличения размеров ядер быстрее (как Z^2), чем ядерные силы притяжения, которые растут линейно с ростом массового числа A .

Энергетическое условие возможности α -распада заключается в том, чтобы энергия связи ($-E$) α -частицы относительно материнского ядра была отрицательна. Т.е. для того, чтобы ядро было α -радиоактивным необходимо, чтобы было выполнено условие, являющееся следствием закона сохранения энергии

$$M(A, Z) > M(A-4, Z-2) + M_\alpha, \quad (3)$$

где $M(A, Z)$ и $M(A-4, Z-2)$ - массы покоя исходного и конечного ядер соответственно, M_α - масса α -частицы. При этом в результате распада конечное ядро и α -частица приобретают суммарную кинетическую энергию E .

Ядра могут испытывать α -распад также на возбужденные состояния конечных ядер и из возбужденных состояний начальных ядер. Поэтому соотношение для энергии α -распада можно обобщить следующим образом

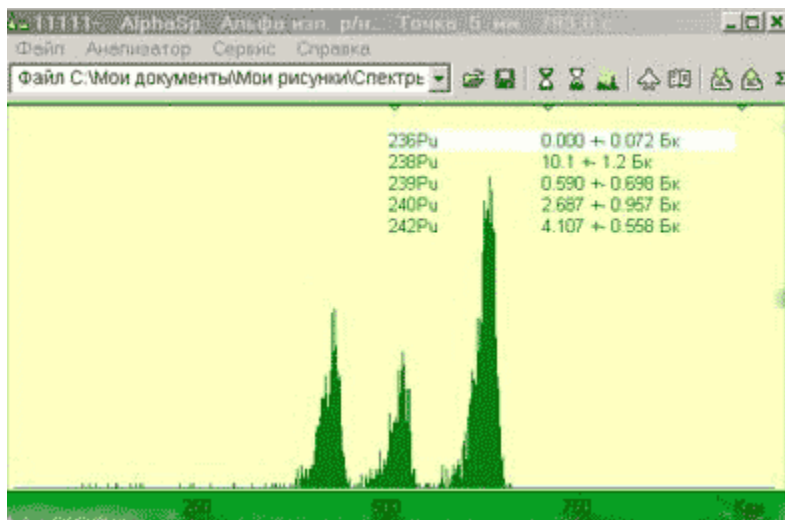
$$E = (M(A, Z) - M(A-4, Z-2) - M_\alpha) c^2 + E_i^* - E_f^*, \quad (4)$$

где E_i^* и E_f^* - энергии возбуждения начального и конечного ядер соответственно. α -частицы, возникающие в результате распада возбужденных состояний, получили название длиннопробежных.

Энергия связи оказывается отрицательной почти для всех бета-стабильных ядер с $A > 190$ и для многих ядер с $150 < A < 190$. Эти нуклиды должны быть альфа-радиоактивными. Однако во многих случаях время жизни этих ядер слишком велико и альфа-радиоактивность не удастся наблюдать (максимальный период полураспада, который пока можно зарегистрировать равен 10^{16} лет). Кроме того, часть «потенциально» альфа-радиоактивных ядер испытывают также бета-распад, который сильно конкурирует с альфа-распадом.

Известно свыше 300 α -активных ядер, большинство из которых получено искусственно. Подавляющее большинство последних сосредоточено в области транссвинцовых ядер с $Z > 82$. Имеется группа α -активных ядер в области редкоземельных элементов ($A = 140-160$), а также небольшая группа в промежутке между редкоземельными и тяжелыми ядрами. В ядерных реакциях с тяжелыми ионами синтезированы несколько альфа-излучающих нейтронно-дефицитных ядер с $A \sim 110$.

В естественных условиях на Земле существует около 40 альфа-радиоактивных изотопов. Они объединены в три радиоактивных ряда, которые начинаются с ^{238}U ($A = 4n$), ^{235}U ($A = 4n+2$), ^{232}Th ($A = 4n$). К ним можно с некоторой натяжкой, так как изотопы этого ряда успели распасться за время существования Земли, отнести четвертый ряд, который начинается с ^{237}Np ($A = 4n+1$). После ряда последовательных распадов образуются стабильные ядра с близким или равным магическим числам количеству протонов и нейтронов ($Z=82$, $N=126$) соответственно ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{209}Bi . α -распады перемежаются бета-распадами, так как при α -распадах конечные ядра оказываются все дальше от линии β -стабильности, т.е. перегружены нейтронами. При уменьшении массового числа для β -стабильных ядер отношение количества нейтронов и протонов должно уменьшаться.



Наблюдаемые времена жизни α -активных ядер лежат в пределах от 10^{17} лет (^{204}Pb) до $3 \cdot 10^{-7}$ с (^{212}Po). Долгоживущими являются нуклиды ^{142}Ce , ^{144}Ne , ^{174}Hf , периоды полураспада которых составляют $(2 - 5) \cdot 10^{15}$ лет.

Рис. 4. Экспериментальный α - спектр изотопов плутония.

Кинетические энергии α -частиц изменяются от 1,83 МэВ (^{144}Nd) до 11,65 МэВ (изомер ^{212m}Po). Энергия α -частиц, испускаемых тяжелыми ядрами из основных состояний, составляет 4 - 9 МэВ, ядрами

редкоземельных элементов 2 - 4.5 МэВ. Пробег альфа-частицы с типичной энергией $E_\alpha = 6$ МэВ составляет ~ 5 см в воздухе при нормальных условиях и $\sim 0,05$ мм в Al.

Табл. 3. Энергии α -частиц некоторых альфа-излучателей

Источник	Энергия, кэВ
^{226}Ra	$4781,8 \pm 2,4$
^{210}Po	$5304,5 \pm 0,5$
^{212}Bi	$6049,6 \pm 0,7$
^{214}Po	$7688,4 \pm 0,6$
^{212}Po	$8785,0 \pm 0,8$

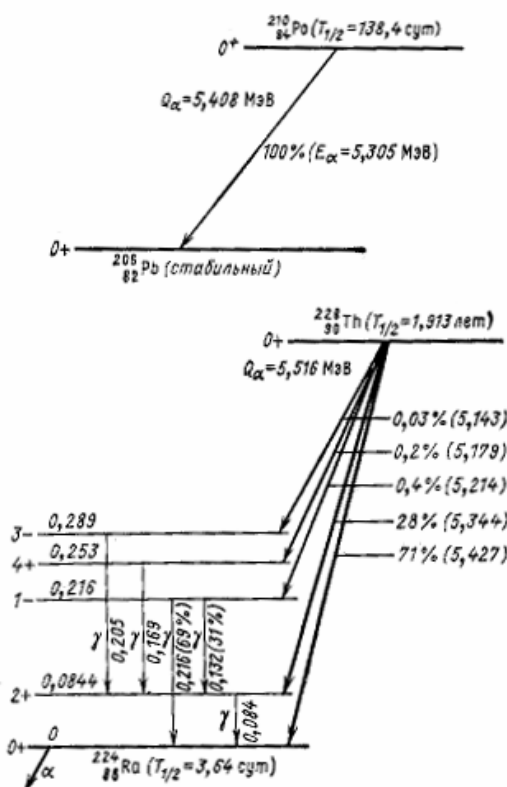
Спектр альфа-частиц, возникающих при распаде материнского ядра, представляет ряд моноэнергетических линий, соответствующих переходам на различные уровни дочернего ядра.

Так как α -частица не имеет спина, правила отбора по моменту количества движения $I=L$ и четности, которые вытекают из соответствующих законов сохранения, оказываются простыми. Угловой момент L альфа-частицы может принимать значения в интервале:

$$I_i - I_f \leq L \leq I_i + I_f, \quad (5)$$

где I_i и I_f - угловые моменты начального и конечного состояния ядер (материнского и дочернего). При этом разрешены только четные значения L , если четности обоих состояний совпадают, и нечетные, если четности не совпадают. α -распад является важным методом изучения нижних энергетических состояний тяжелых ядер).

Рис. 5. Схема распада α -радиоактивных нуклидов $^{210}_{84}\text{Po}$ и $^{228}_{90}\text{Th}$



Исследования показали, что радиоактивное вещество может испускать α -частицы с несколькими дискретными значениями энергий. Это объясняется тем, что ядра могут находиться, подобно атомам, в разных возбужденных состояниях. В одном из таких возбужденных состояний может оказаться дочернее ядро при α -распаде. При последующем переходе этого ядра в основное состояние испускается γ -квант. α -распад ядер во многих случаях сопровождается γ -излучением.

Характерным свойством α -распада является наличие определённой и притом весьма сильной зависимости между энергией испускаемых α -частиц и периодом полураспада α -радиоактивных ядер. При небольшом изменении энергии α -частиц периоды полураспада ($T_{1/2}$) меняются на многие порядки. Так у ^{232}Th $E_\alpha = 4.08$ МэВ, $T_{1/2} = 1.41 \cdot 10^{10}$ лет, а у ^{218}Th $E_\alpha = 9.85$ МэВ, $T_{1/2} = 10$ мкс. Изменению энергии в 2 раза соответствует изменение в периоде полураспада на 24 порядка.

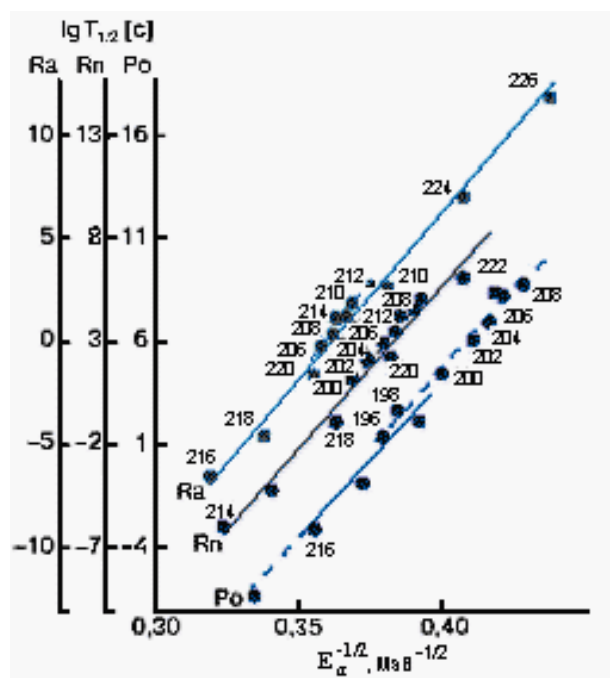


Рис. 6. Зависимость $\lg T_{1/2}$ от $E_{\alpha}^{-1/2}$ для чётно-чётных изотопов полония Po, радона Rn и радия Ra

Для чётно-чётных изотопов одного элемента зависимость периода полураспада от энергии α -распада хорошо описывается соотношением (закон Гейгера-Неттолла):

$$\lg T_{1/2} = \frac{B}{\sqrt{E_{\alpha}}} - A, \quad (6)$$

где A и B - константы слабо зависящие от Z (Табл.4).

Табл. 4. Параметры в законе Гейгера-Нетолла

Z+2 (атомный номер излучателя)	A_Z	B_Z
84	129,35	49,9229
86	137,46	52,4597
88	139,17	52,1476
90	144,19	53,2644
92	147,49	53,65
94	146,23	52,0899
96	152,44	53,6825
98	152,86	52,9506

Эффективная величина $E_{\text{эф}} = E + 6,5 \cdot 10^{-5} Z^{7/5}$ МэВ учитывает экранирующий эффект электронов.

Зависимость подобного рода была эмпирически установлена в 1911-12 Г.Гейгером и Дж.Нетоллом и теоретически обоснована в 1928 Г.Гамовым (и независимо от него Г. Герни и Э. Кондоном) в результате квантовомеханического рассмотрения процесса α -распада, происходящего путём туннельного перехода.

Соотношение () лучше всего описывает переходы между основными состояниями чётно-чётных ядер. Для нечётно-чётных, чётно-нечётных и нечётно-нечётных ядер общая тенденция сохраняется, но их периоды полураспада в 2 - 1000 раз больше, чем для чётно-чётных ядер с данными Z и E_{α} . Отношение истинного периода полураспада к вычисленному по формуле () для чётно-чётного ядра называется фактором замедления.

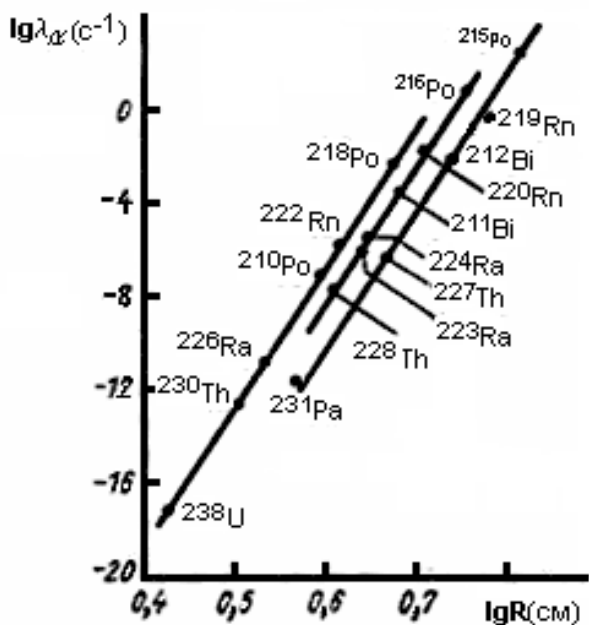


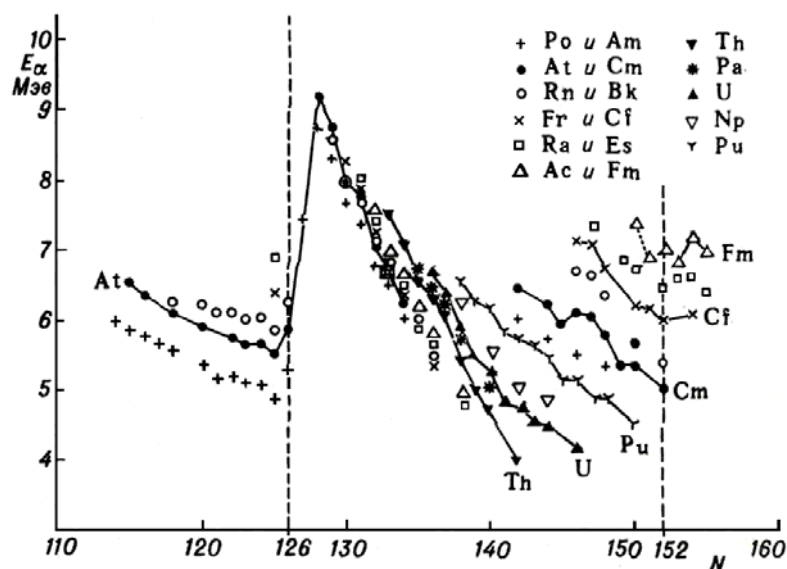
Рис.7. Правило Гейгера-Нэттолла. Зависимость между постоянной распада и длиной пробега для трёх природных радиоактивных рядов

Распространённость α -радиоактивности в значительной мере определяется именно сильной зависимостью времени жизни таких ядер от энергии их распада. Мало того, чтобы энергия была положительной, нужно чтобы период полураспада лежал в пределах 10^{-12} сек $< T_{1/2} < 10^{16}$ лет, из которых нижний предел связан с самим определением радиоактивности, а верхний – с условием наблюдаемости распада (при $T_{1/2} = 10^{16}$ лет активность 1 г изотопа с $A=200$ составляет всего $1,8 \cdot 10^{-12}$ кюри).

Для изотопов элементов с $Z < 50$ энергия α -распада оказывается положительной лишь при довольно сильном дефиците числа нейтронов, однако ещё раньше для этих ядер появляется возможность протонной или двупротонной радиоактивности, а потому α -радиоактивность здесь, как правило, не наблюдается (в этой области изотопов единственное ядро, неустойчивое к α -распаду из основного состояния, ${}^8\text{Be}$, живёт всего 10^{-15} сек). Среди изотопов же более тяжёлых элементов имеется большое число таких, для которых энергия α -распада, хотя и положительна, но столь мала, что α -распад фактически отсутствует.

Известно более 200 α -активных ядер, расположенных в основном в конце Периодической системы, за свинцом, которым заканчивается заполнение протонной ядерной оболочки с $Z=82$. Имеется также около 20

α -радиоактивных изотопов редкоземельных элементов. Здесь α -распад наиболее характерен для ядер с $N=84$, которые при испускании α -частиц превращаются в ядра с заполненной нейтронной оболочкой ($N=82$).



Времена жизни α -активных ядер колеблются в очень широких пределах: от $3 \cdot 10^{-7}$ сек (для ^{212}Po) до $(2-5) \cdot 10^{15}$ лет (природные изотопы ^{142}Ce , ^{144}Nd , ^{174}Hf). Энергия наблюдаемого α -распада лежит в пределах 4-9 МэВ (за исключением длиннопробежных α -частиц) для всех тяжёлых ядер и 2 – 4,5 МэВ для редкоземельных элементов. Сводка данных об энергиях α -распада α -радиоактивных изотопов элементов с $Z=84-100$ представлена на **Рис.8**.

Рис.8. Зависимость энергии α -распада изотопов элементов от полония ($Z=84$) до фермия ($Z=100$) от числа нейтронов в ядрах.

В теории α -распада предполагается, что внутри ядер могут образовываться группы, состоящие из двух протонов и двух нейтронов, т.е. α -частица. Материнское ядро является для α -частиц **потенциальной ямой**, которая ограничена **потенциальным барьером**. Энергия α -частицы в ядре недостаточна для преодоления этого барьера. Вылет α -частицы из ядра оказывается возможным только благодаря квантово-механическому явлению, которое называется **туннельным эффектом**. Согласно квантовой механике, существуют отличная от нуля вероятность прохождения частицы под потенциальным барьером. Явление туннелирования имеет вероятностный характер.

Основным фактором, определяющим вероятность α -распада и ее зависимость от энергии α -частицы и заряда ядра, является кулоновский барьер. Простейшая теория α -распада сводилась к описанию движения α -частицы в потенциальной яме с барьером. Так как энергия α -частиц составляет 5-10 МэВ, а высота кулоновского барьера у тяжелых ядер 25-30 МэВ, то вылет α -частицы из ядра может происходить только за счет туннельного эффекта, а вероятность этого процесса определяется проникаемостью B барьера. Используя упрощенную форму барьера и предполагая, что α -частица существует внутри ядра и при вылете не уносит углового момента, можно получить для вероятности α -распада выражение, экспоненциально зависящее от энергии альфа-частицы, т. е. типа ().

Пусть α -частица движется в сферической области, определяемой остаточным ядром. Т.е. в этой модели предполагается, что альфа-частица постоянно существует в ядре. Вероятность α -распада λ равна произведению вероятности найти α -частицу на границе ядра f на вероятность её прохождения через потенциальный барьер D (прозрачность барьера) $\lambda = fD = \ln 2 / T_{1/2}$

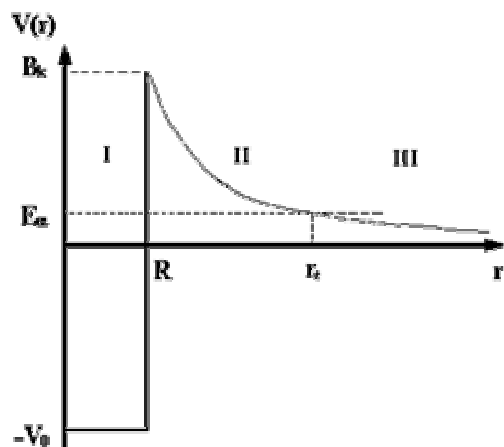


Рис.9. Зависимость потенциальной энергии ядра от расстояния.

Можно отождествить f с числом соударений в единицу времени, которые испытывает альфа-частица о внутренние границы барьера, тогда

$$f = \frac{v}{2R} \cong \frac{v}{2r_0 A^{1/3}} \cong \frac{c}{2r_0 A^{1/3}} \left[\frac{2(E_\alpha + V_0)}{\mu_\alpha c^2} \right] \quad (7)$$

где v - скорость α -частицы внутри ядра, μ_α - приведенная масса альфа-частицы

$$\mu_\alpha = \frac{m_\alpha M(A-4, Z-2)}{m_\alpha + M(A-4, Z-2)} \quad (8)$$

E_α - относительная энергия альфа-частицы

$$E_\alpha = \frac{M(A-4, Z-2)}{m_\alpha + M(A-4, Z-2)} E \quad (9)$$

Подставив в выражение () $V_0 = 35$ МэВ $E_\alpha = 5$ МэВ, получим для ядер с $A \cong 200$, $f \cong 10^{21} \text{ с}^{-1}$.

На **Рис.9** показана зависимость потенциальной энергии между альфа-частицей и остаточным ядром в зависимости от расстояния между их центрами. Кулоновский потенциал обрывается на расстоянии R , которое приблизительно равно радиусу остаточного ядра. Оценим высоту кулоновского барьера B_k

$$B_k = \frac{zZe^2}{R} \cong \frac{zZe^2}{r_0 A^{1/3}} \cong \frac{2Z}{A^{1/3}} \text{ МэВ} \quad (10)$$

Здесь Z и z - заряды (в единицах заряда электрона e) остаточного ядра и альфа-частицы соответственно. Например, для ^{238}U $B_k \cong 30$ МэВ.

Можно выделить три области.

$r < R$ - сферическая потенциальная яма глубиной V . В классической механике α -частица с кинетической энергией $E_\alpha + V_0$ может двигаться в этой области, но не способна ее покинуть. В этой области существенно сильное взаимодействие между α -частицей и остаточным ядром.

$R < r < r_e$ - область потенциального барьера, в которой потенциальная энергия больше энергии альфа-частицы, т.е. это область запрещенная для классической частицы.

$r > r_e$ - область вне потенциального барьера. В квантовой механике возможно прохождение альфа-частицы сквозь барьер (туннелирование), однако вероятность этого весьма мала

Квантово-механическое решение задачи о прохождении частицы через потенциальный барьер дает для вероятности прохождения (коэффициента прозрачности барьера) D

$$D = e^{-2G}, \quad (11)$$

где G - фактор Гамова.

$$G = \sqrt{\frac{2\mu_\alpha}{\hbar^2}} \int_R^{r_e} [V(r) - E_\alpha]^{1/2} dr \quad (12)$$

В приближении $E_\alpha \ll B_k$

$$D \cong \exp \left[-2 \sqrt{\frac{2\mu_\alpha}{E_\alpha}} \frac{zZe^2}{\hbar^2} \left(\frac{\pi}{2} - 2 \sqrt{\frac{E_\alpha}{B_k}} \right) \right] \quad (13)$$

Из полученных выражений можно вывести приведенную выше зависимость $T_{1/2}$ от E_α .

Отметим, что грубость оценки f не очень существенна и рассчитанные по этим формулам периоды полураспада передают важнейшую закономерность α -распада - сильную зависимость $T_{1/2}$ от E_α . При изменении периодов полураспада более чем на 20 порядков отличия экспериментальных значений от расчетных всего 1-2 порядка. Конечно, такие расхождения все же довольно велики. Где их источник и как надо усовершенствовать теорию, чтобы эти расхождения с экспериментом уменьшить? Какие факторы должны быть дополнительно учтены?

Приведенные выше формулы описывают эмиссию α -частиц с нулевым орбитальным моментом l . Однако возможен распад и с ненулевым орбитальным моментом, более того, в ряде случаев распад с $l = 0$ запрещен законами сохранения. В этом случае к кулоновскому $V_k(r)$ добавляется центробежный потенциал $V_u(r)$

$$V(r) = V_k(r) + V_u(r) \\ V_u = \frac{\hbar^2 \ell(1 + \ell)}{2\mu_\alpha r^2} \quad (14)$$

Хотя высота центробежного барьера для тяжелых ядер при $l = 8$ составляет всего около 10% при от высоты кулоновского барьера и центробежный потенциал спадает быстрее, чем кулоновский, эффект вполне ощутим и для больших l может приводить к подавлению α -распада более, чем на 2 порядка. Результаты расчетов прозрачности барьера весьма чувствительны к средним радиусам ядер R . Так изменение R всего на 4% приводит к изменению $T_{1/2}$ в 5 раз. Между тем, ядра с $A > 230$ могут быть сильно деформированы, что приводит к тому, что α -частицы охотнее вылетают вдоль большой оси эллипсоида, а средняя вероятность вылета отличается от таковой для сферического ядра. Большую чувствительность периодов полураспада от радиусов можно использовать, определяя радиусы ядер по экспериментальным значениям периодов полураспада.

Выше никак не учитывалась структура состояний начального и конечного ядер и тесно связанная с этим проблема образования альфа-частицы в ядре, вероятность которой молчаливо полагалась равной 1. Для четно-четных ядер это приближение довольно хорошо описывает эксперимент. Однако если перестройка структуры исходных ядер в конечные заметно затруднена то необходимые для учета этих эффектов модификации предэкспоненциального множителя f , могут приводить к изменению расчетных значений приблизительно на два порядка.

Из теоретического анализа следует, что альфа-частицы не существуют в α -распадающемся ядре все время, а с некоторой конечной вероятностью возникают на его поверхности перед вылетом. Имеющиеся данные свидетельствуют также о том, что в поверхностном слое тяжелых ядер, по-видимому, существуют α -частичные группировки нуклонов (альфа-кластеры).

Классификация альфа-переходов основывается на структурных факторах, связанных с вероятностью образования α -частицы. α -распад идет на 2-4 порядка быстрее, когда альфа-частица образуется из нейтронных и протонных пар, по сравнению с распадом, когда α -частица образуется из неспаренных нуклонов. В первом случае α -распад называется благоприятным, и такими оказываются все α -переходы между основными состояниями четно-четных ядер. Во втором случае α -распад называется неблагоприятным.

α -распад возбужденных ядер изучается с помощью ядерных реакций. Отдельные случаи распада нижних возбужденных состояний тяжелых ядер, приводящего к испусканию т. н. длиннопробежных α -частиц, известны давно и причисляются к явлению радиоактивности. Наблюдаемые времена жизни ядер лежат в диапазоне от 10^{-11} с (α -распад нейтронных резонансов, до 10^{-22} с (α -распад уровней легких ядер). Некоторые распадающиеся состояния легких ядер имеют приведенные ширины, близкие к максимально возможным (к т. н. вигнеровскому пределу), что указывает на их ярко выраженный альфа-кластерный характер. Изучение α -распада высоковозбужденных состояний ядер - один из информативных методов исследования ядерной структуры при больших энергиях возбуждения.

2.2 Бета - распад

Бета-распад (β - распад) – самопроизвольное превращение ядер, сопровождающееся испусканием (или поглощением) электрона и антинейтрино или позитрона и нейтрино. Известны типы бета-распада: электронный распад (превращение нейтрона в протон), позитронный распад (протона в нейтрон) и электронный захват. При электронном бета-распаде заряд ядра увеличивается на 1, при позитронном – уменьшается на 1; массовое число не меняется. К бета распаду относится также спонтанное превращение свободного нейтрона в протон, электрон и антинейтрино.

Бета-распад - спонтанное превращение ядра (A, Z) в ядро-изобар ($A, Z \pm 1$) в результате испускания лептонов (электрон и антинейтрино, позитрон и нейтрино), либо поглощения электрона с испусканием нейтрино (e^- -захват).

Бета-распад ядер – самопроизвольное взаимное превращение внутриядерных нейтронов и протонов, происходящее по одному из перечисленных ниже направлений с испусканием или поглощением электронов (e^-) или позитронов (e^+), нейтрино (ν) или антинейтрино ($\bar{\nu}$).

Электронный β -распад; β^- -распад: $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$

Например: ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + e^- + \bar{\nu}$ (${}^{14}_6\text{C} \xrightarrow{\beta^-} {}^{14}_7\text{N}$)

Позитронный β -распад; β^+ распад: $p \rightarrow n + e^+ + \nu$

Например: ${}^{11}_6\text{C} \rightarrow {}^{11}_5\text{B} + e^+ + \nu$ (${}^{11}_6\text{C} \xrightarrow{\beta^+} {}^{11}_5\text{B}$)

Электронный захват: $p + e^- \rightarrow n + \nu$

Например: ${}^7_6\text{Be} + e^- \rightarrow {}^7_3\text{Li} + \nu$ (${}^7_6\text{Be} \xrightarrow{e^-} {}^7_3\text{Li}$)

Бета-излучение - корпускулярное излучение с непрерывным энергетическим спектром, состоящее из отрицательно или положительно заряженных электронов или позитронов (β^- - или β^+ - частиц) и возникающее при радиоактивном β - распаде ядер или нестабильных частиц. Характеризуется граничной энергией спектра E_β .

β - радиоактивность (бета-излучение) представляет собой поток частиц с массой, равной $1/1837$ массы протона, образующихся при бета-распаде различных элементов от самых легких (нейтрон) до самых тяжелых (радий-228). Отрицательно заряженная бета-частица фактически представляет собой электрон, положительно заряженная - позитрон. Бета-излучение обладает большей проникающей способностью по сравнению с α -излучением, но все равно может быть остановлено сравнительно тонким (несколько сантиметров) слоем металла или пластика.

Бета – частицы – электроны и позитроны, испускаемые при бета-распаде ядер и свободного нейтрона.

β^- -распад характерен для нейтроноизбыточных изотопов, в которых число нейтронов больше, чем в устойчивых (а для элементов с $Z \geq 83$ – больше, чем в β -стабильных, испытывающих только α -распад); напротив, β^+ -распад и электронный захват свойственны нейтронодефицитным изотопам, более лёгким, чем устойчивые или β -стабильные.

Известно примерно 1500 β -радиоактивных изотопов всех элементов Периодической системы кроме самых тяжёлых ($Z=102, 103, 104$), для которых пока β -радиоактивность не была отмечена. Энергия β -распада ныне известных изотопов лежит в пределах от $E_{\beta^-}=0,0186$ МэВ (${}^3_1\text{H} \xrightarrow{\beta^-} {}^3_2\text{He}$) до $E_{\beta^+}=16,6$ МэВ (${}^{12}_6\text{N} \xrightarrow{\beta^+} {}^{12}_7\text{C}$); периоды полураспада заключены в широком интервале времён, от $1,3 \cdot 10^{-2}$ сек (${}^{12}_6\text{N}$) до $2 \cdot 10^{13}$ лет (природный радиоактивный изотоп ${}^{180}\text{W}$).

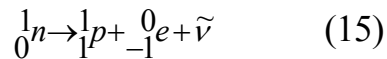
Энергия β -распада, E_β , делится между тремя частицами – электроном (позитроном), антинейтрино (нейтрино) и остаточным ядром. В результате β -частицы, в отличие от α -частиц, не обладают строго определённой энергией, и спектр их является не линейчатым, а сплошным – от нуля до $E_{\beta\text{макс}} \cong E_\beta$ (или $E_{\beta\text{макс}} \cong E_\beta - E^*$, если остаточное ядро оказывается в возбуждённом состоянии). Обе частицы, испускаемые или поглощаемые при β -распаде, - электрон (позитрон) и антинейтрино (нейтрино) – обладают собственным моментом количества движения – спином, равным $\frac{1}{2}$ (в единицах \hbar). Поэтому разность полных моментов количества движения (спинов) исходного и конечного ядер при β -распаде всегда целочисленна: $\Delta I = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

2.2.1 Электронный β -распад

β -Распад характерен для большого числа радиоактивных изотопов. В результате опытов по изучению отклонения β -частиц в магнитном и электрическом полях было установлено, что (β^- -лучи являются потоком электронов, движущихся со скоростью, составляющей от 0,1 до 0,99 скорости света. Внутри ядер электроны

существовать не могут, они возникают при β -распаде в результате превращения нейтрона в протон. Этот процесс может происходить не только внутри ядра, но и со свободными нейтронами.

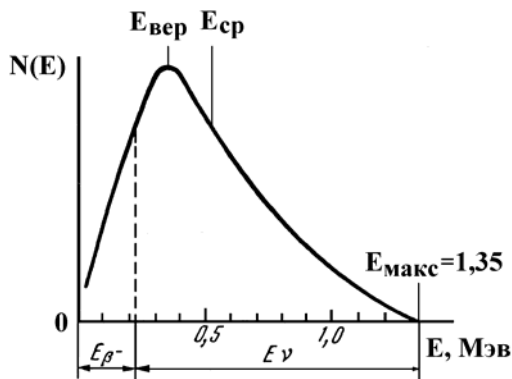
При бета-распаде из ядра вылетает электрон. Измерения показали, что в этом процессе наблюдается кажущееся нарушение закона сохранения энергии, так как суммарная энергия протона и электрона, возникающих при распаде нейтрона, меньше энергии нейтрона. В 1931 году В.Паули высказал предположение, что при распаде нейтрона выделяется еще одна частица с нулевыми значениями массы и заряда, которая уносит с собой часть энергии. Новая частица получила название **нейтрино** (маленький нейтрон). Из-за отсутствия у нейтрино заряда и массы эта частица очень слабо взаимодействует с атомами вещества, поэтому ее чрезвычайно трудно обнаружить в эксперименте. Ионизирующая способность нейтрино столь мала, что один акт ионизации в воздухе приходится приблизительно на 500 км пути. Эта частица была обнаружена лишь в 1953. В настоящее время известно, что существует несколько разновидностей нейтрино. В процессе распада нейтрона возникает частица с нулевой массой покоя, которая называется **электронным антинейтрино**. Она обозначается символом $\bar{\nu}$.



Электрон, образующийся в результате распада одного из ядерных нейтронов, немедленно выбрасывается из «родительского дома» (ядра) с огромной скоростью, которая может отличаться от скорости света лишь на доли процента. Так как распределение энергии, выделяющейся при β -распаде, между электроном, нейтрино и дочерним ядром носит случайный характер, β -электроны могут иметь различные скорости в широком интервале.

При каждом акте β -распада энергия распределяется между β -частицей и антинейтрино по закону случая, поэтому β -излучение имеет непрерывный энергетический спектр (**Рис.10**). Сумма энергий (β -частицы и антинейтрино всегда равна постоянной величине, характерной для данного радиоактивного изотопа и называемой максимальной энергией превращения.

Рис.10. β -спектр ${}^{40}\text{K}$: $N(E)$ - число β -частиц с энергией



β -Распад имеет место при относительном избытке нейтронов в ядре. Поскольку число нуклонов при β -распаде не меняется, массовое число ядра остается тем же.

Согласно правилу сдвига Фаянса и Содди, при β -распаде зарядовое число Z увеличивается на единицу, а массовое число A остается неизменным.

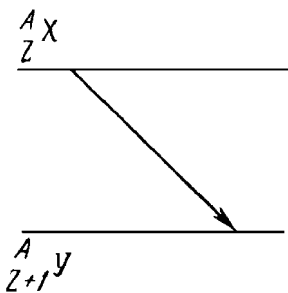
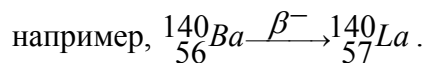
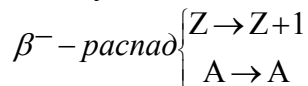


Рис.11. Схематическое изображение β -распада.

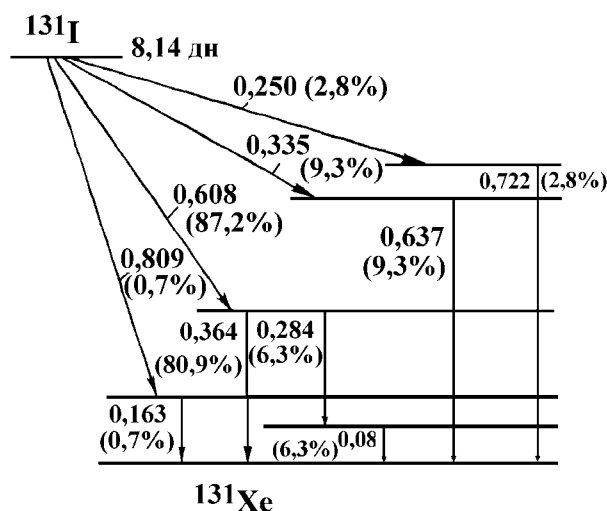
Дочернее ядро оказывается ядром одного из изотопов элемента, порядковый номер которого в Периодической таблице элементов на единицу превышает порядковый номер исходного ядра.

На схемах электронный β -распад изображается стрелкой, направленной вправо (**Рис.11** и **Рис.12**).

Нейтрино (итал. Neutrino, уменьшит. от neutrone – нейтрон) (ν), стабильная незаряженная элементарная частица со спином $1/2$ и, возможно, нулевой массой; относится к лептонам. Нейтрино участвуют только в слабом и гравитационном взаимодействии и поэтому чрезвычайно слабо взаимодействуют с веществом. Различают электронное нейтрино (ν_e), всегда выступающее в паре с электроном или позитроном, мюонное нейтрино (ν_μ), выступающее в паре с мюоном, и τ -нейтрино (ν_τ), связанное с тяжёлым лептоном. Каждый тип нейтрино имеет свою античастицу ($(\bar{\nu}_e, \bar{\nu}_\mu, \bar{\nu}_\tau)$), отличающуюся от нейтрино знаком соответствующего лептонного заряда и спиральностью. Нейтрино имеют левую спиральность (спин направлен против движения частицы), а антинейтрино – правую (спин – по направлению движения).

Антинейтрино ($\bar{\nu}$) - античастица нейтрино, отличающегося от него знаком лептонного заряда и спиральностью.

Рис.12. Схема распада ^{131}I



Теория β -распада была создана в 1933 году Э. Ферми, который использовал гипотезу В. Паули о рождении в β -распаде нейтральной частицы, имеющей близкую к нулю массу покоя и названной нейтрино ν . Ферми обнаружил, что β -распад обусловлен новым типом взаимодействия частиц в природе – «слабым» взаимодействием и связан с процессами превращения в родительском ядре нейтрона в протон с испусканием электрона e^- и антинейтрино $\bar{\nu}$ (β^- -распад), протона в нейтрон с испусканием позитрона e^+ и нейтрино ν (β^+ -распад), а также с захватом протоном атомного электрона и испусканием нейтрино ν (электронный захват).

В 1934 Ферми заложил основы теории слабых взаимодействий и β -распада. К 1958 эта теория была обобщена в универсальную четырехфермионную теорию слабых взаимодействий, согласно которой элементарный процесс слабого взаимодействия представляет собой локальное взаимодействие четырех фермионов, т. е. частиц с полуцелыми спинами. В настоящее время процессы как слабого, так и электромагнитного взаимодействия находят объяснение в новой теории - объединенной теории электрослабых взаимодействий. Согласно этой теории, слабое взаимодействие осуществляется путем обмена виртуальными промежуточными бозонами. В теории Ферми предполагалось, что взаимодействие, которое приводит к бета-распаду мало по сравнению с взаимодействием, которое формирует состояния ядра.

В процессе β -распада выделяется энергия.

$$E_{\beta^-} = [M^{\text{я}}(A, Z) - M^{\text{я}}(A, Z+1) - m_e]c^2 - \beta^- \text{-распад}, \quad (16a)$$

$$E_{\beta^+} = [M^{\text{я}}(A, Z) - M^{\text{я}}(A, Z-1) - m_e]c^2 - \beta^+ \text{-распад}, \quad (16б)$$

$$E_{e-\text{з}} = [M^{\text{я}}(A, Z) + m_e - M^{\text{я}}(A, Z-1)]c^2 - e\text{-захват}, \quad (16в)$$

где $M^{\text{я}}$ - массы ядер, m_e - масса электрона. Так как табулируются массы или избытки масс атомов, то для энергий бета-распадов можно записать

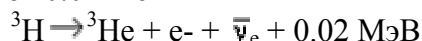
$$E_{\beta^-} = [M^{\text{ат}}(A, Z) - M^{\text{ат}}(A, Z+1)]c^2 - \beta^- \text{-распад}, \quad (17a)$$

$$E_{\beta^+} = [M^{\text{ат}}(A, Z) - M^{\text{ат}}(A, Z-1)]c^2 - 2m_e c^2 - \beta^+ \text{-распад}, \quad (17б)$$

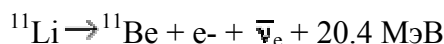
$$E_{e-\text{з}} = [M^{\text{ат}}(A, Z) - M^{\text{ат}}(A, Z-1)]c^2 - e\text{-захват}, \quad (17в)$$

где $M^{\text{ат}}$ - массы атомов. (Здесь мы пренебрегли разностью энергий связи электронов в начальном и конечном атомах.) Выделяющуюся в результате β -распада энергию в основном уносят легкие частицы - лептоны (электрон, электронное антинейтрино, позитрон, электронное нейтрино).

Энергии β -распада варьируются от 0.02 МэВ



до ~20 МэВ



Периоды полураспада также изменяются в широком диапазоне от 10^{-3} с до 10^{16} лет. Большие времена жизни β -радиоактивных ядер объясняются тем, что β -распад происходит в результате слабого взаимодействия.

Ядра, испытывающие β -распад, расположены по всей периодической системе элементов. Из формулы Вайцзеккера для энергии связи ядра

$$E_{\text{св}}(A, Z) = a_1 A - a_2 A^{2/3} - a_3 Z^2/A^{1/3} - a_4 (A/2 - Z)^2/A + a_5 A^{-3/4}, \quad (18)$$

учитывая, что от Z в основном зависят кулоновская энергия и энергия спаривания, можно получить равновесное число протонов в ядре (при фиксированном A), которое определяется максимумом энергии связи.

$$Z_{\text{равн}} = \frac{2a_4 A}{a_3 A^{2/3} + 4a_4} \approx \frac{A}{0,015 A^{2/3} + 2} \quad (19)$$

Так как $A=N+Z$, формула (19) определяет соотношение между числом протонов Z и нейтронов N для ядер долины стабильности. При $Z < Z_{\text{равн}}$ ядро нестабильно к β^- -распаду, а при $Z > Z_{\text{равн}}$ к β^+ -распаду и e -захвату. При всех A β -стабильные ядра должны группироваться вокруг значений $Z_{\text{равн}}$. Из (2) видно, что при малых A $Z_{\text{равн}} \simeq A/2$ т. е. стабильные легкие ядра должны иметь примерно одинаковое количество протонов и нейтронов (роль кулоновской энергии мала). С ростом A роль кулоновской энергии увеличивается и количество нейтронов в устойчивых ядрах начинает превышать количество протонов. На левой части **Рис.13**

показаны параболы масс для ядер с нечетным $A = 125$. Стабильное ядро ^{125}Te находится в минимуме массовой параболы (соответственно в максимуме параболы для энергии связи). ^{125}In , ^{125}Sn , ^{125}Sb подвержены β^- -распаду, ^{125}I , ^{125}Xe , ^{125}Cs , ^{125}Ba - β^+ -распаду. Чем больше энергия бета-распада ядер (разность масс между соседними изобарами), тем они дальше от линии стабильности.

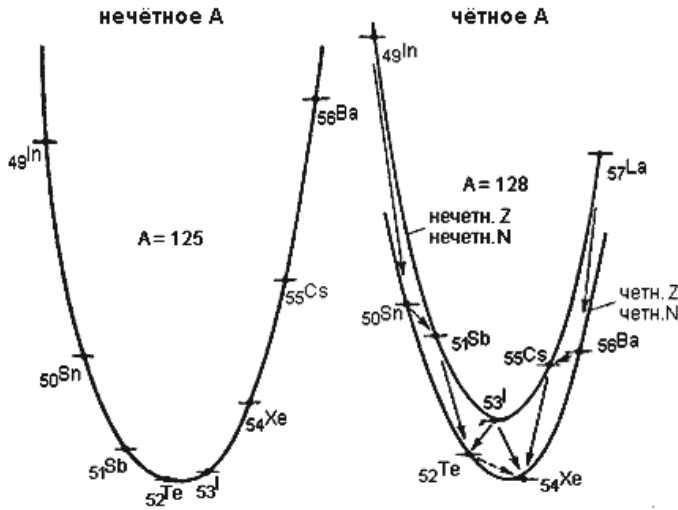


Рис.13. Параболы масс для ядер с нечетным A , и с четным A (нечетно-нечетных и четно-четных ядер)

Для четных A вместо одной параболы, за счет энергии спаривания (последний член в формуле (1)), получаются две параболы (правая часть **Рис.**): для нечетно-нечетных ядер и для четно-четных. Несмотря на то, что энергия спаривания невелика по сравнению с полной энергией связи ядра (для ядер с $A \sim 100$ энергия связи порядка 1000 МэВ, расстояние между

параболами около 2 МэВ), это приводит к важным следствиям. Некоторые нечетно-нечетные ядра (например ^{128}I) могут испытывать как β^- -распад, так и β^+ -распад и e -захват. Стабильных четно-четных ядер значительно больше, чем стабильных ядер с нечетным A и, тем более, чем стабильных нечетно-нечетных ядер, которых всего четыре (^2H , ^6Li , ^{10}B , ^{14}N). При данном A стабильных четно-четных ядер может быть несколько (например, ^{136}Xe , ^{136}Ba , ^{136}Ce). Элементы с нечетным Z редко имеют больше одного стабильного изотопа, в то время как для элементов с четным Z это не редкость (^{112}Sn , ^{114}Sn , ^{115}Sn , ^{116}Sn , ^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn , ^{122}Sn , ^{124}Sn).

В результате бета-распада образуются три частицы: конечное ядро и пара лептонов. Энергия, сообщаемая ядру в силу его большой массы, мала, и ею можно пренебречь. Поэтому кинетическая энергия, выделяющаяся при бета-распаде практически целиком уносится парой лептонов, причем распределение энергий между ними может быть любым. Таким образом, энергетический спектр позитронов (электронов) и нейтрино (антинейтрино) должен быть непрерывным в интервале от 0 до E_β .

Характерной чертой всех видов бета-распада является участие в них нейтрино или антинейтрино. Впервые гипотеза о существовании нейтрино была выдвинута Паули в 1930 для «спасения» законов сохранения энергии и момента количества движения. Непрерывный характер спектра электронов (позитронов) никак не удавалось объяснить без отказа от закона сохранения энергии. Гипотеза нейтрино позволила не отказаться от столь фундаментального принципа. Прошли многие годы, пока Коуэну и Райнесу удалось зафиксировать электронное антинейтрино.

Бета-распад происходит в результате слабых взаимодействий. На кварковом уровне при бета-распаде происходит переход d -кварка в u -кварк или наоборот. На нуклонном уровне это соответствует переходам нейтрона в протон или протона в нейтрон. Причем если нейтрон может переходить в протон в свободном состоянии, то обратный переход возможен только для протонов в ядре. Бета-распады разделяются на разрешенные и запрещенные, различающиеся вероятностями переходов. К разрешенным переходам относятся переходы, при которых суммарный орбитальный момент l , уносимый электроном и нейтрино, равен нулю. Запрещенные переходы подразделяются по порядку запрета, который определяется орбитальным моментом l . Если $l=1$, то это запрещенный переход первого порядка, $l_{\min} = 2$ - второго порядка и т.д.

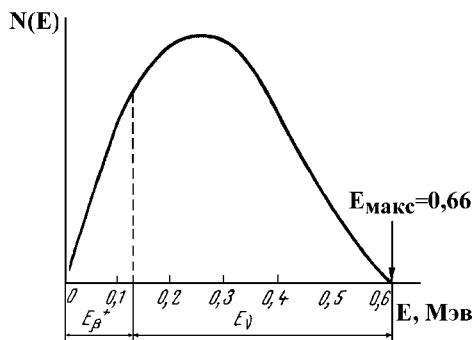


Рис.14. β^+ - спектр ^{64}Cu

При прочих равных условиях отношения вероятностей вылета частицы с орбитальными моментами $l = 0$ (w_0) и $l \neq 0$ (w_1)

$$w_1/w_0 \simeq (R/\lambda^*)^{2l}, \quad (20)$$

где R - радиус ядра, λ^* - длина волны.

Бета-распады также делятся на переходы типа Ферми, при которых спины вылетающих лептонов антипараллельны, и типа Гамова - Теллера, при которых спины вылетающих лептонов параллельны. Вероятность β -перехода зависит от энергии β -распада приблизительно как E^5 .

2.2.2 Позитронный β^+ -распад

Наряду с электронным β^- -распадом обнаружен так называемый позитронный β^+ -распад, при котором из ядра вылетают позитрон и нейтрино. Позитрон – это частица-двойник электрона, отличающаяся от него только знаком заряда. Существование позитрона было предсказано выдающимся физиком П.Дираком в 1928 г. Через несколько лет позитрон был обнаружен в составе космических лучей.

Позитрон (от лат. *Positivus* – положительный и ...трон), (e^+) – античастица электрона. Позитрон стабилен, но в веществе из-за аннигиляции с электронами (e^-) существует очень короткое время. Позитрон образуется в процессах рождения пар e^+e^- гамма квантами, при распаде мюонов и т.д.

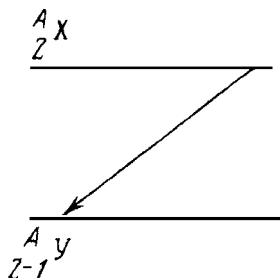
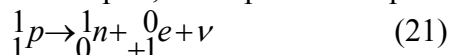


Рис.15. Схематическое изображение β^+ -распада

β^+ -Распад наблюдается преимущественно у искусственных радиоактивных изотопов. Позитрон отличается от электрона только положительным знаком заряда. Этот вид распада характерен для ядер, содержащих избыточное число протонов; протон ядра превращается в нейтрон, позитрон и нейтрино (ν):

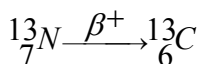


Позитронное излучение, подобно электронному, имеет непрерывный энергетический спектр с характерной величиной максимальной энергии (**Рис.13**).

При β^+ -распаде атомный номер вновь образованного ядра уменьшается на единицу, а массовое число практически не изменяется:

$$\beta^+ - \text{распад} \begin{cases} Z \rightarrow Z-1 \\ A \rightarrow A \end{cases}$$

например,



Схематически β^+ -распад изображается стрелкой, направленной влево (**Рис.15 и 16**).

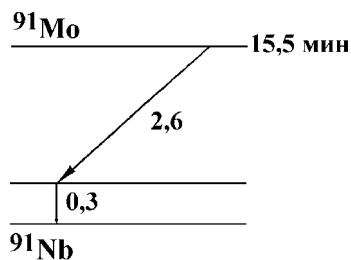


Рис.16. Схема распада ${}^{91}\text{Mo}$

Позитрон недолговечен. После замедления в веществе он соединяется с каким-либо электроном, в результате чего происходит образование двух γ -квантов с энергией 0,51 Мэв каждый. Этот процесс называется аннигиляцией. В отличие от ядерного γ -излучения, аннигиляционное излучение рождается вне ядра.

2.2.3 Электронный захват

Электронный захват – вариант β -распада, при котором захват ядром электрона с одной из атомных оболочек, чаще всего с ближайшей к ядру К-оболочки (К-захват), реже – со следующих, L- и M-оболочек (соответственно, L и M-захват).

Электронный захват так же, как и β^+ -распад, наблюдается при избыточном числе протонов в ядре. Если энергия ядра недостаточна для излучения позитрона, то оно может захватить периферический электрон атома, обычно с внутренней К-оболочки. Для таких электронов вероятность нахождения внутри ядра наибольшая. Процесс захвата электрона часто называют КС-захватом и обозначают буквами «Э. З.» или «К».

Электронному захвату соответствует превращение протона ядра в нейтрон:

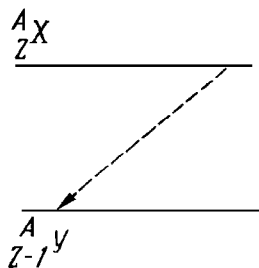
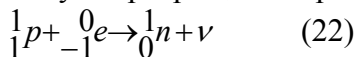
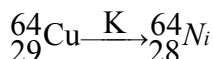


Рис.17. Схематическое изображение К-захвата

При этом атомный номер нового радиоактивного ядра, как и при позитронном распаде, уменьшается на единицу, а массовое число не изменяется:

$$\text{К-захват} \begin{cases} Z \rightarrow Z-1 \\ A \rightarrow A \end{cases}$$

например,



На схемах электронный захват обозначают пунктирной стрелкой, направленной влево (**Рис.17 и 18**).

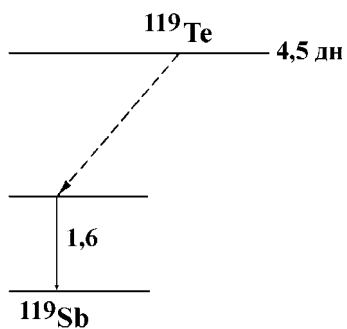


Рис.18. Схема распада ^{113}Te

В случае захвата ядром орбитального электрона образуются два продукта: конечное ядро и нейтрино. Распределение энергий между ними является однозначным, и практически вся она уносится нейтрино. Таким образом, спектр нейтрино при е-захвате при фиксированных состояниях начального и конечного ядра будет монохроматическим в отличие от бета-распада.

В результате электронного захвата в К-оболочке атома образуется вакантное место, которое занимает один из внешних орбитальных электронов. Этот переход сопровождается испусканием характеристического рентгеновского излучения образующегося дочернего атома, что и позволяет установить наличие К-захвата.

Интересным свойством электронного захвата является наличие некоторой (хотя и очень слабой) зависимости его скорости от химического состояния превращающихся атомов. Возникновение такой зависимости определяется тем, что этом процессе ядро захватывает электрон с какой-либо из атомных оболочек, а вероятность подобного захвата определяется строением не только отдающий ядро электрон внутренней оболочки, но и (в меньшей степени) более отдалённых, в том числе и валентных оболочек. Мгновенно происходящее изменение заряда ядра при β -распаде влечёт за собой последующую перестройку («встряску») электронных атомных оболочек, возбуждение, ионизацию атомов и молекул, разрыв химических связей.

При электронном захвате возможно возникновение электронов Оже.

Оже – электроны - электроны, возникающие в результате возбуждения (ионизации) атомов с передачей безызлучательным образом энергии другому электрону (т.н. Оже - электрону), который может выйти в вакуум. Оже-эффект (открыт французом П.Оже в 1923) – явление, в котором возбуждённый атом возвращается в исходное невозбуждённое состояние путём испускания электрона с энергией, характерной для данного элемента - используется в Оже - спектроскопии.

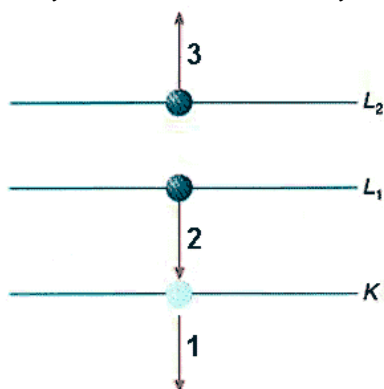


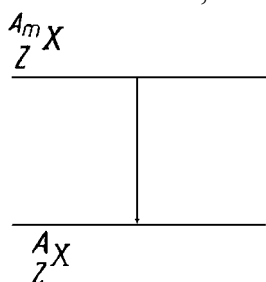
Рис.19. Схема образования электронов Оже

В ходе электронного захвата электрон удаляется с внутренней оболочки атома (например, К-оболочки). В результате этого атом ионизируется. Ионизированное состояние атома неустойчиво, атом будет находиться в нем до тех пор, пока электрон с более высокой орбиты (например, с L-оболочки) не упадет на вакансию, созданную электроном, покинувшим атом. Выделяющаяся при этом энергия может быть испущена в виде кванта характеристического рентгеновского излучения, но может быть передана третьему атомному электрону, который в результате вылетает из атома, т. е. наблюдается оже-эффект (**Рис.19**). Энергия может передасться, например, электрону L -оболочки, который в результате будет испущен атомом, обладая характеристической энергией, переданной ему в результате безизлучательного перехода электрона L-оболочки на вакансию в К-оболочке. Этот электрон называется KLL-оже-электроном.

2.3 Изомерный переход

Гамма-излучение иногда также рассматривается как особый вид радиоактивности, хотя оно и не приводит к изменению состава ядра – ядро лишь переходит при этом с одного энергетического уровня на другой.

Существуют ядра, которые состоят из одинакового числа протонов и одинакового числа нейтронов, но тем не менее различаются своими радиоактивными свойствами (прежде всего периодом полураспада); такие ядра называются изомерными. Изомерные ядра находятся на различных энергетических уровнях. Ядро-изомер, которое находится на более высоком энергетическом уровне, принято называть возбужденным, или метастабильным, и обозначать звездочкой или индексом *m* возле массового числа, например: $^{80*}\text{Br}$ или ^{80m}Br .



Переход ядра из метастабильного в основное (невозбужденное) состояние называют изомерным переходом (И. П.).

Рис.20. Схематическое изображение изомерного перехода

Изомерный переход сопровождается γ -излучением. γ -Лучи представляют собой коротковолновое (с длиной волны 10^{-9} - 10^{-12} см) электромагнитное излучение. Атомный номер и массовое число при изомерном переходе не изменяются:

$$\text{И.П.} \begin{cases} Z \rightarrow Z \\ A \rightarrow A \end{cases}$$

например,

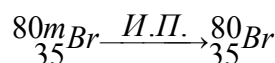
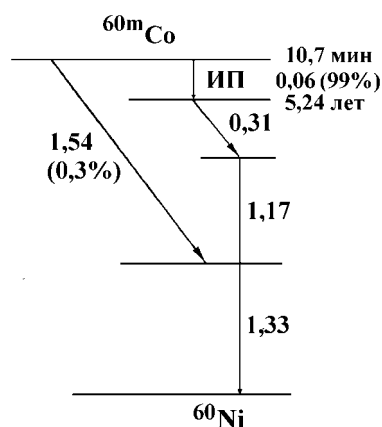


Рис.21. Схема распада ^{60m}Co .

Испускание γ -квантов на схемах распада изображается вертикальной стрелкой (**Рис.20 и 21**).

Явление ядерной изомерии особенно распространено в области значений *Z* и *N*, приближающихся к «магическим», отвечающим целиком заполненным протонным или нейтронным оболочкам: 50, 82 и 126. Примеры изомеров $^{93m}_{41}\text{Nb}$ (*T*=12 лет), $^{135m}_{56}\text{Ba}$ (*T*=28,7 час), $^{199}_{80}\text{Hg}$ (42 мин).

γ -Излучение характеризует особый тип распада лишь при изомерном переходе. Очень часто другие типы распада также сопровождаются γ -излучением. В результате любого радиоактивного процесса дочернее ядро может оказаться в возбужденном состоянии. Однако, если энергия возбуждения излучается путем испускания γ -квантов практически одновременно с актом распада, который привел к возбужденному состоянию ядра, то не имеет смысла говорить о самостоятельном типе распада.

Для многих ядерных изомеров наблюдается так называемая внутренняя электронная конверсия: возбужденное ядро, не излучая γ -квантов, передает свою избыточную энергию электронным оболочкам, вследствие чего один из электронов вылетает из атома. После внутренней конверсии возникает вторичное излучение в рентгеновской и оптической областях вследствие заполнения одним из электронов освободившегося места и последующих переходов. Участие электронных оболочек в конверсионных переходах приводит к тому, что время жизни соответствующих изомеров зависит (хотя и очень слабо) от химического состояния превращающихся атомов.

Внутренняя конверсия может быть легко обнаружена, так как конверсионные электроны (e^-) имеют линейчатый спектр в отличие от непрерывного спектра ядерных β^- -частиц. Внутренняя конверсия всегда сопровождается характеристическим рентгеновским излучением.

Замечание. Известны и такие ядерные изомеры, для которых преобладает не γ -излучение, но распад по какому-либо из основных типов распада. Так, изомер $^{176m}_{71}\text{Lu}$ (*T*=3,7 часа) испытывает, как и основной изотоп ^{176}Lu , β^- -распад; изомер $^{212m}_{84}\text{Po}$ (*T*=45 сек), как и основной изотоп ^{212}Po , α -распад; изомер $^{242m}_{95}\text{Am}$ (*T*=14 мсек) – спонтанное деление.

2.4 Спонтанное деление

Четвертый вид радиоактивности, открытый в 1940 Г.Н.Флеровым и К.А.Петржаком, связан со спонтанным делением ядер, в процессе которого некоторые достаточно тяжелые ядра распадаются на два осколка с примерно равными массами. Спонтанное (самопроизвольное) деление впервые было обнаружено

для природного урана. Ядра урана могут делиться различным образом, давая два осколка (например, $^{56}\text{Ba}-^{36}\text{Kr}$, $^{54}\text{Xe}-^{38}\text{Sr}$ и т.п.). В 1 г естественного урана происходит в среднем одно деление в минуту.

Спонтанное деление – самопроизвольный распад тяжёлых ядер на два (редко – три или четыре) осколка – ядра элементов середины Периодической таблицы.

Рис.22. Сводка данных о периодах полураспада тяжёлых ядер относительно спонтанного деления

Спонтанное деление становится энергетически выгодным, начиная уже примерно с $Z=50$. Однако благодаря электростатическому отталкиванию между осколками деления возникает потенциальный барьер (подобно тому, как это имеет место для α -распада), который не позволяет ядру мгновенно разделиться и обуславливает существование спонтанного деления, как особого вида радиоактивности, наблюдаемого лишь для самых тяжёлых элементов ($Z \geq 90$). Делению способствует кулоновское отталкивание между протонами, энергия которого ($U_{\text{кул}}$) в сферическом зерне с радиусом r пропорциональна Z^2/r ; делению препятствует стремящееся сохранить сферическую форму ядра поверхностное натяжение: его энергия $U_{\text{п.н.}}$ пропорциональна поверхности ядра, т.е. r^2 . В результате способность ядер к

делению возрастает с увеличением отношения $U_{\text{кул}}/U_{\text{п.н.}}$, пропорционального Z^2/r^3 , а тем самым и параметру деления Z^2/A , поскольку объём ядра $(4/3)\pi r^3$ пропорционален числу содержащихся в ядре нуклонов, т.е. массовому числу ядра A . Энергетической выгодности спонтанного деления отвечает условие $Z^2/A \geq 16$, мгновенному делению $Z^2/A \geq 47$.

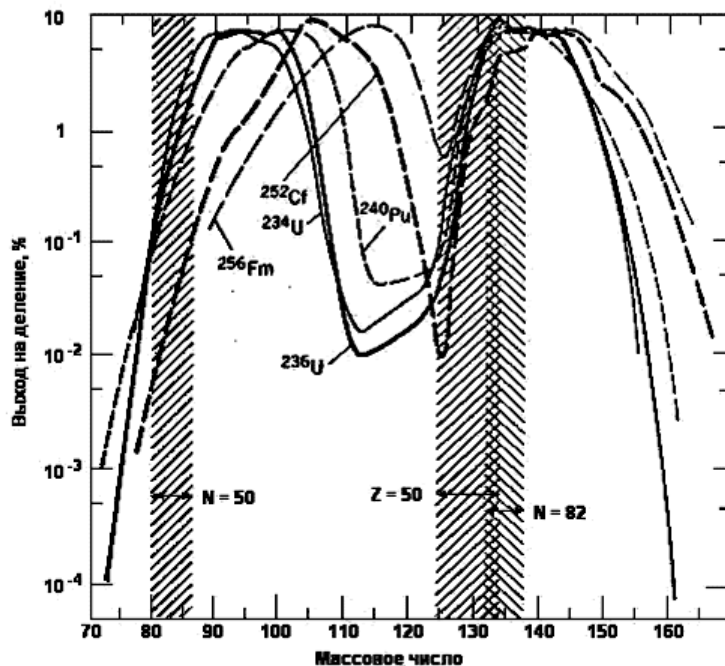


Рис.23. Массовые распределения осколков деления тепловыми нейтронами ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu и спонтанного деления ^{252}Cf , ^{256}Fm . Заштрихованные области указывают приблизительное расположение ядер с замкнутыми оболочками

Сводка данных о периодах полураспада ядер по механизму спонтанно деления приведена на **Рис.22**. В большинстве случаев делящиеся ядра являются, в основном, α - или β - активными, а спонтанное деление оказывается маловероятным каналом распада. Известен, однако, и ряд изотопов, для которых спонтанное деление – это главный, а иногда и единственный из наблюдавшихся до сих пор канал распада: таковы, например, ^{256}Fm ($T=160$ мин) и ^{254}Cf ($T=60,5$ суток). Спонтанное деление и вслед за ним - α -распад есть основные виды радиоактивности, ограничивающие перспективы получения новых трансурановых элементов.

Разнообразие вариантов осколочных пар не позволяет дать определённые однозначные правила смещения по периодической системе при спонтанном делении; с наибольшей вероятностью реализуется несимметричное деление на тяжёлый и лёгкий осколки, заряды и массы которых составляют примерно 60% и 40% от заряда и массы делящегося ядра. Поскольку отношение N/Z для изотопов тяжёлых элементов выше, чем для устойчивых изотопов середины Периодической системы, спонтанное деление сопровождается испусканием нейтронного (в среднем от 2 до 4 для разных ядер), а, кроме того, осколки деления оказываются перегруженными нейтронами и испытывают последовательный ряд β^- -распадов.

Кинетическая энергия осколков деления сравнительно мало зависит от энергии возбуждения делящегося ядра, так как излишняя энергия обычно, идет на возбуждение внутреннего состояния осколков. На **Рис.23** показаны массовые распределения осколков деления ^{234}U и более тяжелых ядер. Видно, что

массовые распределения тяжелых осколков близки, в то время как средняя масса легких осколков меняется от ~ 90 у ^{234}U до ~ 114 у ^{256}Fm (**Рис.24**).

Средняя масса легкой группы практически линейно растет с ростом массы делящегося ядра, в то время как средняя масса тяжелой группы остается практически неизменной ($A \approx 140$). Таким образом, практически все добавочные нуклоны идут в легкие осколки. На **Рис.23** заштрихованы области ядер с магическими числами протонов и нейтронов. Для $Z=50$ стабильным ядрам соответствует $Z/A \approx 0.4$ ($A=125$). Нейтроноизбыточные осколки деления имеют Z/A до ~ 0.38 ($A=132$), т.е. около 7 «лишних» нейтрона. Как раз на краю тяжелой группы осколков находится дважды магическое ядро ^{132}Sn ($Z=50$, $N=82$). Это исключительно стабильная конфигурация определяет нижний край массового распределения тяжелых осколков. Для легких осколков этого эффекта нет. Массовое распределение легких осколков практически не попадает в область даже одного магического числа $N=50$ и существенно меньше определяется оболочечными эффектами. Оно формируется из нуклонов «оставшихся» после формирования тяжелого осколка.

По своим основным характеристикам: величине выделяемой энергии (200 МэВ), виду спектра масс осколков, числу и энергии вторичных нейтронов (мгновенных – испускаемых в момент деления и запаздывающих – вылетающих после β -распада осколков) – спонтанное деление очень схоже с делением тяжёлых ядер под действием нейтронов.

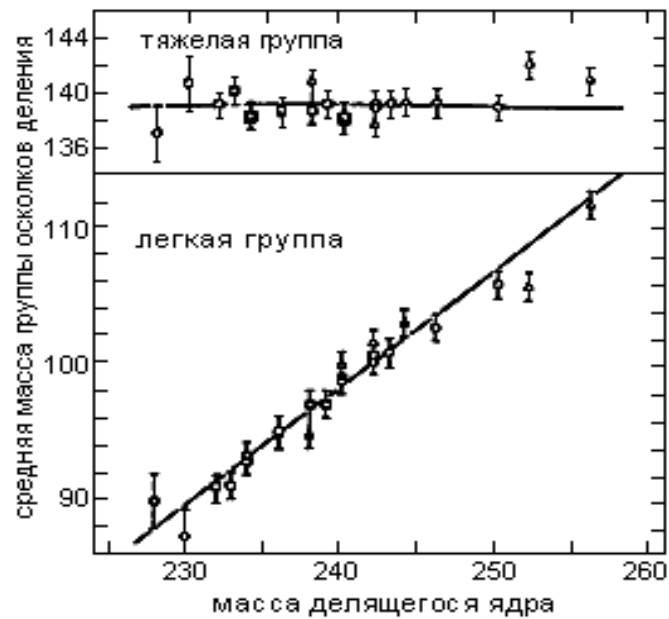


Рис.24. Зависимость средних масс легкой и тяжелой групп осколков от массы делящегося ядра

3. ЭКЗОТИЧЕСКИЕ ТИПЫ РАСПАДА

В последние два десятилетия были открыты новые типа распада искусственных изотопов, которые из-за их редкости пока называют «экзотическими».

В открытии новых типов распада существенную роль сыграли пучки радиоактивных ядер. Ранее для синтеза новых элементов на ускорителях использовались стабильные изотопы, поскольку короткоживущие радионуклиды невозможно накопить в достаточно больших количествах. Эту трудность удалось преодолеть путем использования двух последовательных ускорителей: на первом ускорителе стабильные ионы ускоряются до сверхвысоких энергий (100 МэВ – 10 ГэВ) и направляются на мишень, в мишени идут реакции фрагментации, в результате которых образуются многочисленные продукты, в том числе – радиоактивные ядра. Эти продукты за счёт энергии отдачи выбрасываются из мишени. После сепарации по массе и энергии, требуемый радионуклид попадает во второй ускоритель, где разгоняется до высокой энергии и попадает на вторую мишень. Такая схема вовлекла в сферу ядерной физики намного большее число изотопов, позволило синтезировать экзотические ядра (сильно нейтроноизбыточные или нейтронодефицитные), многие из которых претерпевают экзотические типы распада.

В частности, было обнаружено, что в тех случаях, когда энергия β -распада Q_β превышает энергию связи нейтрона (B_n), протона (B_p) или α -частицы (B_α) в дочернем ядре – продукте распада, возникает возможность сложного радиоактивного превращения: ядро – продукт β -распада – образуется в возбуждённом состоянии ($E^* > B_n, B_p$ или B_α) и немедленно выбрасывает «запоздывающий» нейтрон, протон или α -частицу.

3.1 Протонная радиоактивность

Начиная с 50-х годов физики методично приближались к открытию протонной радиоактивности ядер. Для того чтобы ядро, находящееся в основном состоянии, могло самопроизвольно испускать протон, необходимо, чтобы энергия отделения протона от ядра была положительной. Но таких ядер в земных условиях не существует, и их необходимо было создать искусственно. К получению таких ядер были очень близки российские физики в Дубне, но протонную радиоактивность открыли в 1982 году немецкие физики в Дармштадте, использовавшие самый мощный в мире ускоритель многозарядных ионов. Испускание протонов из основного состояния впервые наблюдалось для ядер ^{147}Tm и ^{151}Lu .

Протонная радиоактивность – самопроизвольный распад нейтронодефицитных ядер с испусканием протона, проникающего сквозь кулоновский электростатический барьер путём туннельного эффекта. Этот вид распада приводит к уменьшению заряда и массового числа на единицу.

Испускание протонов из основного состояния ядра обнаружено для многих ядер, расположенных вблизи границы протонной стабильности ($B_p=0$). Излучателями протонов из основного состояния являются ядра ^{151}Lu ($T_{1/2}=85$ мс), ^{113}Cs ($T_{1/2}=958$ мс), ^{147}Tm ($T_{1/2}=1050$ мс) и др.

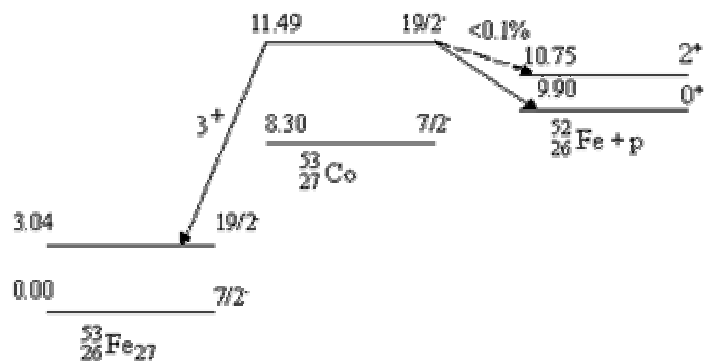
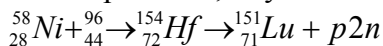
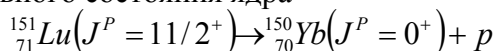


Рис.25. Протонная радиоактивность изомерного состояния ^{53m}Co

Для экспериментального наблюдения протонного распада было исследовано большое число изотопов, расположенных вблизи границы с нулевой энергией отделения протона. С этой целью различные стабильные изотопы от эрбия ($Z=68$) до висмута ($Z=83$) облучались ускоренными ионами ^{58}Ni и ^{90}Mo . В реакции, идущей с образованием составного ядра ^{154}Hf



в энергетическом спектре вылетающих частиц, была обнаружена монохроматическая линия с энергией 1.19 МэВ. Анализ результатов эксперимента показал, что наблюдаемую линию следует приписать распаду изотопа ^{151}Lu с испусканием протона из основного состояния ядра



В дальнейшем протонная радиоактивность была открыта у ядер ^{109}I и ^{113}Cs . Использование методики кремниевых детекторов дало целую группу протонных излучателей в диапазоне $Z=69 - 75$ ^{146}Tm , ^{150}Lu , ^{156}Ta и ^{160}Re . Сегодня известно свыше 30 изотопов, испускающих протоны из основного состояния ядер с $Z > 50$ от ^{105}Sb до ^{177}Tl . Открылись новые возможности для систематического исследования этого явления. Наблюдение протонной радиоактивности является прямым указанием на то, что в этой области ядер проходит протонная граница связанных состояний. Изучение каналов распада ядер вблизи границы протонной стабильности обнаруживает ряд интересных закономерностей.

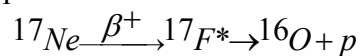
Выявлены случаи, когда оба легчайших изотопа данного элемента являются излучателями протонов ($^{150,151}\text{Lu}$, $^{146,147}\text{Tm}$).

Выявлен случай, когда легчайший изотоп ^{108}I является α -излучателем, в то время как более тяжелый изотоп ^{109}I испускает протоны из основного состояния.

Испускание протонов из изомерного состояния впервые было обнаружено на ядре ^{53}Co . Изотоп ^{53}Co получался путем бомбардировки изотопа ^{54}Fe протонами, ускоренными до 53 МэВ в реакции $^{54}\text{Fe}(p,2n)^{53}\text{Co}$. Была обнаружена протонная радиоактивность с периодом полураспада 243 мс и энергией протонов 1.59 МэВ. Испускание протонов происходило из изомерного состояния ядра $^{53\text{m}}\text{Co}$ с энергией 3.19 МэВ с образованием конечного ядра ^{52}Fe в основном состоянии (**Рис.25**). Основной вид распада из изомерного состояния - β^+ -распад. Это происходит потому, что β^+ -распад ядра $^{53\text{m}}\text{Co}$ -сверхразрешенный, так как образующееся в результате β^+ -распада ядро ^{53}Fe является «зеркальным» по отношению к ^{53}Co . Доля распадов с испусканием протонов составляет около 1.5%, что соответствует парциальному периоду полураспада 16 с.

Уменьшение энергии отделения протона при продвижении в область протоно-избыточных изотопов делает возможным радиоактивные распады с испусканием запаздывающих протонов (**Рис.26**). Исходное ядро (Z,N) в результате β^+ -распада или e -захвата превращается в ядро $(Z-1,N+1)$. Если энергия возбуждения E^* ядра $(Z-1,N+1)$ больше энергии отделения протона B_p , то открыт канал распада возбужденного состояния ядра $(Z-1,N+1)$ с испусканием протона.

Пример испускания запаздывающих протонов



В настоящее время известно свыше 70 β^+ -радиоактивных ядер, излучателей запаздывающих протонов. В **Табл. 5** приведены характеристики некоторых из них. В случае легких ядер область протонных излучателей находится относительно близко от долины стабильности. Поэтому излучатели запаздывающих протонов получают в реакциях типа $(p, 2-3n)$, $(^3\text{He}, 2-3n)$.

Табл. 5. Излучатели запаздывающих протонов

Изотоп	$T_{1/2}$, с	$Q_b - E_p$, МэВ	$*P_p$, %	Реакция
^9C	0.126	16.68	100	$^{10}\text{B}(p,2n), ^7\text{Be}(^3\text{He},n)$
^{13}O	0.09	15.81	12	$^{14}\text{N}(p,2n)$
^{21}Mg	0.121	10.66	20	$^{23}\text{Na}(p,3n), ^{20}\text{Ne}(^3\text{He},2n)$
^{33}Ar	0.174	9.32	63	$^{32}\text{S}(^3\text{He},2n), ^{35}\text{Cl}(p,3n)$
^{109}Te	4.4	7.14	3	$^{92}\text{Mo}(^{20}\text{He},3n), ^{96}\text{Ru}(^{16}\text{O},3n)$
^{111}Te	19.3	5.1	0.12	$^{102}\text{Po}(^{12}\text{C},3n), ^{98}\text{Ru}(^{16}\text{O},3n)$
^{114}Cs	0.7	8.8	$7 \cdot 10^{-2}$	$\text{La}(p,3pxn)$
^{115}Cs	1.4	5.41	$7 \cdot 10^{-4}$	$\text{La}(p,3pxn)$
^{116}Cs	3.9	6.45	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$^{92}\text{Mo}(^{32}\text{S},3p5n)$
^{118}Cs	16	4.7	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$\text{La}(p,3pxn)$
^{120}Cs	58	2.73	$7 \cdot 10^{-8}$	$\text{La}(p,3pxn)$
^{181}Hg	3.6	6.15	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$\text{Pb}(p,3pxn)$
^{183}Hg	8.8	5.00	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$\text{Pb}(p,3pxn)$

* P_p - вероятность распада по протонному каналу

В последнее время (2005) появились сообщения, что у некоторых протонообогащенных (нейтронодефицитных) ядер наблюдается распад с вылетом нескольких протонов и более тяжелых заряженных частиц.

Испускание двух **запаздывающих** протонов было обнаружено при β^+ -распаде изотопа ^{22}Al . Эксперимент выполнен на пучке ускоренных ионов ^3He с энергией 110 МэВ.

Изотоп ^{22}Al образовывался в реакции:



и далее распадался (**Рис.26**) по цепочке

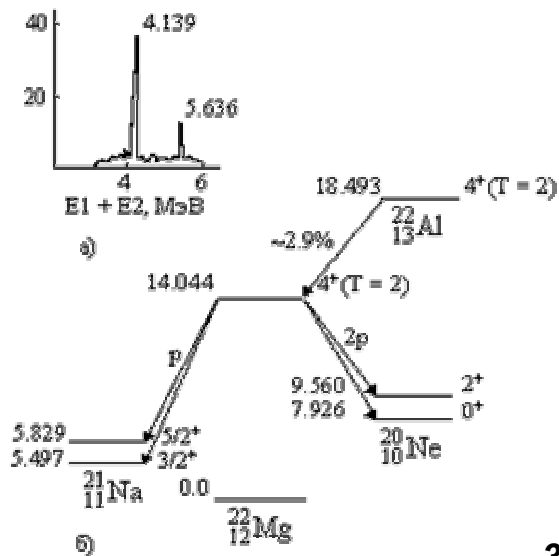
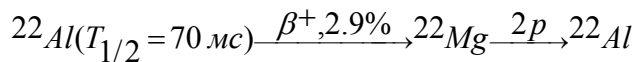
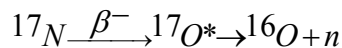


Рис.26. Испускание двух запаздывающих протонов при β^+ -распаде ^{22}Al . а - спектры протонов в режиме совпадений, б - цепочка распадов ^{22}Al

В.И.Гольданский предсказал двупротонную радиоактивность (одновременное испускание ядром двух протонов). Сейчас известен двупротонный распад возбужденного состояния ядра ^{14}O (7.77 МэВ), образовавшегося в реакции $^{13}\text{N}(p, \gamma)$. Ожидается открытие испускания дипротона - ^2He из основного состояния ядра. Однако до сих пор оно не состоялось несмотря на то, что поиск проводился довольно интенсивно. Были подозрения, что такая ситуация реализуется в ядре ^{39}Ti , но они оказались безосновательными.

3.2 Нейтронная радиоактивность

Испускание нейтрона может происходить в цепочке распада, когда энергия возбуждения дочернего ядра превышает энергию связи нейтрона. При этом массовое число уменьшается на единицу. Пример испускания запаздывающих нейтронов



Бета-распад может приводить к образованию ядер в возбужденных состояниях с энергией больше энергии отделения нейтрона. Распад этих состояний может происходить с эмиссией нейтронов. В настоящее время известно свыше 150 ядер излучателей запаздывающих нейтронов. Часть их приведена в Табл.6. В последнем столбце таблицы указаны характерные реакции, в которых образуются излучатели запаздывающих нейтронов. Область ядер, в которой могут располагаться излучатели запаздывающих нейтронов оценивается на основе масс атомных ядер. Она простирается от самых легких ядер до тяжелых. Вероятность испускания запаздывающих нейтронов P_n зависит от степени заселения в ядре $(Z+1, N-1)$ состояний выше нейтронного порога B_n и конкуренции между распадами этих состояний с испусканием нейтронов и γ -квантов.

Табл. 6. Излучатели запаздывающих нейтронов

Изотоп	$T_{1/2}$, с	$Q_b - E_n$, МэВ	P_n , %	Реакция
^{11}Li	0.009	22.5	82 ± 7	$p(600\text{ МэВ}) + \text{U} \rightarrow \text{фрагментация}$
^{13}B	0.0174	8.5	0.26 ± 0.04	$t + ^{11}\text{B} \rightarrow ^{13}\text{B} + p$
^{17}N	4.16	4.5	95 ± 1	$d + (^{16}\text{O} + ^{37}\text{Cl})$
^{27}Na	0.295	1.6	0.08 ± 0.03	$p(\text{ГэВ}) + \text{U} \rightarrow \text{фрагментация}$
^{28}Na	0.036	3.0	0.58 ± 0.12	$p(\text{ГэВ}) + \text{U} \rightarrow \text{фрагментация}$
^{29}Na	0.048	4.8	21 ± 4	$p(\text{ГэВ}) + \text{U} \rightarrow \text{фрагментация}$
^{30}Na	0.055	7.2	26 ± 4	$p(\text{ГэВ}) + \text{U} \rightarrow \text{фрагментация}$
^{31}Na	0.018	11.3	30 ± 8	$p(\text{ГэВ}) + \text{U} \rightarrow \text{фрагментация}$
^{32}Na	0.014	12.2	20 ± 8	$p(\text{ГэВ}) + \text{U} \rightarrow \text{фрагментация}$
^{141}Cs	24.9	0.32	0.05	$n(\text{тепл.}) + ^{235}\text{U} \rightarrow \text{деление}$
^{142}Cs	1.7	1.04	0.28	$n(\text{тепл.}) + ^{235}\text{U} \rightarrow \text{деление}$
^{143}Cs	1.68	1.64	1.13	$n(\text{тепл.}) + ^{235}\text{U} \rightarrow \text{деление}$
^{144}Cs	1.06	1.89	1.1	$n(\text{тепл.}) + ^{235}\text{U} \rightarrow \text{деление}$

^{145}Cs	0.59	2.24	12.1	$n(\text{тепл.}) + {}^{235}\text{U} \rightarrow \text{деление}$
^{146}Cs	0.35	2.09	14.2	$n(\text{тепл.}) + {}^{235}\text{U} \rightarrow \text{деление}$
^{147}Cs	0.214	2.96	25.4	$n(\text{тепл.}) + {}^{235}\text{U} \rightarrow \text{деление}$

Список изотопов, которые распадаются по нейтронному каналу приведён в **Табл. 7**.

Табл. 7. Нейтроннестабильные ядра

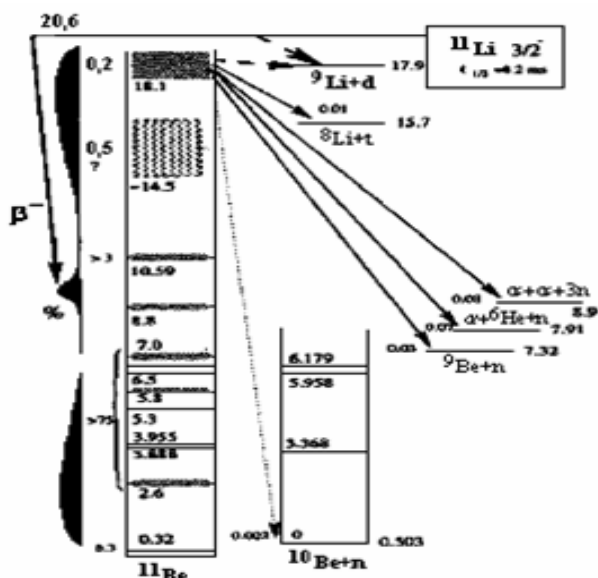
Ядро	(N-Z)/A	Канал распада	Энергия распада, МэВ	Ширина Г, МэВ
^4H	0.50	$^3\text{H} + n$	3.4	$\cong 3$
^6H	0.67	$^3\text{H} + 3n$	2.7(4)	1.3(5)
^5He	0.20	$^4\text{He} + n$	0.89	0.60(2)
^7He	0.42	$^6\text{He} + n$	0.44	0.16(3)
^9He	0.56	$^8\text{He} + n$	1.14	≤ 1.0
^{10}He	0.60	$^8\text{He} + 2n$	1.07(7)	0.3(2)
^{10}Li	0.40	$^6\text{Li} + n$	0.24(6)	0.17
^{13}Be	0.39	$^{12}\text{Be} + n$	0.80(9)	~ 1.0
^{16}B	0.38	$^{15}\text{B} + n$	0.40(6)	< 0.10

Двунейтронная радиоактивность – не предел: у ядер, сильно обогащенных нейтронами, таких, как ^{11}Li , ^{17}B , наблюдается распад с вылетом 2, 3 и даже 4-х нейтронов!

Такие экзотические распады сейчас активно исследуют в поисках систем из связанных 2, 3 и 4-х нейтронов.

Испускание одного, двух и трех запаздывающих нейтронов наблюдалось при β -распаде ядра ^{11}Li (**Рис.27**). Энергия β -распада этого ядра составляет 20.6 МэВ, что превышает пороги отделения одного (0.503 МэВ), двух (7.32 МэВ) и трех (8.9 МэВ) нейтронов из ядра ^{11}Be .

Рис.27. Схематическая диаграмма эмиссии запаздывающих частиц при β -распаде ^{11}Li

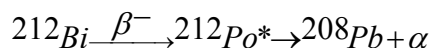


Довольно экзотический канал распада наблюдается у ^7He :



3.3 Запаздывающие α -частицы

Испускание запаздывающих α -частиц наблюдается и среди природных радиоактивных изотопов $^{212}\text{Po}^*$ и $^{214}\text{Po}^*$, например,



Поскольку у этих изотопов не только возбужденное, но и основное состояние ядер оказывается α -активным, то α -распад здесь всегда следует за β -распадом и образование возбужденных продуктов β -распада проявляется лишь в том, что у α -частиц тогда оказывается большая энергия, а стало быть, и большой пробег. Поэтому такие запаздывающие α -частицы получили название длиннопробежных. В таких тяжёлых ядрах, как $^{212}\text{Po}^*$ и $^{214}\text{Po}^*$, вылет даже длиннопробежных α -частиц после β -распада происходит не мгновенно, а за «радиоактивные» времена порядка $10^{-8} - 10^{-10}$ сек. Наиболее яркие примеры испускания длиннопробежных α -частиц, запаздывание которых целиком определяется длительностью предшествующего β -распада, наблюдаются для лёгких ядер, например, ^8Li , ^8B , ^{20}Na , ^{24}Al (распады типа $^{20}\text{Na} \xrightarrow{\beta^-} ^{20}\text{Ne}^* \rightarrow ^{16}\text{O} + ^4\text{He}$), в которых высота электростатического кулоновского барьера невелика.

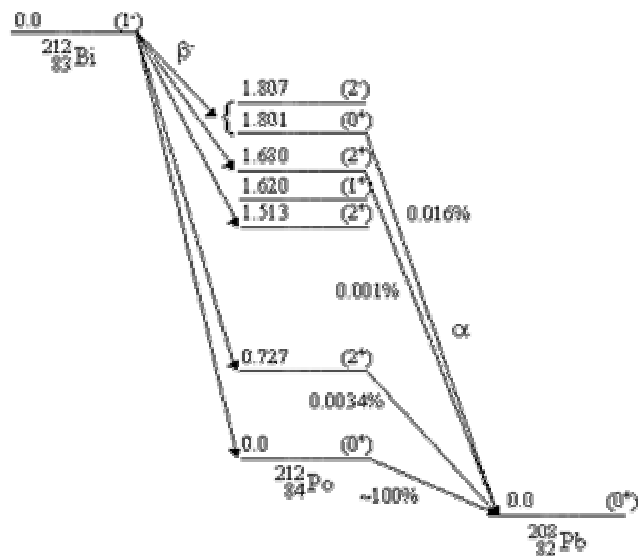


Рис.28. Схема образования запаздывающих α -частиц

Суть явления легко понять из **Рис.28**, на котором показана схема образования запаздывающих α -частиц при β -распаде ядра ^{212}Bi . В результате β -распада ядра ^{212}Bi происходит образование ядра-изобара ^{212}Po в различных возбужденных состояниях. Ядро ^{212}Po является нестабильным по отношению к α -распаду. Для того, чтобы наблюдалось испускание запаздывающих α -частиц, необходимо, чтобы собственная скорость α -распада была существенно больше скорости предшествующего β -распада. Энергетически испускание запаздывающих α -частиц возможно, если энергия β -перехода Q_β превышает энергию отделения α -частицы в дочернем ядре (B_α), т.е. при $Q_\beta > B_\alpha$. Образование в результате β -распада ядра в возбужденных состояниях

увеличивает возможную энергию α -перехода. Вероятность α -распада из возбужденного состояния будет определяться конкуренцией двух процессов: α -распада и γ -распада этого возбужденного состояния. С уменьшением энергии α -частицы уменьшается вероятность туннельного эффекта, определяющего скорость α -распада.

3.4 Двойной бета-распад

В 1934 Э.Ферми сформулировал теорию бета-распада. Уже через год М.Гепперт - Майер указала на возможность существования двойного бета-распада. Последующее развитие ядерной физики показало, что если число ядер, распадающихся по обычным каналам одиночных электронного и позитронного бета-превращений очень велико, то примеров двойного бета-распада, известных к настоящему моменту, всего несколько. В некоторых случаях, когда для четно-четных ядер невозможен бета-распад на нечетно-нечетное ядро, оказывается энергетически возможным переход с изменением Z на две единицы - двойной бета-распад. Ожидали, что у радионуклидов, распадающихся по двойному бета-распаду будут иметь очень большие периоды полураспада. Эксперимент подтвердил это предположение.

Так у изотопов ^{128}Te и ^{130}Te (их содержание в естественной смеси этого элемента 31.7% и 33.8% соответственно) вероятность двойного бета-распада очень мала, периоды полураспада $T_{1/2}(^{128}\text{Te}) = 7.7 \cdot 10^{28}$ лет, $T_{1/2}(^{130}\text{Te}) = 2.7 \cdot 10^{21}$ лет.

На сегодняшний день достоверно установлено наличие лишь двунейтринного двойного бета-распада, допускаемого классической теорией и потому не представляющего особого интереса. Для безнейтринной моды, обнаружение хотя бы одного примера которой будет означать необходимость пересмотра положений стандартной модели, пока получены лишь нижние ограничения на периоды полураспада.

Пристальное внимание к этому вопросу происходит по следующим причинам:

Изучение двойного бета-распада - один из способов установления наличия или отсутствия массы покоя у нейтрино. Этот фактор весьма существенен для выбора космологического сценария эволюции нашей вселенной в отдаленном будущем, тесно сопряженного с проблемой скрытой массы, вопросом о гравитационной устойчивости скоплений галактик и рядом других. Необходимо отметить, что существование массы покоя у нейтрино необходимо для возможности нейтринных осцилляций, могущих, в частности, объяснить меньший поток солнечных электронных нейтрино, чем теоретически предсказываемый, если исходить из безмассовости этих частиц.

Исследуя безнейтринный двойной бета-распад, можно подвергнуть проверке закон сохранения лептонного заряда. Только через эту моду распада можно узнать природу массы нейтрино, если таковая имеется. Качественный вопрос об этой массе не менее важен, чем количественный.

Одними из наиболее продуктивных считаются эксперименты с изотопом ^{76}Ge , схема распада которого приведена на Рис. .

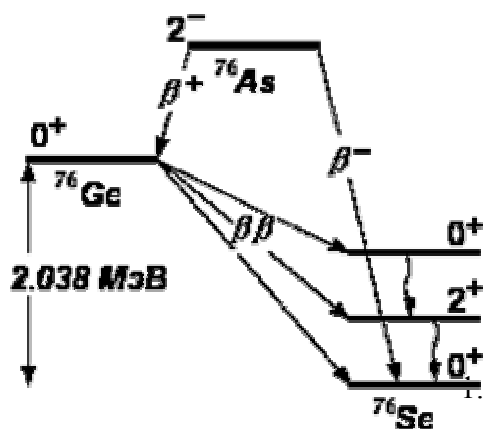


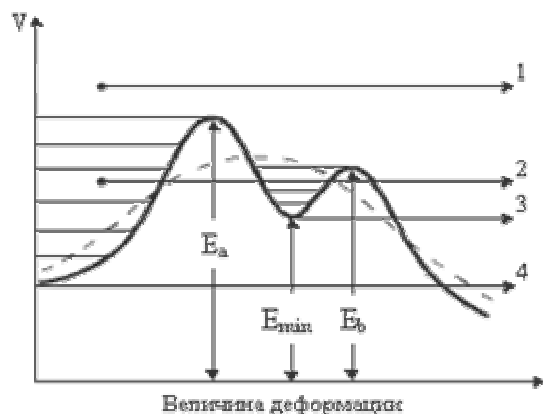
Рис.29. Схема распада ^{76}Ge .

В 1994 была предпринята попытка обнаружения безнейтринного двойного бета распада упомянутого выше изотопа ^{130}Te . Результаты вкратце можно представить так:

Период полураспада изотопа по безнейтринному каналу свыше $(1.8 - 2.8) \cdot 10^{22}$ лет. Это на порядок превышает значение, полученное в ранних экспериментах.

Доля безнейтринного распада не более 4.4%.

Масса нейтрино не превышает 2 - 6 эВ.



3.5 Запаздывающее деление

Запаздывающее деление наблюдается в случае, когда делению ядра предшествует β -распад.

Рис.30. Изменение полной энергии ядра в зависимости от деформации в модели жидкой капли (штриховая кривая) и с учетом оболочечных эффектов (сплошная кривая): 1 - быстрое деление; 2 - запаздывающее деление; 3 - деление из изомерного состояния; 4 - спонтанное деление

На Рис.30 показано, как изменяется полная энергия ядра в зависимости от деформации в модели жидкой капли (штриховая кривая) и с учетом оболочечных эффектов (сплошная кривая).

Существенным является то, что появляются две потенциальные ямы, разделенные барьером.

Рассмотрим разные случаи, приводящие к запаздывающему делению.

Энергия уровня E_i меньше энергии отделения нейтрона B_n ($E_i < B_n$). В этом случае произойдет деление ядра, так как ширина радиационных переходов в низшие свободные состояния Γ_γ значительно меньше делительной ширины Γ_f ($\Gamma_\gamma < \Gamma_f$).

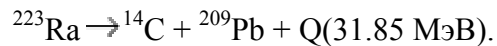
В случае если $E_i > B_n$, то вероятность деления с уровня E_i будет определяться конкуренцией между испусканием запаздывающих нейтронов и запаздывающим делением $W_f(E_i) = \Gamma_f(E_i) / (\Gamma_\gamma(E_i) + \Gamma_f(E_i))$.

Энергия уровня E_i расположена между энергией второго барьера E_b и энергией второго минимума E_{\min} . В этом случае деление происходит из состояний во второй потенциальной яме. При этом если ядро в результате β -распада сразу оказывается в состояниях второй потенциальной ямы, то вероятность запаздывающего деления будут зависеть от вероятности прохождения через барьер второй потенциальной ямы. Если ядро после β -распада оказывается в состоянии первой потенциальной ямы, то вначале оно должно в результате γ -перехода перейти в состояние второй потенциальной ямы и затем только происходит деление. В результате исследований механизма запаздывающего деления сформировалось современное представление о двугорбом барьере деления, зависимости его параметров от N и Z , существенном влиянии ядерных оболочек на энергию деформации ядра.

3.6 Кластерная радиоактивность

В 1984 независимые группы ученых в Англии и России, используя пучки экзотических ядер, открыли кластерную радиоактивность некоторых тяжелых ядер, самопроизвольно испускающих кластеры - атомные ядра с атомным весом от 14 до 34.

Явление испускания α -частиц радиоактивными ядрами хорошо известно. Возможно ли самопроизвольное испускание каких-то других атомных ядер, отличных от ядер ${}^4\text{He}$? Положительный ответ на этот вопрос был дан в 1984 году. Двумя независимо друг от друга работающими группами в Англии [H.J.Rose, G.A.Jones] и СССР [Д.В.Александров и др.] был обнаружен радиоактивный распад ${}^{223}\text{Ra}$ с вылетом ядер ${}^{14}\text{C}$.



Вероятность испускания ядер ${}^{14}\text{C}$ почти на 10 порядков меньше чем вероятность испускания α -частиц. Спонтанный вылет ядер ${}^{14}\text{C}$ был вскоре обнаружен и для других ядер ${}^{221}\text{Fr}$, ${}^{221}\text{Ra}$, ${}^{222}\text{Ra}$. В настоящее время известно свыше 10 изотопов, для которых обнаружена кластерная радиоактивность. Наряду с испусканием ядер ${}^{14}\text{C}$ наблюдалось испускание ядер ${}^{24}\text{Ne}$, ${}^{28}\text{Mg}$, ${}^{32}\text{Si}$.

Кластерная радиоактивность - явление самопроизвольного испускания ядрами ядерных фрагментов (кластеров) тяжелее, чем α -частица.

В Табл. 8 приведены экспериментально наблюдаемые случаи кластерного распада. Приводятся исходные ядра, испускаемые кластеры, отношения вероятности испускания кластера к вероятности испускания α -частицы λ_c/λ_α , периоды полураспада относительно испускания кластера. Из приведенных данных видно, что отношение вероятности испускания тяжелого кластера к вероятности испускания α -частицы варьируется в интервале $\sim 10^{-10}$ - 10^{-13} . Однако в отдельных случаях, например, в случае испускания изотопов ${}^{28,30}\text{Mg}$ оно может достигать до 10^{-17} .

Табл. 8. Экспериментальные результаты по кластерному распаду

Исходное ядро	Испускаемый кластер	Энергия распада, Q, МэВ	λ_c/λ_α (отношение вероятности испускания кластера к вероятности испускания альфа-частицы)	$T_{1/2}$, годы (период полураспада относительно испускания кластера)
${}^{221}\text{Fr}$	${}^{14}\text{C}$	31.28	$< 5 \cdot 10^{-14}$	$> 2 \cdot 10^8$
${}^{221}\text{Ra}$	${}^{14}\text{C}$	32.39	$< 1.2 \cdot 10^{-13}$	$> 7.4 \cdot 10^6$
${}^{222}\text{Ra}$	${}^{14}\text{C}$	33.05	$(3.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-10}$ $(3.1 \pm 1.0) \cdot 10^{-10}$	
${}^{223}\text{Ra}$	${}^{14}\text{C}$	31.85	$(8.5 \pm 2.5) \cdot 10^{-10}$ $(7.6 \pm 3.0) \cdot 10^{-10}$ $(5.5 \pm 2.0) \cdot 10^{-10}$ $(4.7 \pm 1.3) \cdot 10^{-10}$ $(6.1 \pm 1.0) \cdot 10^{-10}$	
${}^{224}\text{Ra}$	${}^{14}\text{C}$	30.54	$(4.3 \pm 1.2) \cdot 10^{-11}$	$(2.3 \pm 0.6) \cdot 10^8$

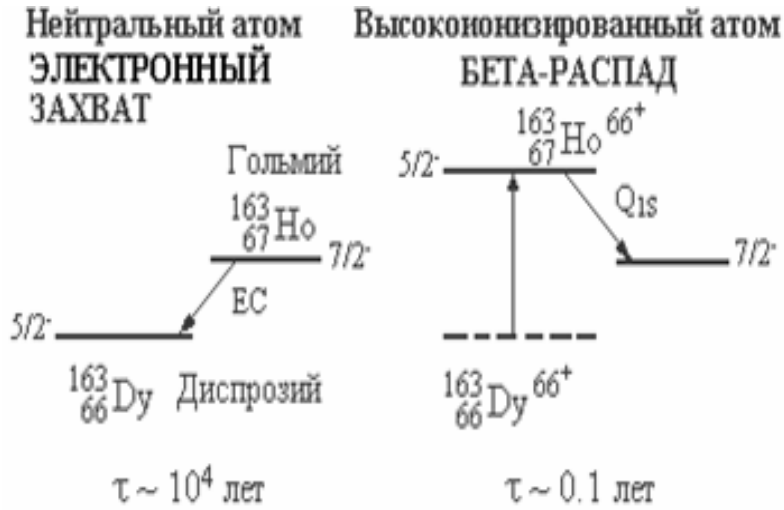
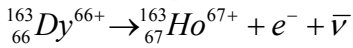
^{226}Ra	^{14}C	28.21	$(3.2\pm 1.6) \cdot 10^{-11}$ $(2.9\pm 1.0) \cdot 10^{-11}$	
^{225}Ac	^{14}C	30,47	$<4 \cdot 10^{-13}$	$>7 \cdot 10^{10}$
^{231}Pa	^{23}F	51,84	$<4 \cdot 10^{-14}$	$>8 \cdot 10^{17}$
^{230}Th	^{24}Ne	57.78	$(5.6\pm 1.0) \cdot 10^{-13}$	$(1.3\pm 0.3) \cdot 10^{17}$
^{232}Th	^{26}Ne	55.97	$<5 \cdot 10^{-11}$	$>3 \cdot 10^{20}$
^{231}Pa	^{24}Ne	60.42	$(3.8\pm 0.7) \cdot 10^{-12}$	$(8.6\pm 1.6) \cdot 10^{15}$
^{232}U	^{24}Ne	62.31	$(2.0\pm 0.5) \cdot 10^{-12}$	$(3.4\pm 0.8) \cdot 10^{13}$
^{233}U	^{24}Ne ^{25}Ne	60.50 60.85	$(7.5\pm 2.5) \cdot 10^{-13}$ $(5.3\pm 2.3) \cdot 10^{-13}$	
^{234}U	^{24}Ne ^{26}Ne	58.84 59.47	$(4.4\pm 0.5) \cdot 10^{-13}$ $(3.9\pm 1.0) \cdot 10^{-13}$	
^{235}U	^{24}Ne ^{25}Ne ^{26}Ne	57.36 57.83 58.11	$<5 \cdot 10^{-12}$	$>1.4 \cdot 10^{20}$
^{236}U	^{24}Ne ^{26}Ne	55.96 56.75	$<4 \cdot 10^{-12}$	$>6 \cdot 10^{18}$
^{234}U	^{28}Mg	74.13	$(1.4\pm 0.2) \cdot 10^{-13}$ $(2.3\pm 0.7) \cdot 10^{-13}$	
^{235}U	^{28}Mg	72.20	$<8 \cdot 10^{-13}$	$>9 \cdot 10^{20}$
^{236}U	^{30}Mg	72.51	$<4 \cdot 10^{-12}$	$>6 \cdot 10^{18}$
^{237}Np	^{30}Mg	75.02	$<4 \cdot 10^{-14}$	$>5 \cdot 10^{19}$
^{236}Pu	^{28}Mg	79.67	$\sim 2 \cdot 10^{-14}$	$\sim 1.5 \cdot 10^{14}$
^{238}Pu	^{28}Mg ^{30}Mg	75.93 77.03	$(5.6^{+4.4}_{-2.5}) \cdot 10^{-17}$	$\sim 1.5 \cdot 10^{18}$
	^{32}Si	91.21	$(1.4^{+0.6}_{-0.4}) \cdot 10^{-16}$	$\sim 6.5 \cdot 10^{17}$
^{240}Pu	^{34}Si	90.95	$<1.3 \cdot 10^{-13}$	$>5 \cdot 10^{16}$
^{241}Am	^{34}Si	93.84	$<5 \cdot 10^{-15}$ $<3 \cdot 10^{-12}$ $<4.2 \cdot 10^{-13}$ $<7.4 \cdot 10^{-16}$	$>9 \cdot 10^{16}$ $>1.4 \cdot 10^{14}$ $>1.0 \cdot 10^{15}$ $>5.8 \cdot 10^{17}$

3.7 Бета распад полностью ионизированного атома

Накопители тяжелых ионов открывают принципиально новые возможности в исследовании свойств экзотических ядер. В частности, они позволяют накапливать и в течение длительного времени использовать полностью ионизованные атомы – «голые» ядра. Таким образом, становится возможным исследовать свойства атомных ядер, избавленных от кулоновского воздействия внешней электронной оболочки.

Необычный распад был впервые обнаружен в 1992 году. Речь идет о β^- -распаде полностью ионизированного атома на связанные атомные состояния. Ядро диспрозия, ^{163}Dy , на N-Z диаграмме атомных ядер помечено черным цветом. Это означает, что оно является стабильным ядром. Действительно, входя в состав нейтрального атома, ядро ^{163}Dy стабильно. Его основное состояние ($5/2^+$) может заселяться в результате e-захвата из основного состояния ($7/2^+$) ядра гольмия, ^{163}Ho . Ядро ^{163}Ho , окруженное электронной

оболочкой, β -радиоактивно и его период полураспада составляет $\sim 10^4$ лет. Однако это справедливо только если рассматривать ядро в окружении электронной оболочки. Для полностью ионизированных атомов картина принципиально другая. Теперь основное состояние ядра ^{163}Dy оказывается по энергии выше основного состояния ядра ^{163}Ho и открывается возможность для распада ^{163}Dy (**Рис.31**). Процесс эквивалентен электронному захвату



Образующийся в результате распада электрон может быть захвачен на вакантную К или L-оболочку иона $^{163}\text{Ho}^{67+}$. В результате распад диспрозия-163 можно записать в виде

$$^{163}_{66}\text{Dy}^{66+} \rightarrow ^{163}_{67}\text{Ho}^{66+} + \bar{\nu} + e^- \text{ (в связанном состоянии)}$$

Рис.31. Схема β -распада полностью ионизованного ^{163}Dy .

Лекция 4. КИНЕТИКА РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

ОСНОВНОЙ ЗАКОН РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

СТАТИСТИКА РАСПАДА

РАСПАД СМЕСИ РАДИОНУКЛИДОВ

ПРОЦЕССЫ НАКОПЛЕНИЯ И РАСПАДА ГЕНЕТИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ

Часть 1:

4.1 Цепочка из двух изотопов

4.2 Цепочки из трёх и более изотопов

Часть 2:

4.3 Радиоактивные равновесия

4.3.1 Случай отсутствия равновесия

4.3.2 Подвижное равновесие

4.3.3 Вековое равновесие

Часть 3:

4.4 Разветвленный распад

4.5 Степень равновесности

4.6 Примеры радиоактивных распадов

1. ОСНОВНОЙ ЗАКОН РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

Каждое радиоактивное ядро распадается независимо от поведения всех других ядер, а потому общая скорость распада, т.е. число ядер, распадающихся в единицу времени (активность) пропорционально числу имеющихся радиоактивных ядер. Самопроизвольные превращения радиоактивных ядер приводят к непрерывному уменьшению числа атомов (ядер) исходного радиоактивного изотопа и к образованию дочерних продуктов. Радиоактивный распад относится к разряду вероятностных процессов, и к нему применимы методы статистического анализа.

Уравнение радиоактивного распада (основной закон радиоактивного распада в дифференциальной форме) имеет вид:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N = A, \quad (1)$$

где N - число атомов, не претерпевших распад к моменту времени t , λ - константа, A - радиоактивность радионуклида.

Коэффициент пропорциональности λ называется константой (постоянной) радиоактивного распада (радиоактивной постоянной) и равен вероятности распада каждого отдельного ядра за единицу времени. Константа λ характеризует неустойчивость ядер радиоактивного изотопа. Из равенства

$$\lambda = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} \quad (2)$$

очевидно, что постоянная распада λ численно равна доле атомов dN/N , распадающихся в единицу времени, при условии, что единица времени достаточно мала по сравнению с периодом

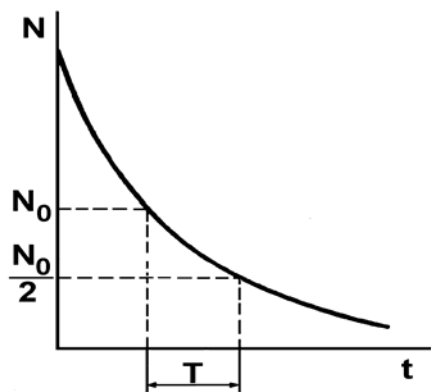


Рис.1. Типичная кривая радиоактивного распада

полураспада, λ имеет размерность обратного времени и чаще всего выражается в сек^{-1} . Смысл основного закона радиоактивного распада состоит в том, что за равные промежутки времени подвергается распаду постоянная часть от общего количества имеющихся в данный момент атомов радиоактивного изотопа.

Замечание. С математической точки зрения кинетика распада радионуклида полностью соответствует кинетике необратимой химической реакции 1-го порядка.

Интегрирование уравнения (1) при условии, что в начальный момент времени $t=0$ количество радиоактивных ядер составляет N_0 даёт

$$\ln N = -\lambda t + a \quad (3)$$

Постоянная интегрирования a определяется из начального условия: $N=N_0$ при $t=0$. Отсюда следует, что

$a = \ln N_0$. Сопоставляя эти выражения, получаем $\ln N/N_0 = -\lambda t$ или $N = N_0 e^{-\lambda t}$.

Закон радиоактивного распада описывает убывание со временем среднего числа радиоактивных ядер:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (4)$$

Ур.2 представляет интегральный вид основного закона распада.

Согласно экспоненциальному закону, в равные промежутки времени всегда распадаются равные части имеющихся радиоактивных атомов. В качестве меры устойчивости радиоактивного нуклида используют период полураспада T , т.е. промежуток времени, в течение которого распадается половина данного количества радиоактивного нуклида:

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,69315}{\lambda} \quad (5)$$

Период полураспада - время, требующееся для распада половины атомов данного радиоактивного вещества.

Замечание. На основании последнего соотношения можно получить формулу, позволяющую быстро рассчитать степень распада радиоактивного изотопа в течение времени, кратного периоду полураспада:

$$\frac{A_m T}{A_0} = \frac{1}{2^m} \quad (6)$$

Периоды полураспада радиоактивных изотопов лежат в очень широких пределах: так, период полураспада ^{232}Th равен $1,39 \cdot 10^{10}$ лет, ^{226}Ra - 1617 лет, ^{210}Po - 138,401 день, $^{212}\text{Po}(\text{ThC})$ - $3,04 \cdot 10^{-7}$ сек. Величина периода полураспада определяется внутренними свойствами радиоактивных ядер и не зависит окружающих условий: температуры, давления, химического состояния радиоактивных веществ. Поэтому

период полураспада является важной характеристикой радиоактивных изотопов; в частности можно проводить их идентификацию по периоду полураспада.

Скорость распада $-dN/dt$ атомов радиоактивного вещества называют абсолютной радиоактивностью (или абсолютной активностью) A препарата. Так как

$$A = \lambda N, \quad (7)$$

то закон радиоактивного распада можно переписать в виде:

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (8)$$

Средняя продолжительность τ времени жизни атомов радиоактивного вещества определяется как сумма времён существования всех атомов данного изотопа, делённая на число атомов. Среднее время жизни радиоактивных ядер есть – по определению среднего:

$$\begin{aligned} \tau &= - \frac{1}{N_0} \int_{t=0}^{t=\infty} t dN = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t \lambda N dt = \lambda \int_0^{\infty} t e^{-\lambda t} dt = \\ &= - \left[\frac{\lambda t + 1}{\lambda} e^{-\lambda t} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{\lambda}. \end{aligned} \quad (9)$$

Среднее время жизни больше периода полураспада на фактор $1/0.693$. Легко видеть, что в течение времени $\tau = 1/\lambda$ активность уменьшается до величины, составляющей $1/e$ от начального значения.

Среднее время жизни нуклида $\tau = 1/\lambda$ - промежуток времени, в течение которого число имевшихся атомов уменьшается в e раз.

Замечание. Вывести уравнения для основного закона радиоактивного распада довольно просто.

Вероятностью появления некоторого случайного события называют отношение числа благоприятных событий к общему числу событий. Обозначим через M среднее число атомов, распадающихся за время t , а через N_0 - число исходных атомов. Тогда вероятность (p) того, что отдельный атом распадется в течение выбранного промежутка времени, будет равна:

$$p_t = M/N_0. \quad (10)$$

Вероятность же (q) того, что атом не распадется в течение времени t , равна:

$$q_t = 1 - p_t = \frac{N_0 - M}{N_0} = \frac{N_t}{N_0} \quad (11)$$

где $N_t = N_0 - M$ - среднее число атомов, не подвергшихся распаду за время t .

Вероятность $p \Delta t$ распада отдельного атома за время Δt не зависит от условий, в которых атом находился ранее или находится в данное время. Эта вероятность зависит только от величины интервала Δt и для достаточно малых отрезков времени пропорциональна Δt , таким образом:

$$p_{\Delta t} = \lambda \cdot \Delta t, \quad (12)$$

где коэффициент пропорциональности λ является константой, характерной для данного радиоактивного изотопа.

Вероятность того, что атом не распадется в течение достаточно малого промежутка времени Δt , равна:

$$q_{\Delta t} = 1 - \lambda \Delta t. \quad (13)$$

Но если атом не распался в течение времени Δt , то вероятность того, что он не распадется в течение второго такого же промежутка времени, снова равна $(1 - \lambda \Delta t)$. Вероятность же того, что атом не распадется ни в первый, ни во второй промежутки времени, равна произведению этих вероятностей; рассуждая и далее подобным же образом, получаем:

$$\begin{aligned} q_{2\Delta t} &= (1 - \lambda \Delta t)^2; \\ q_{3\Delta t} &= (1 - \lambda \Delta t)^3; \\ &\dots\dots\dots \\ q_{n\Delta t} &= (1 - \lambda \Delta t)^n. \end{aligned}$$

Последнее выражение будет тем точнее, чем меньше рассматриваемые интервалы времени Δt . Принимая во внимание, что $\Delta t = t/n$, и переходя к пределу при $n \rightarrow \infty$, имеем:

$$q_t = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \lambda \frac{t}{n} \right)^n = e^{-\lambda t}. \quad (14)$$

Подставляя сюда значение q_t , взятое из (11), окончательно получим:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (12)$$

На **Рис.1** представлена кривая изменения числа атомов радиоактивного изотопа со временем. Комбинируя выражения (10) и (12), можно найти зависимость для изменения числа распадающихся атомов со временем.

$$M = N_0 \lambda e^{-\lambda t}. \quad (13)$$

Для малых значений λt достаточно точно выполняется равенство $e^{-\lambda t} = 1 - \lambda t$; тогда:

$$M = N_0 \lambda t, \text{ или } M/t = \lambda N_0.$$

Отношение M/t представляет собой среднюю скорость распада, которую можно обозначить через $-dN/dt$ (знак минус указывает на убыль со временем числа атомов N радиоактивного изотопа) и, таким образом,

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

Основной внесистемной единицей абсолютной активности является кюри (Ки, Ci), определявшееся первоначально как активность одного грамма радия, вернее, изотопа радия ^{226}Ra (что отвечает $3,62 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ для принятого теперь значения $T_{\text{Ra}}=1620$ лет), а ныне как активность препарата, в котором происходит $3,700 \cdot 10^{10}$ актов распада в секунду ($2,22 \cdot 10^{12}$ расп/мин). Дробные единицы: милликюри (мкюри, мКи), микрокюри, $\mu\text{Ки}$, мкКи. Другая единица – резерфорд (рд), равная $1/3700$ кюри, т.е. отвечающая активности 10^6 сек^{-1} . Концентрация радиоактивных веществ в воздухе, воде и т.д. измеряется в кюри/см³ или кюри/л. Применяются также единицы эман (10^{-13} кюри/см³) и махе (3,64 эмана). Грамм-эквивалент (г-экв) радия характеризует действие γ -излучения любого радиоактивного вещества, равное при тождественных условиях измерения действию γ -излучения одного грамма радия-226.

Единица активности в системе СИ - Беккерель (Бк, Bq), $1 \text{ Бк} = 1 \text{ расп/с}$; $1 \text{ Бк} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ Ки}$. $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$;

Беккерель, единица СИ активности радиоактивных изотопов, названа по имени А.Беккереля, обозначается 1 Бк. 1 Бк соответствует 1 распаду в секунду.

Для смеси нескольких нуклидов указывается отдельно активность каждого нуклида. Концентрация радионуклидов измеряется в расп/сек*кг.

Массу m радионуклида активностью A можно рассчитать по формуле :

$$m = 2,4 \cdot 10^{-24} \cdot M \cdot T \cdot A \quad (14)$$

где M - массовое число радионуклида, A - активность в Беккерелях, T - период полураспада в секундах. Масса получается в граммах.

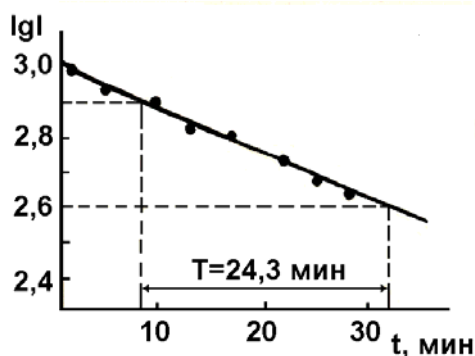


Рис.2. Кривая распада в полулогарифмических координатах.

В практической работе с радиоактивными веществами абсолютная активность препаратов, как правило, не определяется непосредственно. Измерительные приборы, использующие различные свойства излучений, обычно дают величину, пропорциональную A ; эту величину называют регистрируемой активностью I . При работе со счетчиками ядерных частиц регистрируемой активностью является скорость счета, выражаемая в импульсах в минуту (имп/мин), а коэффициент пропорциональности, связывающий величину абсолютной и регистрируемой активности, называется коэффициентом счета (ϕ):

$$I = \phi A \quad (15)$$

Экспериментальные кривые распада обычно строят в полулогарифмических координатах (**Рис.**). Величина логарифма активности индивидуального изотопа линейно изменяется со временем:

$$\lg I_t = \lg I_0 - 0,4343 \lambda t. \quad (16)$$

Значение постоянной распада можно определить либо графически, по угловому коэффициенту α полулогарифмической прямой ($\text{tg} \alpha = -0,4343 \lambda t$), либо непосредственным расчетом по уравнению (). Отрезок абсциссы, соответствующий уменьшению регистрируемой активности вдвое, равен периоду полураспада.

Если в полулогарифмическом масштабе вместо прямой линии получается кривая, это свидетельствует о наличии в препарате более чем одного радиоактивного изотопа. В ряде случаев сложную кривую распада удастся разложить на составляющие и определить периоды полураспада отдельных компонентов смеси.

Очень большие периоды полураспада определяются путем измерения абсолютной активности A известного весового количества P изотопа. Число атомов N изотопа рассчитывается по формуле:

$$N = P N_A / A_a \quad (17)$$

где N_A - число Авогадро, A_a - массовое число. Тогда:

$$\lambda = \frac{A \cdot A_a}{P \cdot N_A}, \quad T = 0,693 \cdot \frac{P \cdot N_A}{A \cdot A_a}. \quad (18)$$

2. СТАТИСТИКА РАСПАДА

Радиоактивный распад имеет статистическую природу; атомные ядра превращаются независимо друг в друга; каждый радионуклид имеет характерную для него вероятность распада. Для отдельного атома нестабильного нуклида нельзя предсказать момент времени его превращения. Вероятность распада обуславливается свойствами данного вида ядер, т.е. она не зависит от химического и физического состояния радионуклида. Продолжительность жизни каждого из радиоактивных ядер не задана точно, а лежит в пределах от 0 до ∞ , и вероятность того, что распад происходит в бесконечно малом интервале времени от t до $t+dt$, равняется $d\omega = e^{-\lambda t} dt$. За время, равное периоду полураспада T , лишь в среднем распадается половина первоначально имевшихся радиоактивных ядер; фактически число ядер, распавшихся в каждом данном опыте, может заметно отклоняться как в меньшую, так и большую сторону. Распределение числа наблюдений по числу происходящих за время наблюдений актов радиоактивного распада характеризуется так называемым биномиальным законом (распределением Бернулли), одним из параметров которого является ожидаемое на основании совокупности многочисленных экспериментов среднее число актов распада $P_n(N)$ за какой-то промежуток времени n ядер из общего числа N первоначально имевшихся радиоактивных ядер равняется:

$$P_n(N) = C_N^n \left(\frac{m}{N}\right)^n \left(1 - \frac{m}{N}\right)^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{m}{N}\right)^n \left(1 - \frac{m}{N}\right)^{N-n} \quad (19)$$

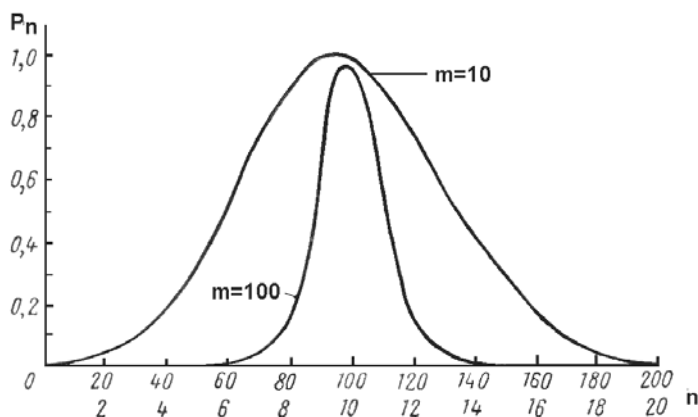
где $m = \bar{n}$ – среднее число ядер, располагающихся в интервале такой длительности, а C_N^n – число сочетаний из N по n . При переходе к очень большому числу радиоактивных ядер, практически не изменяющемуся в интервале времени данной длительности ($N \rightarrow \infty$ или $m/N \rightarrow 0$), биномиальное распределение преобразуется в пуассоновское:

$$P_n(\infty) = \frac{m^n}{n!} e^{-m} \quad (20)$$

При таком виде распределения абсолютная флуктуация наблюдаемого числа распадов равняется:

$$\Delta_n = \sqrt{n^2 - \bar{n}^2} = \sqrt{\bar{n}} = \sqrt{m} \quad (21)$$

Это означает, что если среднее число распадов в интервале данной длительности равняется $\bar{n} = m$, в большей части подобных интервалов фактическое число распадов n будет отличаться от m не более, чем на \sqrt{m} . Так, например, среднее число распадов за 1 мсек для препарата с радиоактивностью 1 мкюри равняется $m=37$. Фактическое число распадов за 1 мсек для этого препарата лежит, как правило, в пределах $37 \pm \sqrt{37}$, т.е. от 31 до 41. поэтому однократное измерение числа распадов такого препарата в течение 1 мсек даст величину его радиоактивности с точностью $\pm \frac{1}{\sqrt{37}} = \pm 16,1\%$. При измерении радиоактивности этого препарата в течение 1 сек $m=37000$, $\Delta_n=192$, и величина радиоактивности определяется уже с гораздо большей точностью $\pm \frac{1}{\sqrt{37000}} = \pm 0,52\%$. Таким образом, вследствие статистического характера закона



радиоактивного распада точность всяких измерений радиоактивности улучшается с увеличением числа зарегистрированных актов распада, и зачастую именно требование определённой точности результатов задаёт необходимую длительность измерений.

Рис.3. Относительные вероятности чисел актов распада P_n в единицу времени при двух различных средних числах распада m . (Кривые распределения радиоактивных флуктуаций).

Законы радиоактивного распада носят статистический характер. Они верны лишь в тех случаях, когда числа атомов, распадающихся за единицу времени, достаточно велики, так что можно пренебречь относительно незначительными отклонениями от средних значений рассматриваемых статистических величин. При малых скоростях распада статистические отклонения от среднего могут сыграть существенную роль.

Статистические отклонения при радиоактивном распаде подчиняются определённым закономерностям:

- Вероятность появления малых отклонений больше вероятности больших отклонений от среднего, иначе говоря, вероятность P_n появления статистических отклонений есть убывающая функция их величины.

- Вероятность появления случайных отклонений не зависит от их знака, т.е. статистические отклонения, равные по абсолютной величине, но противоположные по знаку, встречаются одинаково часто. Значение истинной скорости распада может быть получено лишь как среднее при достаточно большой продолжительности наблюдений (если, конечно, можно пренебречь уменьшением количества радиоактивного изотопа за выбранное время). Различия в скоростях распада за равные промежутки времени при постоянной средней скорости распада называются радиоактивными флуктуациями.

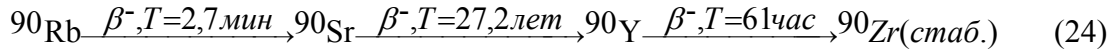
На **Рис.3** представлены относительные (т.е. не нормированные на единицу) вероятности чисел актов распада в единицу времени при средних скоростях распада m равных 10 и 100 частицам в единицу времени.

4. ПРОЦЕССЫ НАКОПЛЕНИЯ И РАСПАДА ГЕНЕТИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ

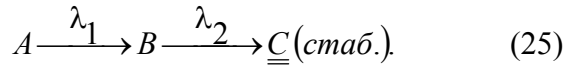
Атом, образовавшийся в результате радиоактивного превращения (продукт распада), может сам оказаться радиоактивным и обладать собственным характерным излучением и периодом полураспада.

4.1 Цепочка из двух изотопов

До сих пор рассматривался распад генетически не связанных между собой изотопов. Однако атом, образовавшийся в результате распада материнского изотопа, может сам оказаться радиоактивным, образуя цепочку радиоактивных атомов. Естественные радиоактивные ряды насчитывают большое количество членов. Цепочки распада встречаются и среди искусственных радиоактивных изотопов, например:



Рассмотрим ситуацию образования радиоактивного дочернего продукта из радиоактивного предка:



Продукт распада - нуклид или радионуклид, образующийся при распаде. Он может образовываться непосредственно при распаде одного радионуклида или в результате серии последовательных распадов нескольких радионуклидов.

Обозначим индексом 1 изотоп А, а индексом 2 - изотоп В.

Тогда дифференциальное уравнение имеет вид:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2, \quad (26)$$

или

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 N_2 - \lambda_1 N_1 e^{-\lambda_1 t} = 0 \quad (27)$$

Решение этого линейного дифференциального уравнения первого порядка:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_{20} e^{-\lambda_2 t} \quad (28)$$

здесь N_{10} и N_{20} - значения N_1 и N_2 при $t=0$.

Замечание 1. Приведем решение исходного уравнения. Будем искать его в виде произведения двух функций u и v , т.е. $N_2 = uv$, где u и v являются функциями времени. Дифференцируя, получаем

$$\frac{dN_2}{dt} = u \frac{dv}{dt} + v \frac{du}{dt}$$

Подставляя значения функции N_2 и ее производной в Ур.(28), имеем

$$u \frac{dv}{dt} + v \frac{du}{dt} + \lambda_2 uv - \lambda_1 N_{10} e^{-\lambda_1 t} = 0$$

Перепишем

$$u \left(\frac{dv}{dt} + \lambda_2 v \right) + v \frac{du}{dt} - \lambda_1 N_{10} e^{-\lambda_1 t} = 0 \quad (29)$$

Одна из функций (u или v) может быть выбрана произвольно. Выберем v так, чтобы выражение, стоящее в скобках, обратилось в нуль:

$$\frac{dv}{dt} + \lambda_2 v = 0.$$

Тогда

$$\frac{dv}{dt} = -\lambda_2 v$$

и

$$v = e^{-\lambda_2 t}.$$

Подставляя это выражение в равенство (29), получаем дифференциальное уравнение, определяющее u :

$$e^{-\lambda_2 t} \cdot \frac{du}{dt} - \lambda_1 N_{10} e^{-\lambda_1 t} = 0$$

Отсюда

$$du = \lambda_1 N_{10} e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t} dt$$

и

$$u = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t} + C$$

Таким образом,

$$N = uv = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} e^{\lambda_1 t} + C e^{\lambda_2 t} \quad (30)$$

Значение постоянной интегрирования С определяется из начального условия: $N_2 = N_{20}$ при $t=0$. Отсюда

$$C = N_{20} - \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} \quad (31)$$

После подстановки выражения для С в ур. (29) и простых преобразований получаем окончательное решение ур.(26), дающее зависимость N_2 от времени Ур(28).

Замечание 2. Часто преподаватели задают ехидный вопрос: а что будет, если $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$? Ведь в этом случае ур.(28**) дает деление на ноль, т.е. бесконечность! Нам такие вопросы не страшны. Действительно:

$$\begin{aligned} du &= \lambda N_{10} dt; \quad \frac{du}{dt} = \lambda N_{10}; \quad u = \lambda N_{10} t + C; \\ N &= \lambda N_{10} t e^{-\lambda t} + C e^{-\lambda t}; \quad C = N_{20} \\ N &= \lambda N_{10} t e^{-\lambda t} + N_{20} e^{-\lambda t} = (\lambda N_{10} t + N_{20}) e^{-\lambda t} \end{aligned} \quad (32)$$

Вернемся к ситуации $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Кривая, показывающая изменение во времени числа атомов второго изотопа, проходит через начало координат и имеет максимум в момент времени

$$t_m = \frac{2.303}{\lambda_2 - \lambda_1} (\lg \lambda_2 - \lg \lambda_1)$$

Замечание. Значение времени t_m можно найти дифференцированием общего уравнения (26):

$$N_{20} = 0; \quad \frac{dN_2}{dt} = -\frac{\lambda_1^2}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} e^{-\lambda_1 t} + \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} e^{-\lambda_2 t}.$$

Так как при $t=t_m$ $dN_2/dt=0$, то $\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t_m}$ или $t_m = \frac{2.303}{\lambda_2 - \lambda_1} \lg \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$

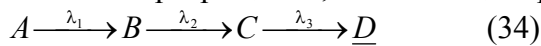
В момент $t=t_m$ скорость распада дочернего вещества $\lambda_2 N_2$ в точности равна скорости его образования $\lambda_1 N_1$, т.е. $A_1 = A_2$. Время точки перегиба кривой изменения активности дочернего нуклида найдем из условия $d^2 N_2 / dt^2 = 0$: $t_{пер} = 2t_m$.

Если в начальный момент времени материнский изотоп отделён от продуктов распада, так что $N_{2,0} = 0$.

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right) \quad (33)$$

4.2 Цепочки из трёх и более изотопов

Если имеется цепочка радиоактивных превращений, включающая три звена:



то выражение для N_3 может быть получено путем решения дифференциального уравнения:

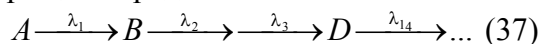
$$\frac{dN_3}{dt} = \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3 \quad (35)$$

Если в начальный момент времени дочерние изотопы отсутствовали, то изменение числа атомов третьего компонента С в цепочке определяется формулой:

$$N_3(t) = N_{30} \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot (\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2) \cdot (\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3) \cdot (\lambda_2 - \lambda_3)} \right] \quad (36)$$

Активность нуклида С: $A_3 = \lambda_3 N_3$.

Разберем общий случай превращения ряда элементов:



Пусть числа атомов продуктов распада будет соответственно $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$, а соответствующие им постоянные распада: $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_i$.

При условии, что в начальный момент времени ($t = 0$) присутствовал только первый изотоп, количество которого $N_1 = N_{10}$, а $N_2 = N_3 = \dots = N_i = 0$, количество атомов любого элемента N_i в момент времени t найдем по выражению

$$N_i = N_{1,0} \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \dots \lambda_{i-1} \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1) \dots (\lambda_i - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_i - \lambda_2)} + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{e^{-\lambda_i t}}{(\lambda_1 - \lambda_i)(\lambda_2 - \lambda_i) \dots (\lambda_{i-1} - \lambda_i)} \right] \quad (38)$$

4.3 Радиоактивные равновесия

В зависимости от того, какое из двух веществ в цепочке из двух генетически связанных радионуклидов обладает большим периодом полураспада, различают три основных случая: случай отсутствия равновесия, подвижное и вековое равновесия.

4.3.1 Случай отсутствия равновесия

Если материнское вещество является более короткоживущим, чем дочернее ($T_1 < T_2$, $\lambda_1 > \lambda_2$), то какого-либо равновесия в цепочке не наблюдается. По мере распада материнского вещества, предварительно очищенного от дочернего, количество дочернего вещества нарастает, проходит через максимум (Рис.7 а и б), а затем падает. Кривая изменения активности в системе, где равновесие отсутствует, при $N_{2,0}=0$ подобна кривой распада смеси генетически не связанных изотопов. Как всегда в точке максимума активность материнского нуклида равна активности дочернего (Рис. 7 в и г). и в дальнейшем дочерний распадается в соответствии с собственным периодом полураспада - *долгоживущий потомок короткоживущего предка живет по своему закону*. Снижение полной активности препарата на начальном участке кривой обусловлено распадом как материнского, так и дочернего изотопов; в дальнейшем материнское вещество полностью распадается, так что изменение активности соответствует периоду полураспада дочернего изотопа.

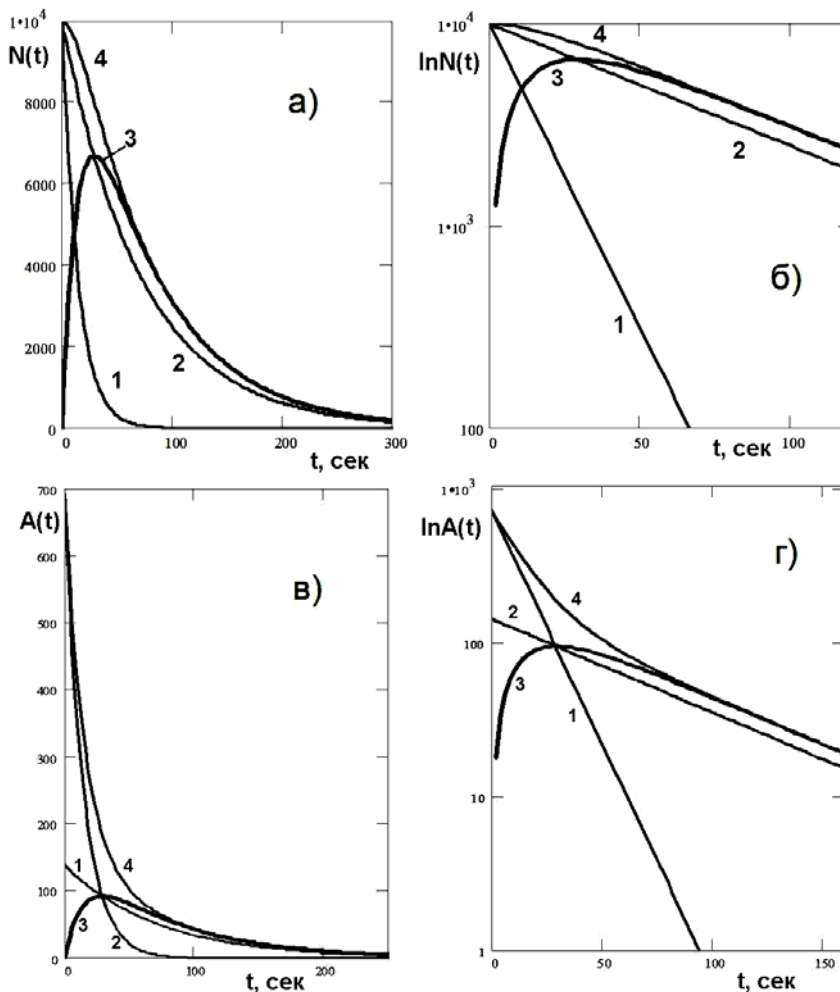


Рис.7. Радиоактивный распад двух генетически связанных радионуклидов: материнский – дочерний.

$A_1 \xrightarrow{\lambda_1} A_2 \xrightarrow{\lambda_2} \bar{A}$ Случай отсутствия радиоактивного равновесия. $A_1 = N_1 \cdot \lambda_1$; $A_2 = N_2 \cdot \lambda_2$, $T_1 = 10$; $T_2 = 50$; $N_{10} = 10000$; $N_{20} = 0$.
 $N_1(t) = N_0 \cdot \exp(-\lambda_1 t)$,

$N_2(t) = N_{20} \exp(-\lambda_2 t) + N_{10} \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t))$, а) Число атомов – исходный масштаб; б) Число атомов – логарифмический масштаб; в) Активность – исходный масштаб; г) Активность – логарифмический масштаб. Кривая 1 – распад материнского нуклида; кривая 2 – распад дочернего нуклида в свободном состоянии (без материнского нуклида); кривая 3 – распад дочернего нуклида при его образовании из материнского; кривая 4 – суммарная кривая распада изотопов.

4.3.2 Подвижное равновесие

Если материнский изотоп живет дольше дочернего ($T_1 > T_2$, $\lambda_1 < \lambda_2$), то достигается так называемое состояние радиоактивного равновесия. Это означает, что по истечении определенного времени отношение количеств радиоактивных атомов материнского и дочернего вещества, а, следовательно, и отношение их скоростей распада становится постоянным. Это непосредственно следует из рассмотрения уравнения (10). При достаточно большом t член $e^{-\lambda_2 t}$ делается пренебрежимо малым по сравнению с $e^{-\lambda_1 t}$, слагаемым $N_{20} e^{-\lambda_2 t}$ также можно пренебречь. Тогда

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} e^{-\lambda_1 t} \quad (39)$$

и так как $N_1 = N_{10} e^{-\lambda_1 t}$, то

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1} \quad (40a)$$

и равновесное количество атомов дочернего вещества определяется выражением:

$$(N_2)_{\text{равн}} = \frac{\lambda_1 N_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (41)$$

Поскольку $A_1 = \lambda_1 N_1$, $A_2 = \lambda_2 N_2$, отношение измеряемых активностей равно

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2} \quad (40б)$$

Замечание: Следует обратить внимание, что правые части уравнений (16a) и (16б) неодинаковы.

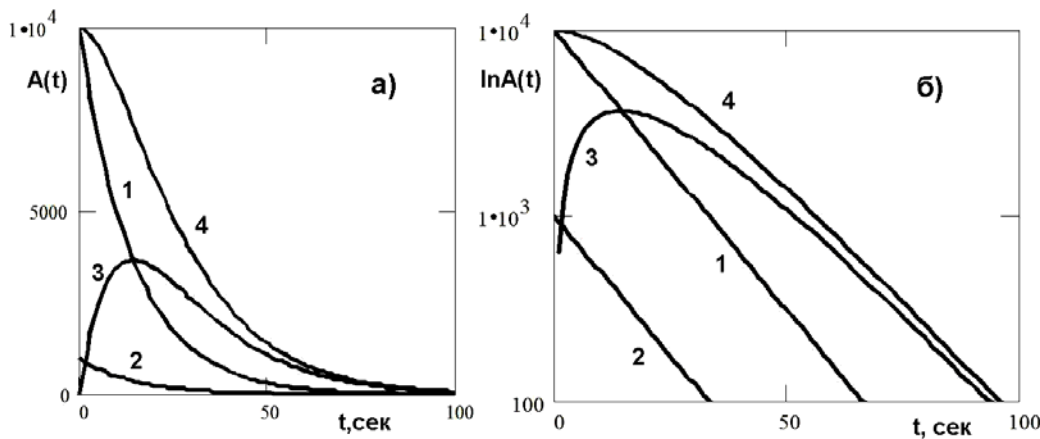


Рис.8. Радиоактивный распад двух генетически связанных радионуклидов: материнский – дочерний. Цепочка: $A_1 \xrightarrow{\lambda_1} A_2 \xrightarrow{\lambda_2} \bar{A}$, Случай подвижного радиоактивного равновесия. Период полураспада материнского нуклида равен периоду полураспада дочернего $A_1 = N_1 \cdot \lambda_1$; $A_2 = N_2 \cdot \lambda_2$, $T_1 = 10$; $T_2 = 10.01$; $N_{10} = 10000$; $N_{20} = 0$, $N_1(t) = N_0 \cdot \exp(-\lambda_1 t)$,

$$N_2(t) = N_{20} \exp(-\lambda_2 t) + N_{10} \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t))$$

а) Активность – исходный масштаб; б)

Активность – логарифмический масштаб.

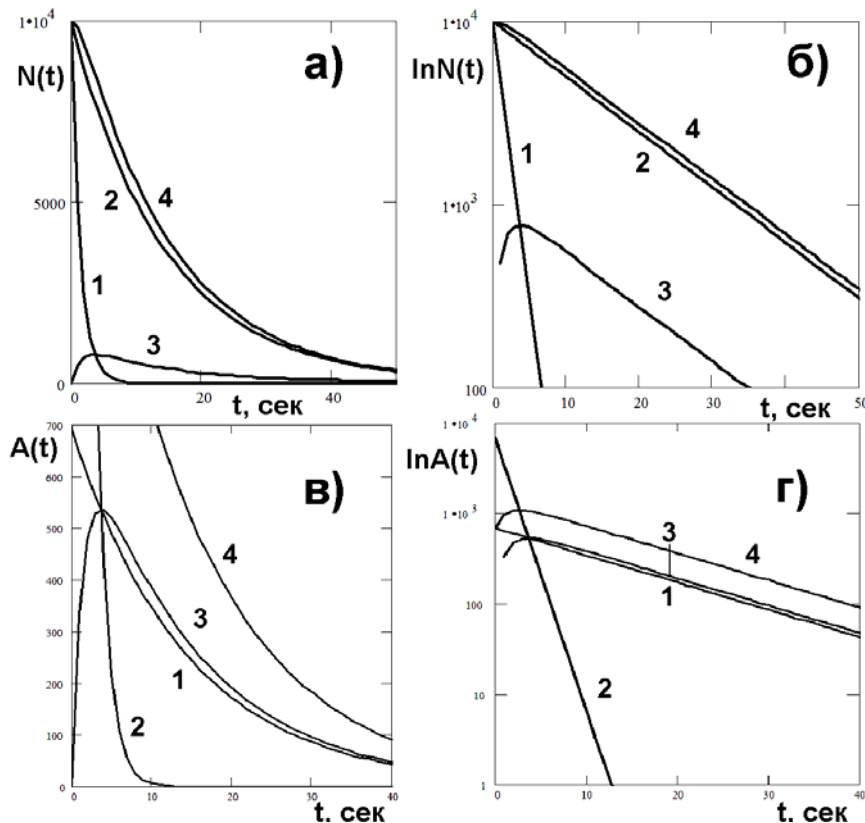


Рис.9. Радиоактивный распад двух генетически связанных радионуклидов: материнский – дочерний. Цепочка: $A_1 \xrightarrow{\lambda_1} A_2 \xrightarrow{\lambda_2} \bar{A}$ Случай

подвижного радиоактивного равновесия: период полураспада дочернего нуклида меньше периода полураспада материнского, $A_1 = N_1 \cdot \lambda_1$; $A_2 = N_2 \cdot \lambda_2$, $T_1 = 10$; $T_2 = 1$; $N_{10} = 10000$; $N_{20} = 0$, $N_1(t) = N_0 \cdot \exp(-\lambda_1 t)$,

$$N_2(t) = N_{20} \exp(-\lambda_2 t) + N_{10} \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t))$$

а)

Число атомов – исходный масштаб; б) Число атомов – логарифмический масштаб; в) Активность – исходный масштаб; г) Активность – логарифмический масштаб.

В зависимости от соотношения между λ_1 и λ_2 величина A_1/A_2 может принимать любое значение от 0 до 1. Таким образом, при подвижном равновесии дочерняя активность **больше** материнской на фактор $\lambda_1/(\lambda_2 - \lambda_1)$. При равновесии активности обоих изотопов уменьшаются с периодом полураспада материнского нуклида (*Короткоживущий потомок на иждивении долгоживущего предка*). При условии $\lambda_2 > \lambda_1$ суммарная активность материнского и дочернего веществ (в первоначально чистой материнской фракции) со временем нарастает, а затем проходит через максимум; только после этого устанавливается подвижное равновесие. При подвижном равновесии $(N_2)_{\text{равн}}$ уменьшается с периодом полураспада материнского изотопа:

$$(N_2)_{равн} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{1,0} e^{-\lambda_1 t} \quad (42)$$

На **Рис.9** представлены кривые распада и накопления двух генетически связанных радионуклидов для частного случая подвижного равновесия - одинаковых значений периодов полураспада материнского и дочернего нуклидов, а на **Рис.10** – общий случай подвижного равновесия. Наклон правой части кривой дочернего изотопа, построенной в логарифмическом масштабе, соответствует T_1 .

Замечание. В точке, где активность дочернего нуклида достигает максимума, активность материнского нуклида **всегда** равна активности дочернего!

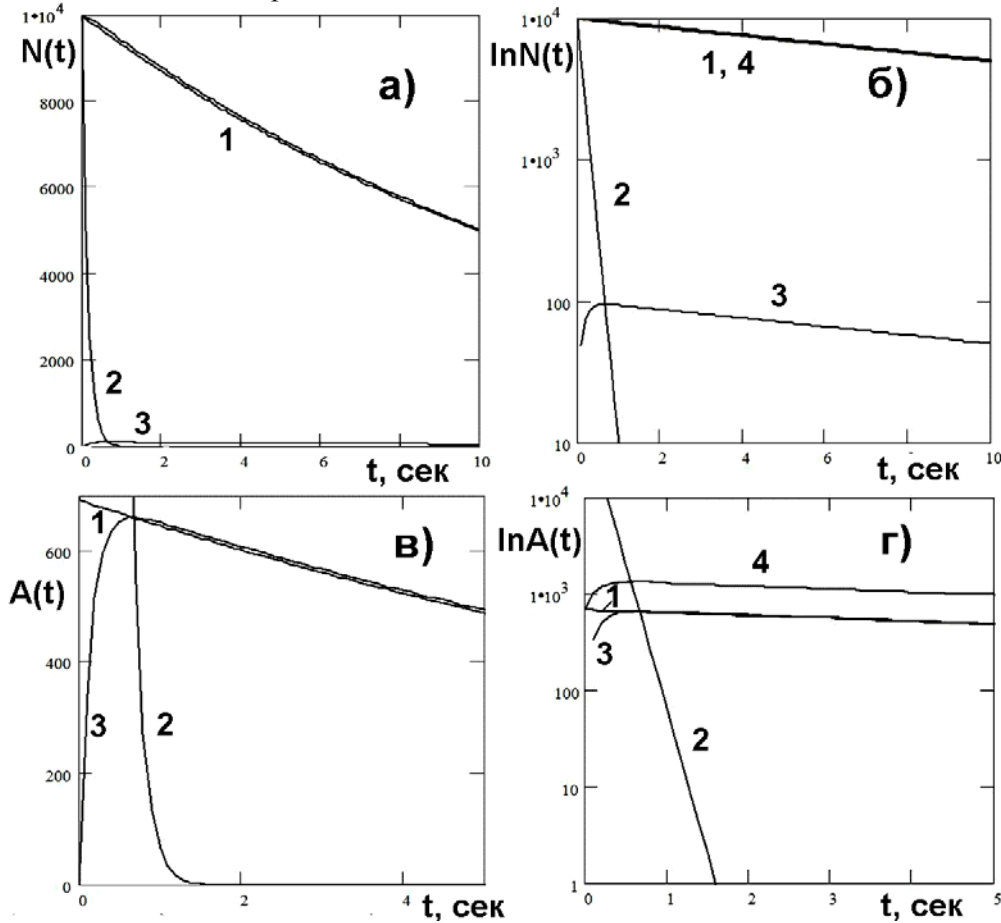


Рис.10. Радиоактивный распад двух генетически связанных радионуклидов: материнский –

дочерний. $A_1 \xrightarrow{\lambda_1} A_2 \xrightarrow{\lambda_2} \bar{A}$ Случай векового радиоактивного равновесия (Период полураспада материнского радионуклида намного больше периода полураспада дочернего). $A_1 = N_1 \cdot \lambda_1$; $A_2 = N_2 \cdot \lambda_2$, $T_1 = 10$; $T_2 = 0.1$; $N_{10} = 10000$; $N_{20} = 0$, $N_1(t) = N_{10} \cdot \exp(-\lambda_1 t)$,

$$N_2(t) = N_{20} \exp(-\lambda_2 t) + N_{10} \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t))$$

а) Число атомов – исходный масштаб;

б) Число атомов – логарифмический масштаб; в) Активность – исходный масштаб; г) Активность – логарифмический масштаб.

4.3.3 Вековое равновесие

Вековым (секулярным) равновесием называется предельный случай радиоактивного равновесия, когда $T_1 \gg T_2$, $\lambda_1 \ll \lambda_2$ и когда в течение времени, равного многим периодам полураспада дочернего вещества, материнская

активность заметно не уменьшается. Пусть $\lambda_1 \ll \lambda_2$, то

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad (43)$$

или $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$ или $A_1 = A_2$. В случае векового равновесия время t_m бесконечно велико.

Количество атомов дочернего изотопа при вековом равновесии равно

$$(N_2)_{равн} = \frac{\lambda_1 N_1}{\lambda_2} \quad (44)$$

Если отделить равновесное количество атомов изотопа В от материнского вещества А, то уменьшение числа атомов дочернего вещества будет подчиняться основному закону распада:

$$(N_2)_{равн} = \frac{\lambda_1 N_1}{\lambda_2} e^{-\lambda_2 t} \quad (45)$$

Одновременно в материнском веществе происходит накопление дочернего изотопа. Очевидно, что общее число атомов дочернего изотопа в выделенном веществе и в материнской фракции в любой момент времени будет равно $(N_2)_{равн}$. Поэтому накопление дочернего изотопа в очищенном материнском веществе выражается уравнением:

$$(N_2)_{накоп} = \frac{\lambda_1 N_1}{\lambda_2} \left(1 - e^{-\lambda_2 t} \right) \quad (46)$$

Таким образом, увеличение числа атомов дочернего изотопа в первоначально очищенном материнском препарате зависит лишь от постоянной распада (и связанного с ней периода полураспада) дочернего вещества. За время, равное периоду полураспада T_2 дочернего изотопа, накапливается половина равновесного количества его атомов. Состояние векового равновесия практически достигается при $t > 10T_2$, в этом случае N_2 отличается от равновесного не более чем на 0,1%.

На **Рис.10** приведен пример векового равновесия. По мере уменьшения λ_1 по сравнению с λ_2 кривые для случая подвижного равновесия все более и более приближаются к предельным кривым векового равновесия (**Рис.11**).

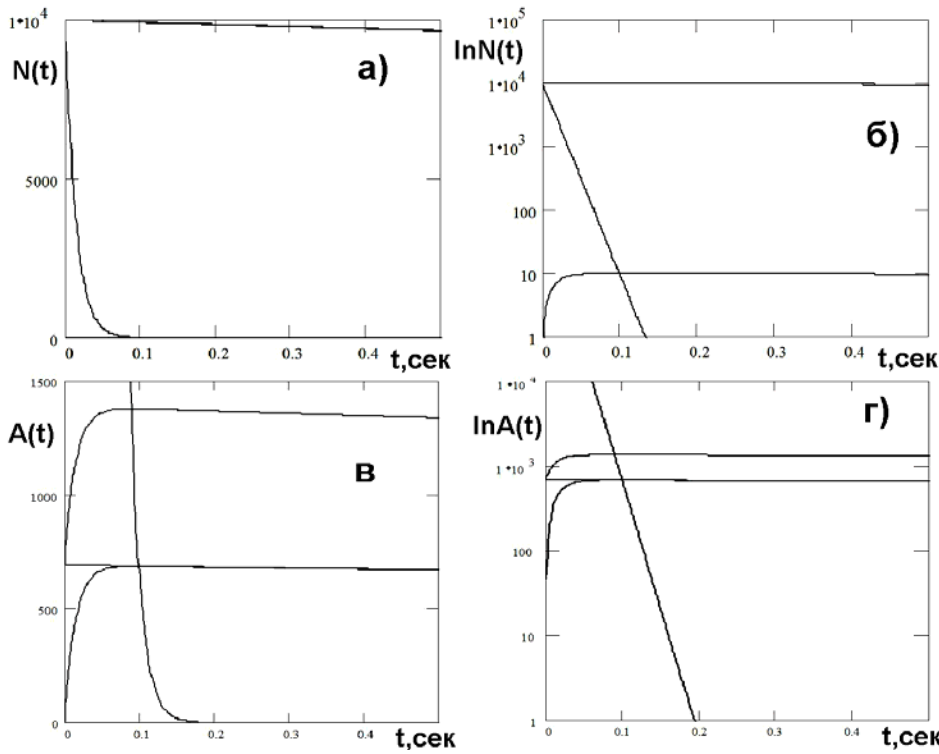
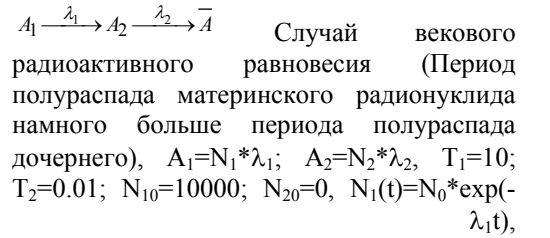


Рис.11. Радиоактивный распад двух генетически связанных радионуклидов: материнский – дочерний. Цепочка:



, а) Число атомов – исходный масштаб; б) Число атомов – логарифмический масштаб; в) Активность – исходный масштаб; г) Активность – логарифмический масштаб.

На **Рис.12** приведены примеры расчетов по уравнению (10) процессов распада и накопления в цепочке (7), состоящей из двух генетически связанных радионуклидов. Рисунок иллюстрирует влияние соотношения периодов полураспада материнского и дочернего радионуклидов на форму кинетической кривой накопления активности дочернего элемента.

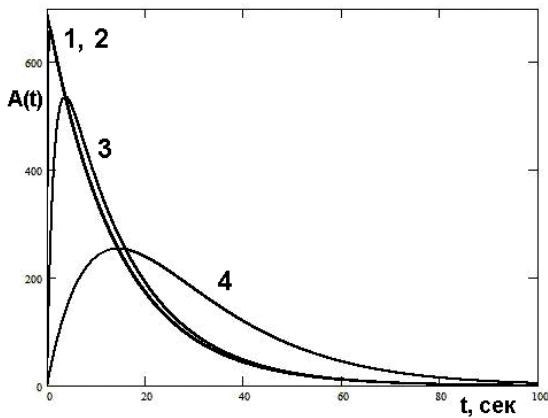


Рис.12. Радиоактивный распад двух генетически связанных радионуклидов: материнский – дочерний. Цепочка $A_1 \xrightarrow{\lambda_1} A_2 \xrightarrow{\lambda_2} \bar{A}$. Радиоактивное равновесие. Влияние периода полураспада дочернего элемента на его кинетику накопления. Период полураспада материнского нуклида, $T_1 = 10$ мин. $T_2 = 0.1$ (1); 1 (2); 10 (3); 100 (4) мин

Из **Рис.12** видно, что пик на кривой $A(t)$ дочернего нуклида всегда лежит на кривой активности материнского изотопа. При малых значениях T_2 (короткоживущий потомок долгоживущего предка) дочерний нуклид распадается по закону предка, а при больших значениях периода полураспада дочернего нуклида, последний распадается по собственному закону.

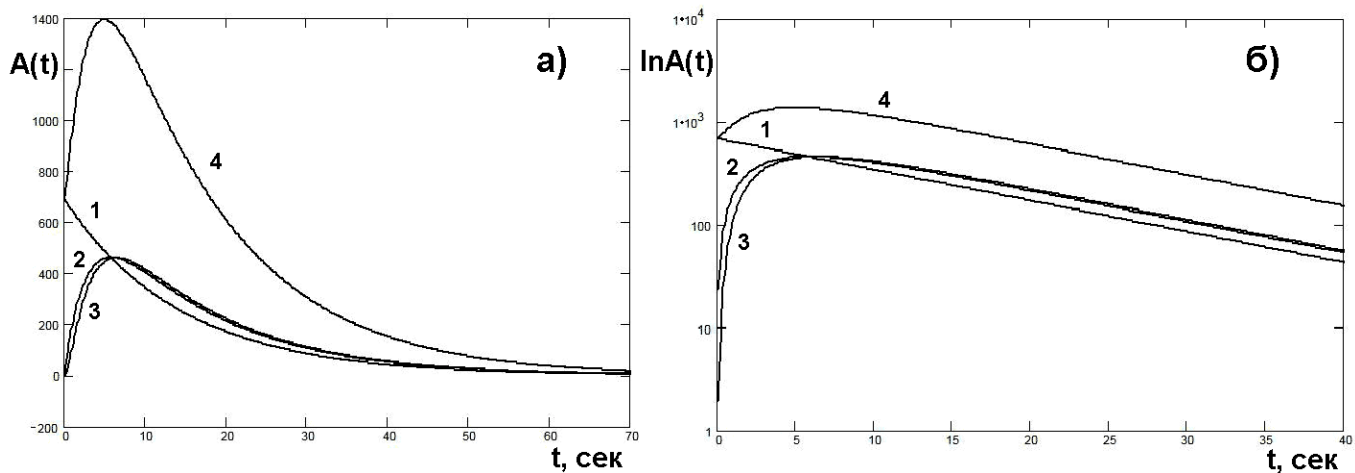


Рис.13. Радиоактивный распад трех генетически связанных радионуклидов: материнский – дочерний 1 – дочерний 2. Цепочка $A_1 \xrightarrow{\lambda_1} A_2 \xrightarrow{\lambda_2} A_3 \xrightarrow{\lambda_3} \bar{A}$. Подвижное равновесие по всему ряду. $N_1(t) = N_0 \cdot \exp(-\lambda_1 t)$

$$N_3(t) = N_{30} \exp(-\lambda_3 t) + N_{20} \frac{\lambda_2}{\lambda_3 - \lambda_2} (\exp(-\lambda_2 t) - \exp(-\lambda_3 t)) +$$

$$N_2(t) = N_{20} \exp(-\lambda_2 t) + N_{10} \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)),$$

$$+ N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1) * (\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2) * (\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{\exp(-\lambda_3 t)}{(\lambda_1 - \lambda_3) * (\lambda_2 - \lambda_3)} \right]$$

$A_1 = N_1 * \lambda_1$; $A_2 = N_2 * \lambda_2$, $A_3 = N_3 * \lambda_3$, $T_1 = 10$; $T_2 = 2$; $T_3 = 0.4$; $N_{10} = 10000$; $N_{20} = 0$; $N_{30} = 0$.

Замечание. В отличие от распада смеси компонентов, суммарная кривая распада генетически связанных радионуклидов выпукла относительно начала координат.

Примеры процессов распада и накопления нуклидов в трехкомпонентной цепочке приведены на **Рис.13**. Расчеты проводили при значениях параметров: $A_{10} = 10000$ имп/мин, $T_1 = 10$ мин, $T_2 = 2$ мин и $T_3 = 0.4$ мин. Видно, что в точке максимума активности третьего нуклида его активность совпадает с активностью второго (предшествующего) нуклида, а максимум активности второго нуклида лежит на кривой распада 1-го нуклида (Здесь мы ограничились случаем наличия подвижного равновесия между всеми членами ряда).

В качестве примера реального процесса распада и накопления генетически связанных радионуклидов на **рис. 14** приведены кривые, показывающие изменение активности при накоплении и распаде активного налета радона-222, т.е. в цепи распада RaA-RaB-RaC- при условии, что в начальный момент времени присутствуют только атомы RaA.

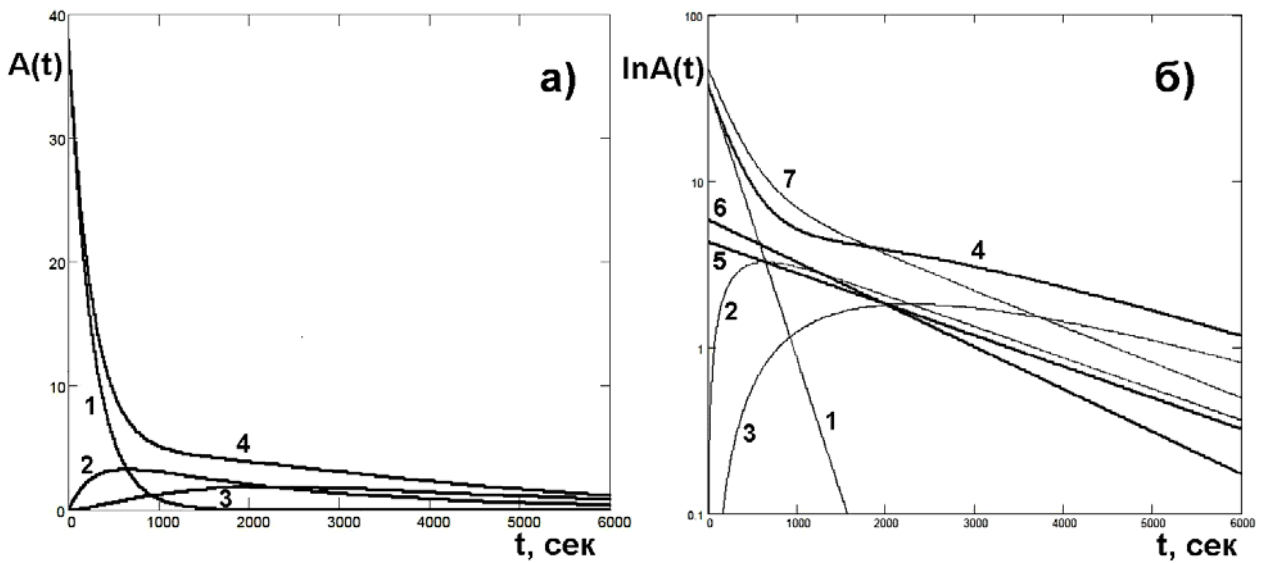


Рис.14. Распад активного налета радона-222 (начало ряда). Цепочка: RaA—RaB—RaC, $N_1(t) = N_0 * \exp(-\lambda_1 t)$

$$N_2(t) = N_{10} \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)), \quad N_3(t) = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1) * (\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2) * (\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{\exp(-\lambda_3 t)}{(\lambda_1 - \lambda_3) * (\lambda_2 - \lambda_3)} \right]$$

$A_1 = N_1 * \lambda_1$; $A_2 = N_2 * \lambda_2$, $A_3 = N_3 * \lambda_3$, $T_1 = 3.05$ мин; $T_2 = 26.8$ мин; $T_3 = 19.7$ мин; $N_{10} = 10000$. а) Активность – исходный масштаб; б) Активность – логарифмический масштаб.

4.4 Разветвленный распад

Разновидностью общей схемы радиоактивного распада является разветвленный распад. Ветвление означает, что при распаде радионуклида образуется не один дочерний нуклид, а два (иногда и несколько) нуклида:



Если число атомов вещества А в данный момент — N_A , то скорость этого распада вещества составляет:

$$\frac{dN_A}{dt} = -(\lambda_b + \lambda_c)N_A = -\lambda_A N_A \quad (48)$$

При рассмотрении общего процесса распада следует учитывать обе константы λ_b и λ_c ; при этом изотоп В образуется со скоростью $\lambda_b N_A$, однако вещество А распадается со скоростью $(\lambda_b + \lambda_c)N_A$. Заметим, что А может иметь только один период полураспада, определяемый в этом случае равенством $t_{1/2} = 0.693/(\lambda_b + \lambda_c)$. При определении периода полураспада исходят из общей скорости уменьшения количества радиоактивного вещества вне зависимости от механизма процессов, приводящих к уменьшению активности.

Если имеется цепочка радиоактивных превращений, содержащая разветвления, то, применяя к ней общее решение (15) константы λ_i в числителях слагаемых в точках разветвления следует заменить

парциальными константами λ_i^* ; каждую ветвь надо просчитывать самостоятельно. Если вслед за разветвлением цепочки после ряда распадов снова соединяются (как это наблюдается в естественных радиоактивных семействах), то число атомов ниже этой точки получается суммированием радиоактивных превращений по обеим цепочкам.

В качестве примера на **Рис.15 и 16** приведены кривые распада торона (радона — 220) и образование активного налета.

При наличии разветвлений общая величина константы радиоактивного распада равняется сумме констант распада в каждом из возможных направлений: $\lambda = \sum \lambda_i$. Соответственно, вероятность каждого из возможных путей распада $\omega_i = \lambda_i / \lambda$, а период полураспада данного i -го варианта радиоактивного превращения связан с наблюдаемым общим периодом полураспада соотношением $T_i = T / \omega_i$.

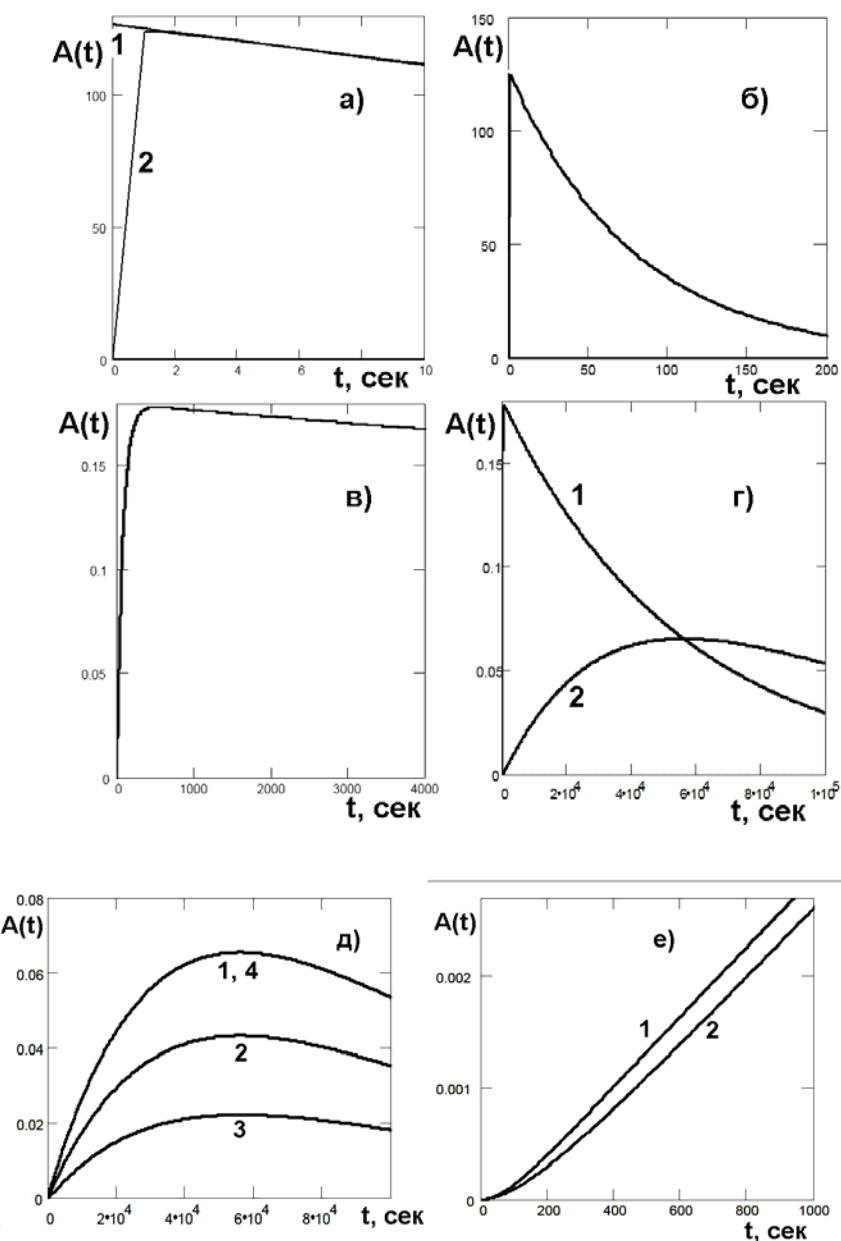


Рис.15. Распад радона-220 (торон) и его активного налета, Цепочка: Tn(1)—ThA(2)—ThB(3)—ThC(4)—[(вилка)—66%ThC'(5a)—34%ThC''(5b)],

$$N_1(t) = N_0 \cdot \exp(-\lambda_1 t), \quad N_2(t) = N_{10} \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)), \quad N_3(t) = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1) * (\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2) * (\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{\exp(-\lambda_3 t)}{(\lambda_1 - \lambda_3) * (\lambda_2 - \lambda_3)} \right],$$

$$N_4(t) = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1) * (\lambda_3 - \lambda_1) * (\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2) * (\lambda_3 - \lambda_2) * (\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{\exp(-\lambda_3 t)}{(\lambda_1 - \lambda_3) * (\lambda_2 - \lambda_3) * (\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{\exp(-\lambda_4 t)}{(\lambda_1 - \lambda_4) * (\lambda_2 - \lambda_4) * (\lambda_3 - \lambda_4)} \right],$$

$$N_{5a}(t) = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 p_a \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1) * (\lambda_3 - \lambda_1) * (\lambda_4 - \lambda_1) * (\lambda_{5a} - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2) * (\lambda_3 - \lambda_2) * (\lambda_4 - \lambda_2) * (\lambda_{5a} - \lambda_2)} + \frac{\exp(-\lambda_3 t)}{(\lambda_1 - \lambda_3) * (\lambda_2 - \lambda_3) * (\lambda_4 - \lambda_3) * (\lambda_{5a} - \lambda_3)} + \frac{\exp(-\lambda_4 t)}{(\lambda_1 - \lambda_4) * (\lambda_2 - \lambda_4) * (\lambda_3 - \lambda_4) * (\lambda_{5a} - \lambda_4)} + \frac{\exp(-\lambda_{5a} t)}{(\lambda_1 - \lambda_{5a}) * (\lambda_2 - \lambda_{5a}) * (\lambda_3 - \lambda_{5a}) * (\lambda_4 - \lambda_{5a})} \right],$$

$$N_{5b}(t) = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 p_b \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1) * (\lambda_3 - \lambda_1) * (\lambda_4 - \lambda_1) * (\lambda_{5b} - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2) * (\lambda_3 - \lambda_2) * (\lambda_4 - \lambda_2) * (\lambda_{5b} - \lambda_2)} + \frac{\exp(-\lambda_3 t)}{(\lambda_1 - \lambda_3) * (\lambda_2 - \lambda_3) * (\lambda_4 - \lambda_3) * (\lambda_{5b} - \lambda_3)} + \frac{\exp(-\lambda_4 t)}{(\lambda_1 - \lambda_4) * (\lambda_2 - \lambda_4) * (\lambda_3 - \lambda_4) * (\lambda_{5b} - \lambda_4)} + \frac{\exp(-\lambda_{5b} t)}{(\lambda_1 - \lambda_{5b}) * (\lambda_2 - \lambda_{5b}) * (\lambda_3 - \lambda_{5b}) * (\lambda_4 - \lambda_{5b})} \right],$$

$$A_1 = N_1 * \lambda_1; A_2 = N_2 * \lambda_2; A_3 = N_3 * \lambda_3; A_4 = N_4 * \lambda_4; A_{5a} = N_{5a} * \lambda_{5a};$$

$A_{5b} = N_{5b} * \lambda_{5b}$. $T_1 = 54.5$ сек; $T_2 = 0,158$ сек; $T_3 = 3.852 * 10^4$ сек; $T_4 = 1.766 * 10^{-5}$ сек; $T_{5a} = 2.9 * 10^{-7}$ сек; $T_{5b} = 3.727 * 10^{-3}$ сек; $N_{10} = 10000$. а) Активность изотопов 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2). Ранние времена; б) Активность изотопов 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2) Средние времена; в) Активность изотопа 3. Средние времена; г) Активности изотопов 3 (кривая 1) и 4 (кривая 2). Большие времена; д) Активности изотопов 4 (кривая 1), 5а (кривая 2), 5б (кривая 3) и суммарная активность изотопов 5 (кривая 4); е) Активность изотопа 4 (кривая 1) и суммарная активность изотопа 5 (кривая 2).

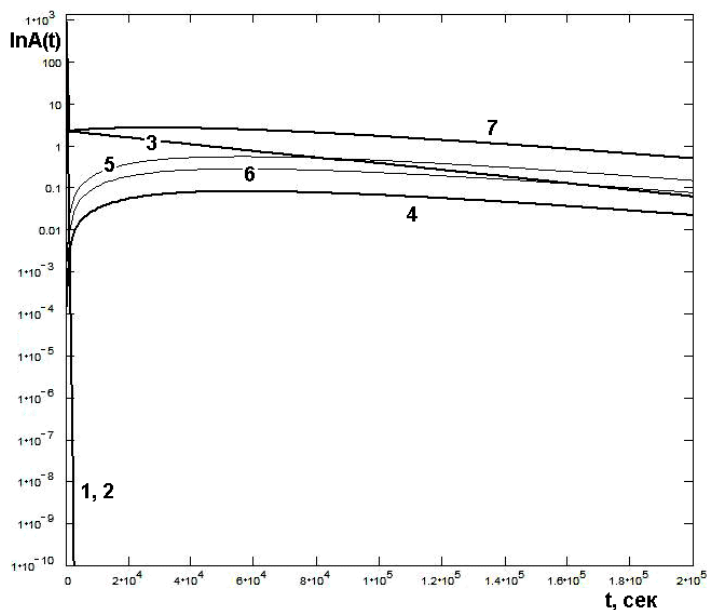
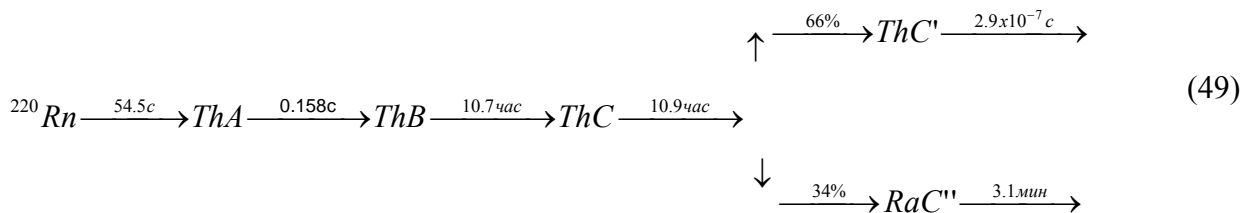


Рис.16. Распад активного налета (дочерних продуктов распада) торона (^{220}Rn). Логарифмический масштаб.

Рассматривался участок ряда:



Здесь продукты распада существенно более долгоживущие по сравнению с радоном, но тоже имеется вилка.

4.5 Степень равновесности

В зависимости от схемы распада радиоактивные цепочки могут быть простыми (линейные) или сложными (с ветвлениями). В сложных цепочках важно знать коэффициенты ветвления, характеризующие приходящуюся на данный вид превращения долю переходов. Степень равновесности η_i дочерних радионуклидов по отношению к материнскому определяется соотношением их периодов полураспада,

$$\eta_i = \frac{A_i}{A_1} = \frac{N_i \lambda_i}{N_1 \lambda_1} = \frac{N_i T_1}{N_1 T_i} \quad (50)$$

Для первого дочернего элемента:

$$\eta_2 = \frac{N_2 \lambda_2}{N_1 \lambda_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \{1 - \exp[-(\lambda_2 - \lambda_1)t]\} \quad (50a)$$

$$\eta_3 = \frac{N_3 \lambda_3}{N_1 \lambda_1} = \lambda_2 \lambda_3 \left[\frac{1}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} - \frac{\exp[-(\lambda_2 - \lambda_1)t]}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{\exp[-(\lambda_3 - \lambda_1)t]}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right] \quad (50б)$$

и т.д.

Таким образом, если символом A обозначить активность, гамма-эквивалент, энергетический выход или гамма-постоянную, то при наличии простой цепочки суммарные характеристики будут определяться соотношением:

$$A = A_1 + \sum_{i=2}^n A_i \eta_i. \quad (60)$$

В сложной цепочке с коэффициентами ветвления ω_i суммарные характеристики определяются соотношением:

$$A = A_1 + \sum_{i=2}^n \omega_i A_i \eta_i. \quad (61)$$

Замечание. Приведенные здесь выражения следует учитывать при использовании значений энергетических выходов и гамма-постоянных радиоактивных

4.6 Примеры радиоактивных распадов

Ториевый ряд.

Два изотопа могут находиться в различном соотношении в зависимости от того, в каком равновесии они находятся. Пусть $^{212}\text{Pb}(\text{ThB})$ отделен от всех других изотопов. После истечения 10 час он придет в равновесие с дочерним $^{212}\text{Bi}(\text{ThC})$. В данном случае ^{212}Bi находится в подвижном равновесии с ^{212}Pb . Но ^{212}Pb и ^{212}Bi могут находиться в вековом равновесии с ^{232}Th , родоначальником этого ряда. В первом случае количество дочернего ^{212}Bi определяется из соотношения:

$$N_{Bi}^n = N_{Pb} \frac{\lambda_{Pb}}{\lambda_{Bi} - \lambda_{Pb}} = N_{Pb} \frac{1.82 \cdot 10^{-5}}{1.91 \cdot 10^{-4} - 1.82 \cdot 10^{-5}} = 0.105 N_{Pb}$$

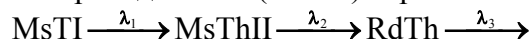
Во втором случае с тем же количеством ^{212}Pb находится уже другое количество ^{212}Bi :

$$N_{Bi}^b = N_{Pb} \frac{\lambda_{Pb}}{\lambda_{Bi}} = 0.095 N_{Pb},$$

т.е.
$$\frac{N_{Bi}^n}{N_{Bi}^b} = \frac{\lambda_{Bi}}{\lambda_{Bi} - \lambda_{Pb}} = 1.105.$$

Этот пример показывает, что при соизмеримых периодах полураспада необходимо учитывать, какой тип равновесия связывает интересующую нас пару изотопов.

Распад мезотория. Если между двумя радиоактивными изотопами в ряду распада находится короткоживущий изотоп, то можно при расчетах принимать, что третий изотоп образуется непосредственно из первого. Примером может служить переход MsThI (^{228}Ra) через MsThII (^{228}Ac) в RdTh (^{228}Th)



$T_1=6.7$ года, $T_2=6.13$ часа, $T_3=1.9$ года.

Действительно, количество атомов RaTh :

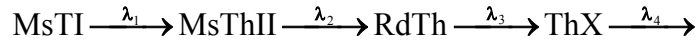
$$N_3 = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right]$$

при условии $\lambda_2 \gg \lambda_1$ и $\lambda_2 \gg \lambda_3$, а также $e^{-\lambda_2 t} = 0$ имеем:

$$N_3 = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 (\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 (\lambda_2 - \lambda_3)} \right] = \frac{N_{10} \lambda_1}{\lambda_3 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_3 t})$$

т.е. практически накопление третьего изотопа цепочки происходит так, как будто он образуется непосредственно из первого.

Продолжим цепочку



($T_4=3.64$ дня) и рассмотрим образование ThX (^{224}Ra).

Вследствие малого периода полураспада MsThII его количество можно не учитывать. Обозначим числа атомов в начальный момент времени ($t=0$) для MsThI, RdTh и ThX через M_0 , R_0 и X_0 соответственно. Количество атомов ThX для момента времени t обозначим через X ; оно состоит из трех слагаемых: числа атомов, оставшихся к моменту времени t от начального количества их X_0 , т.е. $\varphi(X_0)$; числа атомов ThX, образовавшихся из R_0 атомов радиотория $\varphi(R_0)$, и числа атомов ThX, образовавшихся из M_0 атомов MsThI $\varphi(M_0)$.

$$X = \varphi(X_0) + \varphi(R_0) + \varphi(M_0)$$

Значение каждого из этих слагаемых вычисляется по общим формулам. Обозначим константы распада ThX, RdTh и MsThI через λ_X , λ_R , λ_M , может написать три выражения для определения чисел атомов, указанных выше:

$$\varphi(X_0) = X_0 e^{-\lambda_X t}$$

$$\varphi(R_0) = \frac{R_0 \lambda_R}{\lambda_X - \lambda_R} (e^{-\lambda_R t} - e^{-\lambda_X t})$$

$$\begin{aligned} \varphi(M_0) = M_0 \lambda_M \lambda_R & \left[\frac{e^{-\lambda_M t}}{(\lambda_R - \lambda_M)(\lambda_X - \lambda_M)} + \frac{e^{-\lambda_R t}}{(\lambda_M - \lambda_R)(\lambda_X - \lambda_R)} + \right. \\ & \left. + \frac{e^{-\lambda_X t}}{(\lambda_M - \lambda_X)(\lambda_R - \lambda_X)} \right] \end{aligned}$$

Производя суммирование, получим выражение для общего количества атомов ThX к моменту времени t :

$$\begin{aligned} X = & \left(X_0 - \frac{R_0 \lambda_R}{\lambda_X - \lambda_R} + \frac{M_0 \lambda_M \lambda_R}{(\lambda_M - \lambda_X)(\lambda_R - \lambda_M)} \right) e^{-\lambda_X t} + \\ & + \left(\frac{R_0 \lambda_R}{\lambda_X - \lambda_R} + \frac{M_0 \lambda_M \lambda_R}{(\lambda_M - \lambda_R)(\lambda_X - \lambda_R)} \right) e^{-\lambda_R t} + \frac{M_0 \lambda_M \lambda_R}{(\lambda_R - \lambda_M)(\lambda_X - \lambda_M)} e^{-\lambda_M t} \end{aligned}$$

Так как величина радиоактивной постоянной λ_X значительно больше двух других, а именно $\lambda_X=0.19 \text{ д}^{-1}$, $\lambda_R=10^{-3} \text{ д}^{-1}$, $\lambda_X=2.8 \times 10^{-4} \text{ д}^{-1}$, то можно упростить полученное выражение для случаев, когда значения времени очень малы и очень велики.

Для малых значений t по сравнению с $t_{1/2X}$ можно положить

$$e^{-\lambda_R t} = e^{-\lambda_M t} = 1$$

Приняв во внимание, что $\lambda_R \ll \lambda_X$ и $\lambda_M \ll \lambda_X$ и произведя соответствующие преобразования, получим:

$$X = X_0 e^{-\lambda_X t} + \left(\frac{M_0 \lambda_M \lambda_R}{\lambda_X^2} - R_0 \frac{\lambda_R}{\lambda_X} \right) e^{-\lambda_X t} + \frac{R_0 \lambda_R}{\lambda_X}$$

или приближенно:

$$X \approx X_0 e^{-\lambda_X t} + R_0 \frac{\lambda_R}{\lambda_X} (1 - e^{-\lambda_X t})$$

Если выразить количества атомов ThX в единицах равновесного ^{232}Th , получим для малых значений t :

$$X \approx X_0 e^{-\lambda_X t} + R_0 (1 - e^{-\lambda_X t})$$

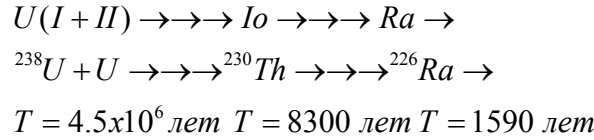
Для больших значений t , когда $e^{-\lambda_X t} \approx 0$, имеем:

$$\begin{aligned} X = & \left(R_0 \frac{\lambda_R}{\lambda_X} + \frac{M_0 \lambda_M \lambda_R}{(\lambda_M - \lambda_R) \lambda_X} \right) e^{-\lambda_R t} + \frac{M_0 \lambda_M \lambda_R}{(\lambda_R - \lambda_M) \lambda_X} e^{-\lambda_M t} = \\ = & \frac{\lambda_R}{\lambda_X} \left[\left(R_0 - \frac{M_0 \lambda_M}{(\lambda_M - \lambda_R)} \right) e^{-\lambda_R t} + \frac{M_0 \lambda_M}{(\lambda_R - \lambda_M)} e^{-\lambda_M t} \right] = \\ = & \frac{\lambda_R}{\lambda_X} \left[R_0 e^{-\lambda_R t} + \frac{M_0 \lambda_M}{(\lambda_M - \lambda_R)} (e^{-\lambda_M t} - e^{-\lambda_R t}) \right] \end{aligned}$$

В единицах равновесного тория получим следующее выражение для количества X атомов тория при больших значениях t:

$$X = R_0 e^{-\lambda_R t} + \frac{M_0 \lambda_R}{\lambda_R - \lambda_M} (e^{-\lambda_M t} - e^{-\lambda_R t})$$

Уран. Если между долгоживущим изотопом и его короткоживущим потомком находится промежуточный радиоактивный изотоп большой продолжительности жизни, например, в случае образования радия из урана через ионий:



то вычисление производится следующим образом.

В общей формуле для числа атомов радия

$$N_3 = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right]$$

можно положить $e^{-\lambda_1 t} = 0$, тогда

$$N_3 = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{1}{\lambda_2 \lambda_3} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 (\lambda_2 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{\lambda_3 (\lambda_3 - \lambda_2)} \right]$$

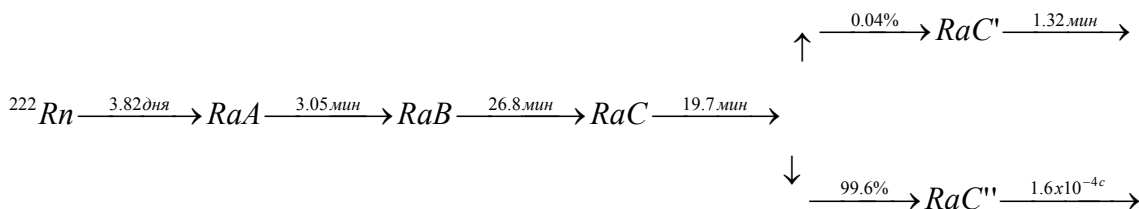
Разлагая $e^{-\lambda_2 t}$ и $e^{-\lambda_3 t}$ в ряды и ограничиваясь членами второго порядка, находим:

$$N_3 = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{1}{\lambda_2 \lambda_3} + \frac{1 - \lambda_2 t + \frac{\lambda_2^2 t^2}{2}}{\lambda_2 (\lambda_2 - \lambda_3)} + \frac{1 - \lambda_3 t + \frac{\lambda_3^2 t^2}{2}}{\lambda_3 (\lambda_3 - \lambda_2)} \right]$$

После преобразования получаем:

$$N_3 \approx N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \frac{t^2}{2}$$

Радон. Начальный участок радиоактивного ряда ${}^{222}\text{Rn}$ имеет вид:



Здесь интересно участие вилки. На кривых изменения активностей радона, продуктов его распада заметны только два первых члена ряда, остальные быстро достигают векового равновесия и их кривые сливаются с предыдущими.

4.4 Разветвленный распад

Разновидностью общей схемы радиоактивного распада является разветвленный распад. Ветвление означает, что при распаде радионуклида образуется не один дочерний нуклид, а два (иногда и несколько) нуклида:



Если число атомов вещества А в данный момент — N_A , то скорость этого распада вещества составляет:

$$\frac{dN_A}{dt} = -(\lambda_b + \lambda_c)N_A = -\lambda_A N_A \quad (48)$$

При рассмотрении общего процесса распада следует учитывать обе константы λ_b и λ_c ; при этом изотоп В образуется со скоростью $\lambda_b N_A$, однако вещество А распадается со скоростью $(\lambda_b + \lambda_c)N_A$. Заметим, что А может иметь только один период полураспада, определяемый в этом случае равенством $t_{1/2} = 0.693/(\lambda_b + \lambda_c)$. При определении периода полураспада исходят из общей скорости уменьшения количества радиоактивного вещества вне зависимости от механизма процессов, приводящих к уменьшению активности.

Если имеется цепочка радиоактивных превращений, содержащая разветвления, то, применяя к ней общее решение (15) константы λ_i в числителях слагаемых в точках разветвления следует заменить

парциальными константами λ_i^* ; каждую ветвь надо просчитывать самостоятельно. Если вслед за разветвлением цепочки после ряда распадов снова соединяются (как это наблюдается в естественных радиоактивных семействах), то число атомов ниже этой точки получается суммированием радиоактивных превращений по обеим цепочкам.

В качестве примера на **Рис.15 и 16** приведены кривые распада торона (радо́на — 220) и образование активного налета.

При наличии разветвлений общая величина константы радиоактивного распада равняется сумме констант распада в каждом из возможных направлений: $\lambda = \sum \lambda_i$. Соответственно, вероятность каждого из возможных путей распада $\omega_i = \lambda_i / \lambda$, а период полураспада данного i -го варианта радиоактивного превращения связан с наблюдаемым общим периодом полураспада соотношением $T_i = T / \omega_i$.

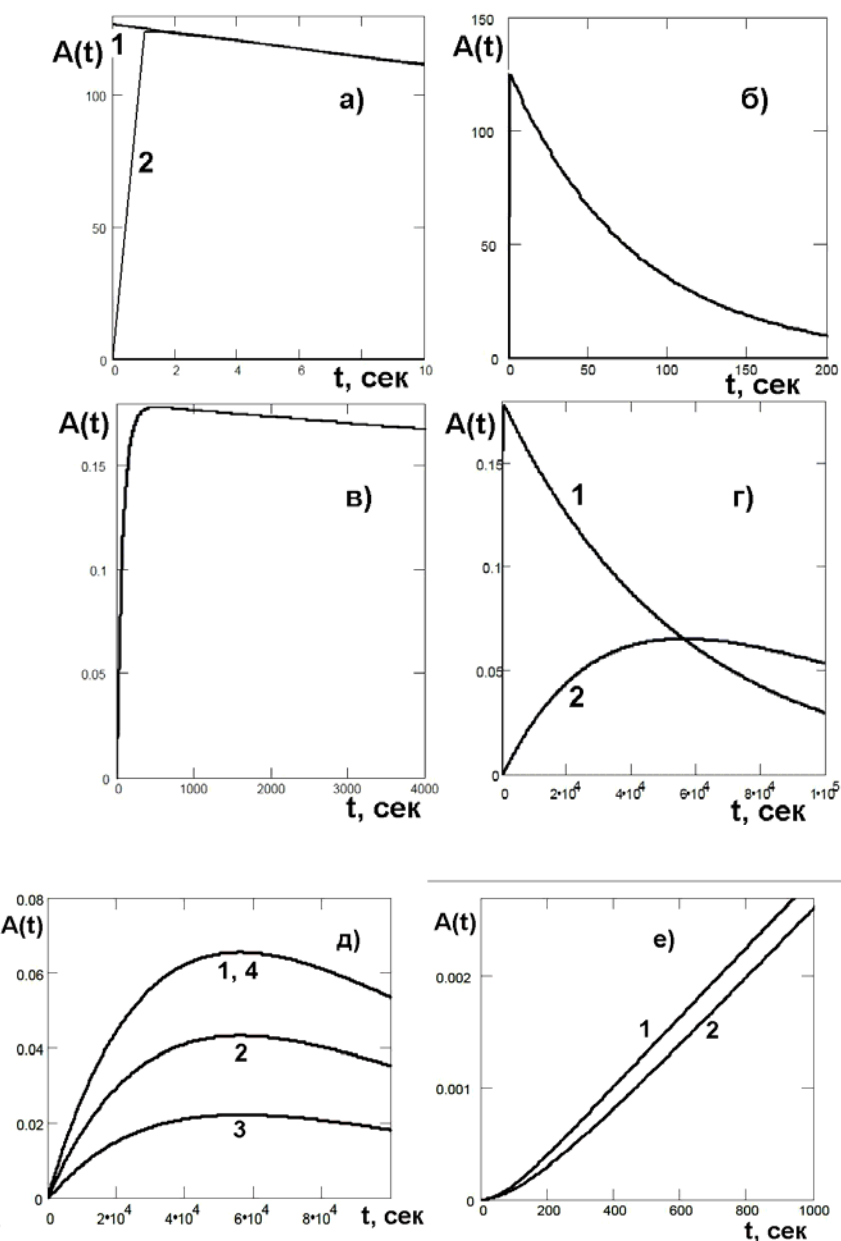


Рис.15. Распад радона-220 (торон) и его активного налета, Цепочка: Tn(1)—ThA(2)—ThB(3)—ThC(4)—[(вилка)—66%ThC'(5a)—34%ThC''(5b)],

$$N_1(t) = N_0 \cdot \exp(-\lambda_1 t), \quad N_2(t) = N_{10} \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)), \quad N_3(t) = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1) * (\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2) * (\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{\exp(-\lambda_3 t)}{(\lambda_1 - \lambda_3) * (\lambda_2 - \lambda_3)} \right],$$

$$N_4(t) = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1) * (\lambda_3 - \lambda_1) * (\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2) * (\lambda_3 - \lambda_2) * (\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{\exp(-\lambda_3 t)}{(\lambda_1 - \lambda_3) * (\lambda_2 - \lambda_3) * (\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{\exp(-\lambda_4 t)}{(\lambda_1 - \lambda_4) * (\lambda_2 - \lambda_4) * (\lambda_3 - \lambda_4)} \right],$$

$$N_{5a}(t) = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 p_a \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1) * (\lambda_3 - \lambda_1) * (\lambda_4 - \lambda_1) * (\lambda_{5a} - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2) * (\lambda_3 - \lambda_2) * (\lambda_4 - \lambda_2) * (\lambda_{5a} - \lambda_2)} + \frac{\exp(-\lambda_3 t)}{(\lambda_1 - \lambda_3) * (\lambda_2 - \lambda_3) * (\lambda_4 - \lambda_3) * (\lambda_{5a} - \lambda_3)} + \frac{\exp(-\lambda_4 t)}{(\lambda_1 - \lambda_4) * (\lambda_2 - \lambda_4) * (\lambda_3 - \lambda_4) * (\lambda_{5a} - \lambda_4)} + \frac{\exp(-\lambda_{5a} t)}{(\lambda_1 - \lambda_{5a}) * (\lambda_2 - \lambda_{5a}) * (\lambda_3 - \lambda_{5a}) * (\lambda_4 - \lambda_{5a})} \right],$$

$$N_{5b}(t) = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 p_b \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1) * (\lambda_3 - \lambda_1) * (\lambda_4 - \lambda_1) * (\lambda_{5b} - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2) * (\lambda_3 - \lambda_2) * (\lambda_4 - \lambda_2) * (\lambda_{5b} - \lambda_2)} + \frac{\exp(-\lambda_3 t)}{(\lambda_1 - \lambda_3) * (\lambda_2 - \lambda_3) * (\lambda_4 - \lambda_3) * (\lambda_{5b} - \lambda_3)} + \frac{\exp(-\lambda_4 t)}{(\lambda_1 - \lambda_4) * (\lambda_2 - \lambda_4) * (\lambda_3 - \lambda_4) * (\lambda_{5b} - \lambda_4)} + \frac{\exp(-\lambda_{5b} t)}{(\lambda_1 - \lambda_{5b}) * (\lambda_2 - \lambda_{5b}) * (\lambda_3 - \lambda_{5b}) * (\lambda_4 - \lambda_{5b})} \right],$$

$$A_1 = N_1 * \lambda_1; A_2 = N_2 * \lambda_2; A_3 = N_3 * \lambda_3; A_4 = N_4 * \lambda_4; A_{5a} = N_{5a} * \lambda_{5a};$$

$A_{5b} = N_{5b} * \lambda_{5b}$. $T_1 = 54.5$ сек; $T_2 = 0,158$ сек; $T_3 = 3.852 * 10^4$ сек; $T_4 = 1.766 * 10^{-5}$ сек; $T_{5a} = 2.9 * 10^{-7}$ сек; $T_{5b} = 3.727 * 10^{-3}$ сек; $N_{10} = 10000$. а) Активность изотопов 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2). Ранние времена; б) Активность изотопов 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2) Средние времена; в) Активность изотопа 3. Средние времена; г) Активности изотопов 3 (кривая 1) и 4 (кривая 2). Большие времена; д) Активности изотопов 4 (кривая 1), 5а (кривая 2), 5б (кривая 3) и суммарная активность изотопов 5 (кривая 4); е) Активность изотопа 4 (кривая 1) и суммарная активность изотопа 5 (кривая 2).

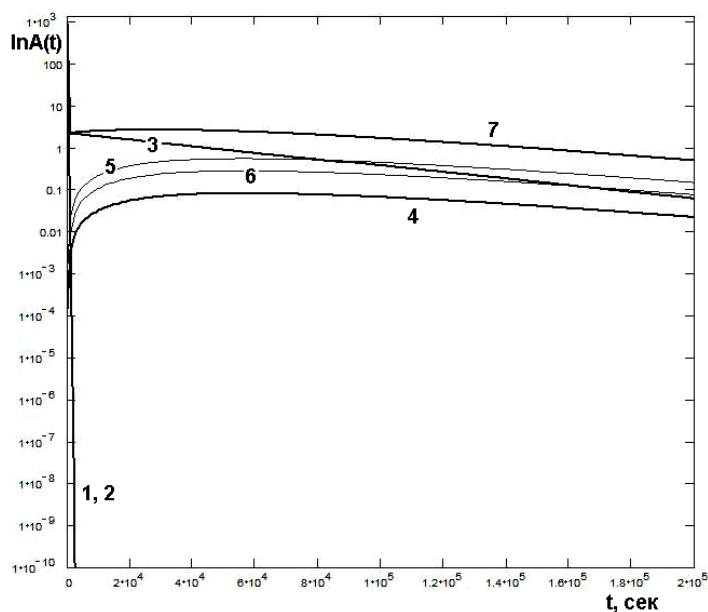
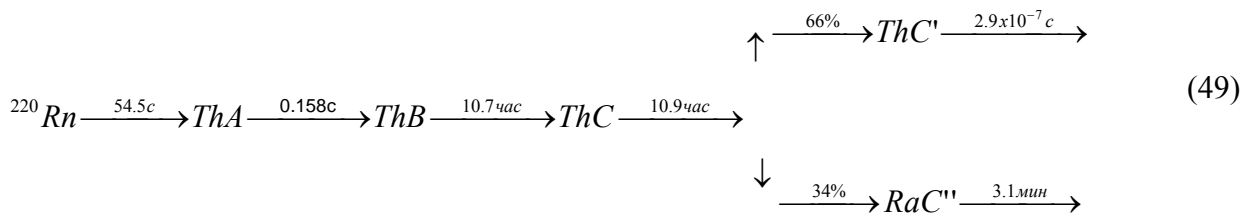


Рис.16. Распад активного налета (дочерних продуктов распада) торона (^{220}Rn). Логарифмический масштаб.

Рассматривался участок ряда:



Здесь продукты распада существенно более долгоживущие по сравнению с радоном, но тоже имеется вилка.

4.5 Степень равновесности

В зависимости от схемы распада радиоактивные цепочки могут быть простыми (линейные) или сложными (с ветвлениями). В сложных цепочках важно знать коэффициенты ветвления, характеризующие приходящуюся на данный вид превращения долю переходов. Степень равновесности η_i дочерних радионуклидов по отношению к материнскому определяется соотношением их периодов полураспада,

$$\eta_i = \frac{A_i}{A_1} = \frac{N_i \lambda_i}{N_1 \lambda_1} = \frac{N_i T_1}{N_1 T_i} \quad (50)$$

Для первого дочернего элемента:

$$\eta_2 = \frac{N_2 \lambda_2}{N_1 \lambda_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \{1 - \exp[-(\lambda_2 - \lambda_1)t]\} \quad (50a)$$

$$\eta_3 = \frac{N_3 \lambda_3}{N_1 \lambda_1} = \lambda_2 \lambda_3 \left[\frac{1}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} - \frac{\exp[-(\lambda_2 - \lambda_1)t]}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{\exp[-(\lambda_3 - \lambda_1)t]}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right] \quad (50б)$$

и т.д.

Таким образом, если символом A обозначить активность, гамма-эквивалент, энергетический выход или гамма-постоянную, то при наличии простой цепочки суммарные характеристики будут определяться соотношением:

$$A = A_1 + \sum_{i=2}^n A_i \eta_i. \quad (60)$$

В сложной цепочке с коэффициентами ветвления ω_i суммарные характеристики определяются соотношением:

$$A = A_1 + \sum_{i=2}^n \omega_i A_i \eta_i. \quad (61)$$

Замечание. Приведенные здесь выражения следует учитывать при использовании значений энергетических выходов и гамма-постоянных радиоактивных

4.6 Примеры радиоактивных распадов

Ториевый ряд.

Два изотопа могут находиться в различном соотношении в зависимости от того, в каком равновесии они находятся. Пусть $^{212}\text{Pb}(\text{ThB})$ отделен от всех других изотопов. После истечения 10 час он придет в равновесие с дочерним $^{212}\text{Bi}(\text{ThC})$. В данном случае ^{212}Bi находится в подвижном равновесии с ^{212}Pb . Но ^{212}Pb и ^{212}Bi могут находиться в вековом равновесии с ^{232}Th , родоначальником этого ряда. В первом случае количество дочернего ^{212}Bi определяется из соотношения:

$$N_{Bi}^n = N_{Pb} \frac{\lambda_{Pb}}{\lambda_{Bi} - \lambda_{Pb}} = N_{Pb} \frac{1.82 \cdot 10^{-5}}{1.91 \cdot 10^{-4} - 1.82 \cdot 10^{-5}} = 0.105 N_{Pb}$$

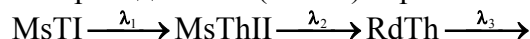
Во втором случае с тем же количеством ^{212}Pb находится уже другое количество ^{212}Bi :

$$N_{Bi}^b = N_{Pb} \frac{\lambda_{Pb}}{\lambda_{Bi}} = 0.095 N_{Pb},$$

т.е.
$$\frac{N_{Bi}^n}{N_{Bi}^b} = \frac{\lambda_{Bi}}{\lambda_{Bi} - \lambda_{Pb}} = 1.105.$$

Этот пример показывает, что при соизмеримых периодах полураспада необходимо учитывать, какой тип равновесия связывает интересующую нас пару изотопов.

Распад мезотория. Если между двумя радиоактивными изотопами в ряду распада находится короткоживущий изотоп, то можно при расчетах принимать, что третий изотоп образуется непосредственно из первого. Примером может служить переход MsThI (^{228}Ra) через MsThII (^{228}Ac) в RdTh (^{228}Th)



$T_1=6.7$ года, $T_2=6.13$ часа, $T_3=1.9$ года.

Действительно, количество атомов RaTh :

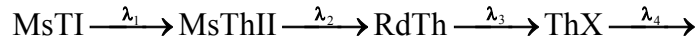
$$N_3 = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right]$$

при условии $\lambda_2 \gg \lambda_1$ и $\lambda_2 \gg \lambda_3$, а также $e^{-\lambda_2 t} = 0$ имеем:

$$N_3 = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 (\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 (\lambda_2 - \lambda_3)} \right] = \frac{N_{10} \lambda_1}{\lambda_3 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_3 t})$$

т.е. практически накопление третьего изотопа цепочки происходит так, как будто он образуется непосредственно из первого.

Продолжим цепочку



($T_4=3.64$ дня) и рассмотрим образование ThX (^{224}Ra).

Вследствие малого периода полураспада MsThII его количество можно не учитывать. Обозначим числа атомов в начальный момент времени ($t=0$) для MsThI, RdTh и ThX через M_0 , R_0 и X_0 соответственно. Количество атомов ThX для момента времени t обозначим через X ; оно состоит из трех слагаемых: числа атомов, оставшихся к моменту времени t от начального количества их X_0 , т.е. $\varphi(X_0)$; числа атомов ThX, образовавшихся из R_0 атомов радиотория $\varphi(R_0)$, и числа атомов ThX, образовавшихся из M_0 атомов MsThI $\varphi(M_0)$.

$$X = \varphi(X_0) + \varphi(R_0) + \varphi(M_0)$$

Значение каждого из этих слагаемых вычисляется по общим формулам. Обозначим константы распада ThX, RdTh и MsThI через λ_X , λ_R , λ_M , может написать три выражения для определения чисел атомов, указанных выше:

$$\varphi(X_0) = X_0 e^{-\lambda_X t}$$

$$\varphi(R_0) = \frac{R_0 \lambda_R}{\lambda_X - \lambda_R} (e^{-\lambda_R t} - e^{-\lambda_X t})$$

$$\begin{aligned} \varphi(M_0) = M_0 \lambda_M \lambda_R & \left[\frac{e^{-\lambda_M t}}{(\lambda_R - \lambda_M)(\lambda_X - \lambda_M)} + \frac{e^{-\lambda_R t}}{(\lambda_M - \lambda_R)(\lambda_X - \lambda_R)} + \right. \\ & \left. + \frac{e^{-\lambda_X t}}{(\lambda_M - \lambda_X)(\lambda_R - \lambda_X)} \right] \end{aligned}$$

Производя суммирование, получим выражение для общего количества атомов ThX к моменту времени t :

$$\begin{aligned} X = & \left(X_0 - \frac{R_0 \lambda_R}{\lambda_X - \lambda_R} + \frac{M_0 \lambda_M \lambda_R}{(\lambda_M - \lambda_X)(\lambda_R - \lambda_M)} \right) e^{-\lambda_X t} + \\ & + \left(\frac{R_0 \lambda_R}{\lambda_X - \lambda_R} + \frac{M_0 \lambda_M \lambda_R}{(\lambda_M - \lambda_R)(\lambda_X - \lambda_R)} \right) e^{-\lambda_R t} + \frac{M_0 \lambda_M \lambda_R}{(\lambda_R - \lambda_M)(\lambda_X - \lambda_M)} e^{-\lambda_M t} \end{aligned}$$

Так как величина радиоактивной постоянной λ_X значительно больше двух других, а именно $\lambda_X=0.19 \text{ д}^{-1}$, $\lambda_R=10^{-3} \text{ д}^{-1}$, $\lambda_X=2.8 \times 10^{-4} \text{ д}^{-1}$, то можно упростить полученное выражение для случаев, когда значения времени очень малы и очень велики.

Для малых значений t по сравнению с $t_{1/2X}$ можно положить

$$e^{-\lambda_R t} = e^{-\lambda_M t} = 1$$

Приняв во внимание, что $\lambda_R \ll \lambda_X$ и $\lambda_M \ll \lambda_X$ и произведя соответствующие преобразования, получим:

$$X = X_0 e^{-\lambda_X t} + \left(\frac{M_0 \lambda_M \lambda_R}{\lambda_X^2} - R_0 \frac{\lambda_R}{\lambda_X} \right) e^{-\lambda_X t} + \frac{R_0 \lambda_R}{\lambda_X}$$

или приближенно:

$$X \approx X_0 e^{-\lambda_X t} + R_0 \frac{\lambda_R}{\lambda_X} (1 - e^{-\lambda_X t})$$

Если выразить количества атомов ThX в единицах равновесного ^{232}Th , получим для малых значений t :

$$X \approx X_0 e^{-\lambda_X t} + R_0 (1 - e^{-\lambda_X t})$$

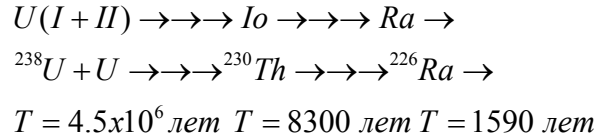
Для больших значений t , когда $e^{-\lambda_X t} \approx 0$, имеем:

$$\begin{aligned} X = & \left(R_0 \frac{\lambda_R}{\lambda_X} + \frac{M_0 \lambda_M \lambda_R}{(\lambda_M - \lambda_R) \lambda_X} \right) e^{-\lambda_R t} + \frac{M_0 \lambda_M \lambda_R}{(\lambda_R - \lambda_M) \lambda_X} e^{-\lambda_M t} = \\ = & \frac{\lambda_R}{\lambda_X} \left[\left(R_0 - \frac{M_0 \lambda_M}{(\lambda_M - \lambda_R)} \right) e^{-\lambda_R t} + \frac{M_0 \lambda_M}{(\lambda_R - \lambda_M)} e^{-\lambda_M t} \right] = \\ = & \frac{\lambda_R}{\lambda_X} \left[R_0 e^{-\lambda_R t} + \frac{M_0 \lambda_M}{(\lambda_M - \lambda_R)} (e^{-\lambda_M t} - e^{-\lambda_R t}) \right] \end{aligned}$$

В единицах равновесного тория получим следующее выражение для количества X атомов тория при больших значениях t:

$$X = R_0 e^{-\lambda_R t} + \frac{M_0 \lambda_R}{\lambda_R - \lambda_M} (e^{-\lambda_M t} - e^{-\lambda_R t})$$

Уран. Если между долгоживущим изотопом и его короткоживущим потомком находится промежуточный радиоактивный изотоп большой продолжительности жизни, например, в случае образования радия из урана через ионий:



то вычисление производится следующим образом.

В общей формуле для числа атомов радия

$$N_3 = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right]$$

можно положить $e^{-\lambda_1 t} = 0$, тогда

$$N_3 = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{1}{\lambda_2 \lambda_3} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 (\lambda_2 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{\lambda_3 (\lambda_3 - \lambda_2)} \right]$$

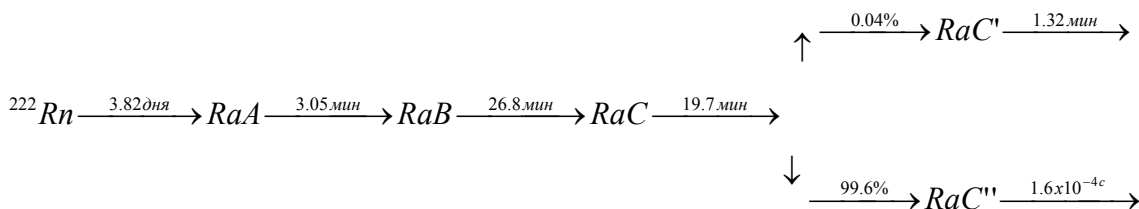
Разлагая $e^{-\lambda_2 t}$ и $e^{-\lambda_3 t}$ в ряды и ограничиваясь членами второго порядка, находим:

$$N_3 = N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \left[\frac{1}{\lambda_2 \lambda_3} + \frac{1 - \lambda_2 t + \frac{\lambda_2^2 t^2}{2}}{\lambda_2 (\lambda_2 - \lambda_3)} + \frac{1 - \lambda_3 t + \frac{\lambda_3^2 t^2}{2}}{\lambda_3 (\lambda_3 - \lambda_2)} \right]$$

После преобразования получаем:

$$N_3 \approx N_{10} \lambda_1 \lambda_2 \frac{t^2}{2}$$

Радон. Начальный участок радиоактивного ряда ^{222}Rn имеет вид:



Здесь интересно участие вилки. На кривых изменения активностей радона, продуктов его распада заметны только два первых члена ряда, остальные быстро достигают векового равновесия и их кривые сливаются с предыдущими.

Лекция 5. СЕМЕЙСТВА РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ПРИМЕРЫ РАДИОАКТИВНЫХ СЕМЕЙСТВ

1.1 Семейства урана, тория и актиния

1.2 Семейство нептуния

ПРИРОДНЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ СЕМЕЙСТВА

ТЕХНОГЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ – РОДОНАЧАЛЬНИКИ ЕСТЕСТВЕННЫХ РЯДОВ

ОТКРЫТОСТЬ СИСТЕМЫ И СДВИГИ РАДИОАКТИВНЫХ РАВНОВЕСИЙ

КОНЦЕПЦИЯ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ РАДИОТОКСИЧНОСТИ ПРИРОДНЫХ И РЕАКТОРНЫХ РАДИОАКТИВНЫХ СЕМЕЙСТВ

РАДИОАКТИВНЫЕ ЦЕПОЧКИ ТЕХНОГЕННЫХ НУКЛИДОВ

1. ПРИМЕРЫ РАДИОАКТИВНЫХ СЕМЕЙСТВ

1.1 Семейства урана, тория и актиния

Все еще встречающиеся в природе элементы с атомными номерами, превышающими 83 (висмут), радиоактивны. Они представляют собой звенья цепей последовательных радиоактивных превращений. Элементы, входящие в одну цепь, образуют радиоактивное семейство, или радиоактивный ряд. Известны три радиоактивных семейства. В одном из семейств первичным элементом является U1 (массовое число 238); в результате 14 радиоактивных превращений (8 из которых связаны с испусканием α -частиц и 6 с эмиссией β -частиц) получается стабильный конечный продукт - радий G (свинец с массовым числом 206). Этот ряд радиоактивных элементов называется семейством урана.

Радиоактивные семейства (ряды) - генетически связанные последовательным радиоактивным распадом цепочки (ряды) ядер естественного происхождения.

В природных рядах наблюдается только α - и β -распад. Так как при α -распаде масса атома изменяется на четыре единицы, а при β -распаде изменение массы пренебрежимо мало, то массовые числа элементов, образующих радиоактивный ряд, различаются на величины, кратные четырем. Поэтому возможно существование радиоактивных рядов четырех типов. Атомные веса членов этих рядов выражаются числами: $4n$, $4n+1$, $4n+2$, $4n+3$.

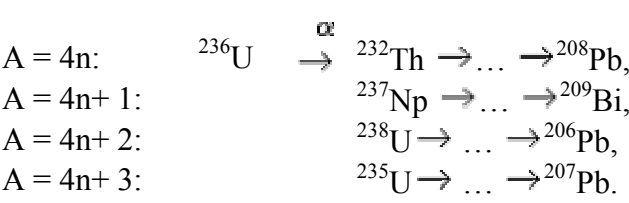
Табл.1. Характеристики наиболее долгоживущих изотопов урана, тория и нептуния

Изотоп	Период полураспада, лет	Содержание (%) в естественной смеси	Какой радиоактивный ряд образует
^{232}Th	$1.41 \cdot 10^{10}$	100	$A = 4n$
^{234}U	$2.46 \cdot 10^5$	0.0054	$A = 4n + 2$
^{235}U	$7.04 \cdot 10^8$	0.7204	$A = 4n + 3$
^{236}U	$2.34 \cdot 10^7$	0	$A = 4n$
^{238}U	$4.47 \cdot 10^9$	99.2742	$A = 4n + 2$
^{237}Np	$2.14 \cdot 10^6$	0	$A = 4n + 1$

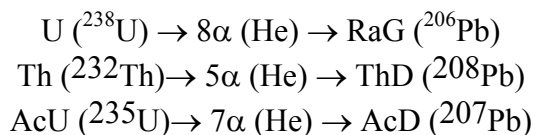
Массовые числа элементов, входящих в семейство урана, определяются общей формулой $4n+2$, где n - целое число. Действительно: атомный вес $^{238}\text{U}=4 \cdot 59+2$, атомный вес ^{226}Ra : $226=4 \cdot 56+2$. Семейство урана и превращения, имеющие место в этом ряду, представлены на **Рис.1А**. Торий (массовое число 232) является родоначальником $(4n)$ -семейства, или семейства тория, конечным стабильным продуктом которого является свинец с массовым числом 208. Атомный вес ^{232}Th : $=4 \cdot 58$, атомный вес находящегося в ториевом ряду ^{228}Ra : $226=4 \cdot 56+2$. Радиоактивное семейство тория представлено на **Рис.1Б**. Семейство актиния (актино-урана), или $(4n+3)$ -семейство (**Рис.1В**), имеет родоначальником актино-уран, AcU (уран с массовым числом 235) и конечным стабильным продуктом свинец с массовым числом 207. Атомный вес ^{235}U : $235=4 \cdot 58+3$. Весьма интересным является близкое сходство трех радиоактивных семейств по характеру цепей и по положению в периодической системе; оно может быть полезным для запоминания схем распада.

После цепочки последовательных распадов в конце каждого ряда образуются стабильные ядра с близкими или равными магическим числам количествами протонов и нейтронов ($Z=82$, $N=126$), соответственно ^{208}Pb ($4n$), ^{206}Pb ($4n+2$), ^{207}Pb ($4n+3$), ^{209}Bi ($4n+1$). α -Распады изотопов каждого ряда перемежаются β -распадами, так как при α -распадах конечные ядра оказываются все дальше от линии бета-стабильности, т.е. перегружены нейтронами. При этом, конечно, не возможен переход ядер из одного семейства в другое. Структура радиоактивных семейств в сжатом виде может быть представлена в **Табл.2**.

Табл.2. Структура природных радиоактивных семеств.



Схематически распад трех радиоактивных рядов можно представить в виде:



№ эле-мента	Эле-мент	И з о т о п ы						
92	U	^{238}U 4.47*10 ⁹ лет		^{234}U 2.45*10 ⁵ лет				
91	Pa	↓ α	^{234}Pa 1.17 мин И.П.(0,3%) ^{234}Pa 6.75 часа	↑ β	↓ α			
90	Th	^{234}Th 24.1 дня	↑ β	^{230}Th 7.7*10 ⁴ лет				
89	Ac			↓				
88	Ra			^{226}Ra 1600 лет				
87	Fr			↓				
86	Rn			^{222}Rn 3.825 дня		^{218}Rn 0.02 сек		
85	At			↓	^{218}At	↓		
84	Po			^{218}Po 3.05 мин	↑	^{214}Po 1.6*10 ⁻⁴ сек		^{210}Po 138.38 дня
83	Bi			↓	^{214}Bi 19,8 мин	↓	^{210}Bi 5,01 дня 3,0*10 ⁶ лет	↓
82	Pb			↓	^{214}Pb 26,8 мин	↑	^{210}Pb 22,3 года	↑
81	Tl				^{210}Tl 1.32 мин	↑	^{206}Tl 4.19 мин	↑
								^{206}Pb ==

Рис.1. Ряды природных радионуклидов, А) Семейство урана-238, 4n+2

№ эле- мента	Эле- мент	И з о т о п ы				
90	Th	^{232}Th 1,41 · 10 ¹⁰ лет		^{228}Th 1,91 года		
89	Ac	α	^{228}Ac 6,13 часа	α		
88	Ra	^{228}Ra 5,75 года		^{224}Ra 3,66 дня		
87	Fr		^{224}Fr 2,7 мин			
86	Rn			^{220}Rn 55,6 сек		
85	At				^{216}At 3 · 10 ⁻⁴ сек	
84	Po			^{216}Po 0,145 сек		^{216}Po 3 · 10 ⁻⁷ сек 45,1 сек
83	Bi				^{216}Bi 60,5 мин 25 мин	
82	Pb			^{212}Pb 10,64 часа		^{208}Pb
81	Tl				^{208}Tl 3,05 мин	

Рис.1. Ряды природных радионуклидов
Б) Семейство тория-232, 4n

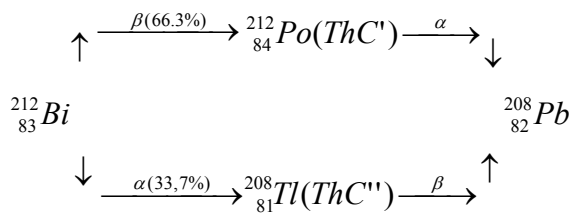
№ эле-мента	Эле-мент	И з о т о п ы			
92	U	^{238}U $7,04 \cdot 10^8$ лет			
91	Pa		^{231}Pa $3,28 \cdot 10^4$ лет		
90	Th	^{231}Th 1,068 дня		^{227}Th 72 дня	
89	Ac		^{227}Ac 22 года		
88	Ra			^{223}Ra 11,2 дня	
87	Fr		^{223}Fr 21 мин		
86	Rn			^{219}Rn 3,92 сек	
85	At		^{219}At 0,9 мин		^{215}At 10^{-4} сек
84	Po			^{215}Po $1,83 \cdot 10^{-3}$ сек	^{211}Po $5 \cdot 10^{-3}$ сек
83	Bi		^{215}Bi 7,4 мин		^{211}Bi 2,14 мин
82	Pb			^{211}Pb 36,1 мин	^{207}Pb
81	Tl				^{207}Tl 4,77 мин

Рис.1. Ряды природных радионуклидов. В) Семейство уран-актиния, $4n+3$

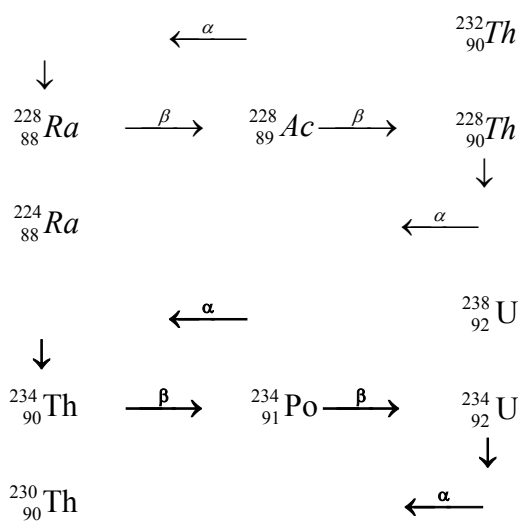
Следует обратить внимание на наличие разветвлений в радиоактивных рядах. Во всех трех радиоактивных семействах имеются изотопы элемента с атомным номером 86, называемым радоном (иногда эманацией). В рядах находятся три инертных радиоактивных газа - радон, торон и актинон. Вследствие газообразного и инертного характера эманаций их радиоактивные потомки - продукты А, В, С во всех трех рядах - могут быть легко отделены от долгоживущих предшественников. Радиоактивные потомки эманаций именуются активным налетом. Активный налет может собираться на любой поверхности; особенно эффективно они оседают на отрицательно заряженных электродах. Изотопы радона делят ряды на специфические части. Начальные отрезки содержат наиболее долгоживущие члены рядов - изотопы элементов, расположенных в периодической системе после радона (Fr, Rn, Ac, Th, Pa, U). Конечные отрезки всех трех семейств сходны

даже по внешней конфигурации. В них находятся наиболее короткоживущие продукты - изотопы свинца, висмута, полония, таллия и астата.

Многие изотопы второй части рядов способны распадаться двумя путями: определенная часть атомов изотопа распадается с испусканием α -частиц, другая часть - с испусканием β -частиц, образуя так называемую "вилку". Распад вновь образовавшихся изотопов имеет противоположный характер: если изотоп возник в результате α -распада, то он оказывается β -активным; изотоп, образовавшийся в результате β -распада, α -активен. Благодаря такой закономерности эти продукты превращаются в один и тот же изотоп одного и того же элемента. Примером может служить распад $^{212}_{83}\text{Bi}$ (ThC) семейства тория:



Во всех природных семействах встречается такая последовательность типов распада, при которой за одним α -распадом следуют два β -распада или наоборот. Альфа-распад уменьшает заряд ядра на две единицы, два последующих β -распада увеличивают заряд на две единицы. Появляется новый изотоп первоначального элемента. Например:



а также

1.2 Семейство нептуния

Ряды урана, актиноурана и тория до сих пор существуют в природе (их периоды полураспада близки к возрасту Земли). Ряд нептуния практически полностью распался и синтезируется в ядерных реакторах. (Радиоактивные элементы нептуниевого семейства в природе встречаются в очень малых количествах: содержание нептуния в урановой смоляной руде составляет максимум $1.8 \times 10^{-10}\%$ от содержания в ней урана). Встречающийся сейчас в природе нептуний вовсе не является остатком древнего ряда. Ныне он непрерывно образуется по реакции $^{238}\text{U}(n,2n)^{237}\text{U} \rightarrow \beta \rightarrow ^{237}\text{Np}$ при действии на уран нейтронов деления или нейтронов, испускаемых легкими ядрами урановых руд под действие альфа-частиц. $(4n+1)$ - семейство (**Рис.1Г**) обнаружено и исследовано при синтезе трансурановых элементов. В ряду нептуния все изотопы имеют периоды полураспада меньше 10^7 лет. Наиболее долгоживущим членом этого ряда является нептуний-237 ($T=2.2 \times 10^6$ лет), а конечным стабильным продуктом - ^{209}Bi . Значительная часть природного висмута обязана своим происхождением исчезнувшему ряду нептуния. Радона в этом ряду нет.

Замечание. На самом деле нептуниевый ряд начинается вовсе не с нептуния, а с кюрия. Ряд назван нептуниевым из-за того, что нептуний $^{237}_{93}\text{Np}$ в нем - наиболее долгоживущий элемент, а предшествующие ему материнские нуклиды сравнительно быстро распадаются (Период полураспада истинного родоначальника ряда - кюрия, $^{241}_{96}\text{Cm}$, - всего 32.8 дня). В состав семейства нептуния входят изотопы урана, тория, протактиния, таллия, свинца, полония, а также изотопы почти не известных в природе элементов - нептуния, плутония, америция, франция и астата.

№ эле- мента	Эле- мент	И з о т о п ы				
96	Cm			^{248}Cm 32,8 дня		
95	Am		^{241}Am 432,1 года	α		
94	Pu	^{241}Pu 14,4 года	β	α	^{237}Pu 45,3 дня	
93	Np		^{237}Np $2,14 \cdot 10^5$ лет	β		
92	U	^{237}U 6,75 дня	β	α	^{233}U $1,59 \cdot 10^5$ лет	
91	Pa		^{233}Pa 27,0 дня	α	^{229}Pa 1,4 дня	
90	Th	^{233}Th 22,3 мин	β	α	^{229}Th 7340 лет	
89	Ac				^{225}Ac 10,0 дней	
88	Ra				^{225}Ra 14,8 дня	
87	Fr				^{221}Fr 4,9 мин	
86	Rn					
85	At				^{217}At 0,032 сек	
84	Po				^{213}Po $4,2 \cdot 10^{-6}$ сек	
83	Bi				^{213}Bi 45,59 мин	^{209}Bi
82	Pb				^{209}Pb 3,25 часа	
81	Tl				^{209}Tl 2,2 мин	

Рис.1 Ряды природных радионуклидов. Г) Семейство нептуния, $4n+1$

2. ПРИРОДНЫЕ РАДИАКТИВНЫЕ СЕМЕЙСТВА

Рассмотрим некоторые общие свойства рассмотренных выше рядов. Основные природные радиоактивные элементы объединены в 4 семейства: тория, нептуния, урана и урана-актиния. Родоначальниками семейств являются долгоживущие радиоактивные элементы, периоды полураспада которых соизмеримы с возрастом Земли (5×10^9 лет), а конечными элементами - стабильные изотопы свинца и висмута.

Радиоактивные превращения элементов происходят за счет испускания или захвата электрона с образованием изобарных пар или триад, а также за счет испускания α -частицы с изменением массы ядра, отличающейся на значения, кратные 4 ($4n, 4n+1, 4n+2, 4n+3$) (см. Табл.3).

Например, каждый атом ^{238}U при последовательном распаде дает 8 атомов гелия с общей массой 32 и один атом ^{206}Pb , или один грамм - атом материнского вещества превращается в грамм-атом дочернего ($^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb} + 8^4\text{He}$). Превращение одного изотопа в другой происходит за счет двух бета - распадов и одного альфа-распада в любой последовательности. Максимальной энергией гамма-излучения в ряду $4n+2$ (^{238}U) обладает изотоп ^{214}Bi (1.76 Мэв), а в ряду $4n$ (^{232}Th) изотоп ^{206}Tl (2.62 Мэв), последний обладает самой высокой энергией гамма-излучения из всех природных радионуклидов.

Вклады в радиационной гамма-фон с поверхности Земли рассматриваемых семейств и не входящего в радиоактивные семейства изотопа ^{40}K составляют: ряд тория - 40%, ряд урана - 25%, ^{40}K - 35% при среднем содержании элементов в почвах $8.5 \times 10^{-4}\%$, $1.5 \times 10^{-4}\%$ и 1.2% соответственно. Максимальную энергию альфа-излучения (10.5 Мэв) имеет природный радионуклид ториевого семейства ($4n$) ^{212}Po .

Табл.3. Природные радиоактивные семейства

Семейство	Изменение массы	Радиоактивный Материнский изотоп	Стабильный дочерний изотоп
Тория	$4n$	^{232}Th $T=1.405 \times 10^{10}$ лет	^{208}Pb
Нептуния	$4n+1$	^{237}Np $T=2.14 \times 10^6$ лет	^{209}Bi
Урана	$4n+2$	^{238}U $T=4.47 \times 10^9$ лет	^{206}Pb
Уран-актиния	$4n+3$	^{235}U $T=7.04 \times 10^8$ лет	^{207}Pb

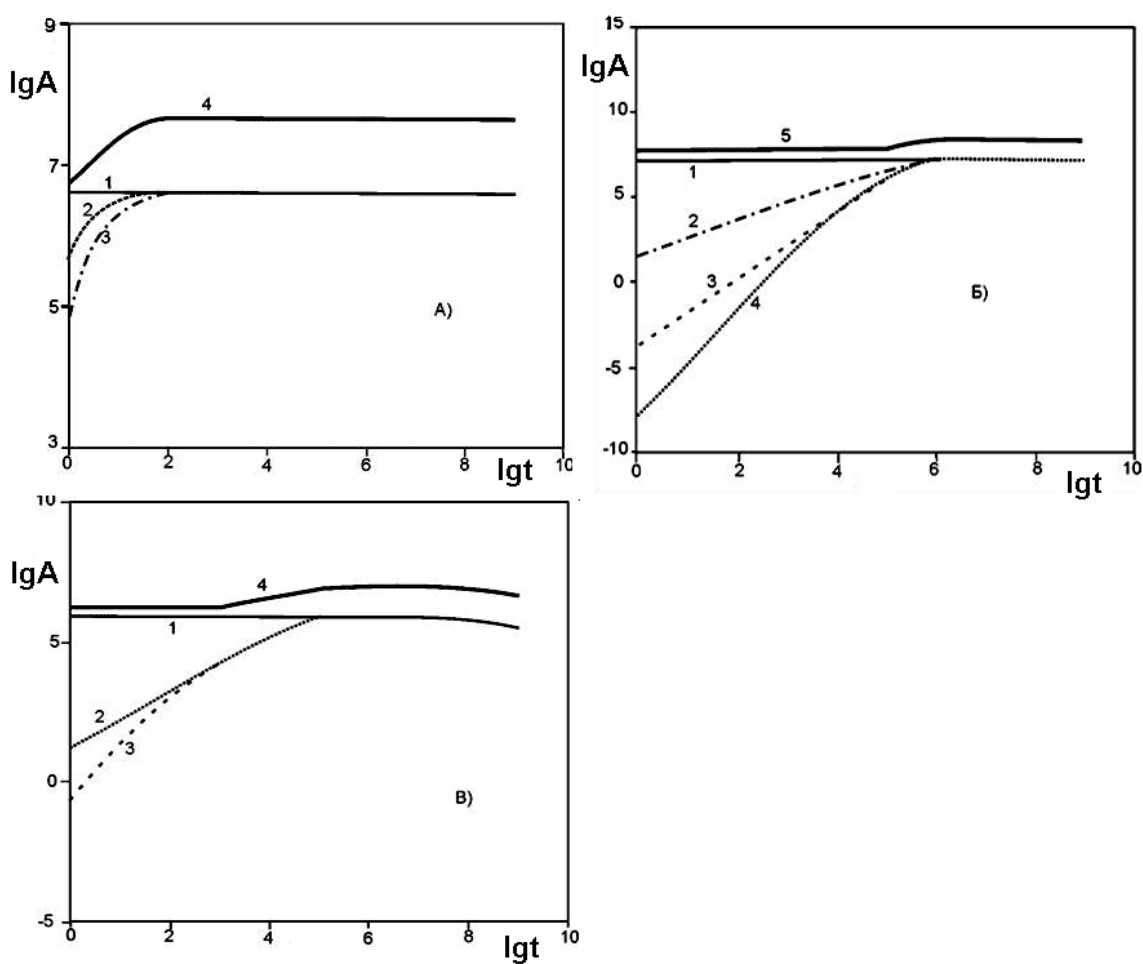


Рис.3. Изменение во времени активности элементов природных семейств
А) Семейство $4n$ (1 кг ^{232}Th), Б) Семейство $4n+2$ (1 кг ^{238}U), В) Семейство $4n+3$ (10 г ^{235}U)

Все члены радиоактивных рядов связаны друг с другом последовательными необратимыми взаимными превращениями, и в закрытой системе со временем наступает равновесие. Скорость наступления равновесия в целом по ряду определяется периодом полураспада (T) наиболее долгоживущего его члена. С точностью приблизительно 1% время установления равновесия равно приблизительно $7T$ данного нуклида. Например, для уранового семейства, в котором самый долгоживущий член ^{234}U ($T=2.45 \times 10^5$ лет), продолжительность установления равновесия 1.7 млн. лет. Радиоактивность одной тонны природного урана с находящимися с ним в равновесии радиоактивными элементами семейств ($4n+1$, $4n+2$, $4n+3$) составляет 1.9×10^{11} Бк/т.

Природные руды содержат накопленные за миллионы лет радиоактивные элементы, которые извлекаются из недр при добыче угля, нефти и т.п. В равновесии с ураном, торием находятся значимые количества дочерних радиотоксичных изотопов (Табл. 4, 5). Радиоактивность урановых руд, отнесенная к 1 кг природного урана, в 4 раза выше, чем радиоактивность ториевых руд и практически мало изменяется со временем по сравнению с равновесной максимальной величиной. Исключение составляет семейство нептуния, которое к настоящему моменту практически распалось. (Изменение во времени активности элементов природных семейств представлено на Рис. 2).

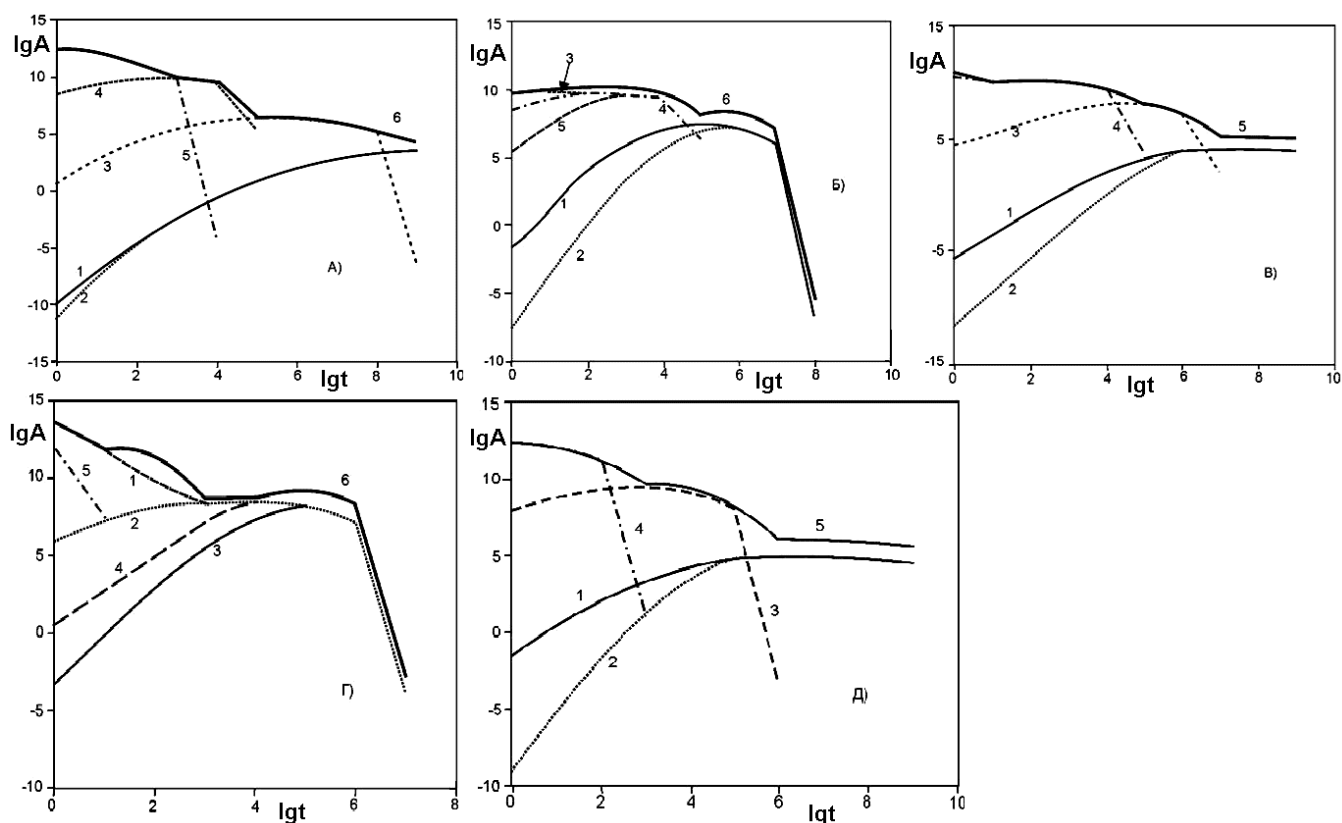


Рис.3. Изменение во времени активности реакторных семейств

А) Семейство $4n$ ($1 \text{ г } ^{244}\text{Cm}$); Б) Семейство $4n+1$ ($1 \text{ г } ^{245}\text{Cm}$); В) Семейство $4n+2$ ($1 \text{ г } ^{246}\text{Cm}$); Г) Семейство $4n+2$ ($1 \text{ г } ^{242}\text{Cm}$); Д) Семейство $4n+3$ ($1 \text{ г } ^{243}\text{Cm}$)

Табл.4. Равновесное содержание радиотоксичных изотопов (мг) на 1 тонну урана или тория

Радиоактивное семейство	Изотоп	Период полураспада, T	Содержание
4n ториевое	^{232}Th	1.41×10^{10} лет	10^9
	^{226}Ra	5.75 лет	0.470
	^{228}Th	1.91 года	0.134
	^{224}Ra	3.66 сут	6.9×10^{-4}
4n+2 урановое	^{236}U	4.47×10^9 лет	9.93×10^8
	^{234}U	2.45×10^5 лет	5×10^4
	^{230}Th	7.70×10^4 лет	1.78×10^4
	^{226}Ra	1600 лет	3.30×10^2
	^{210}Pb	22.30 лет	4.32
4n+3 актиниевое	^{235}U	7.04×10^8 лет	7.06×10^6
	^{231}Pa	3.28×10^4 лет	3.14×10^2
	^{227}Ac	21.77 года	0.21
	^{223}Ra	11.30 сут	2.90×10^{-4}

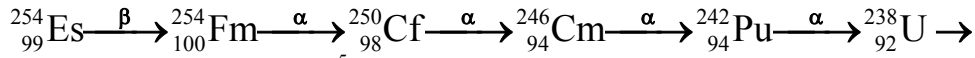
Табл.5. Радиоактивность (А) природных семейств ($\Delta t=10^9$ лет)

Ряд	Материнский изотоп	Период установления равновесия	А, Бк/кг (МИ)
4n	²³² Th	5x10 ³ лет	4x10 ⁷
4n+1	²³⁷ Np	1x10 ⁶ лет	0
4n+2	²³⁸ U	1x10 ⁷ лет	1.6x10 ⁸
4n+3	²³⁵ U	5x10 ⁶ лет	3.7x10 ⁸

3. ТЕХНОГЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ – РОДОНАЧАЛЬНИКИ ЕСТЕСТВЕННЫХ РЯДОВ

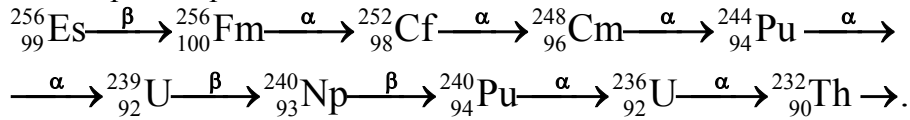
В настоящее время известно большое количество искусственно полученных радиоактивных изотопов. При этом около 2000 радионуклидов объединены более чем в 250 цепочек. Искусственное получение радиоактивных изотопов привело к открытию новых элементов и изотопов и позволило реконструировать вымерших предшественников существующих в природе семейств (см. **Рис.4**).

Найдено, что эйнштейний-254 испытывает β -распад и четыре последующих α -распада, превращаясь в ^{238}U :



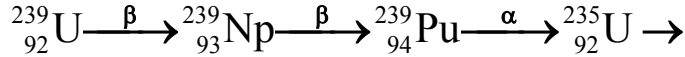
Периоды полураспада "предков" меньше 10^5 лет, поэтому в природе они не сохранились.

Интересно, что в природе обнаружены следы ^{244}Pu ($T=7.6 \times 10^7$ лет). Считают, что ^{244}Pu - остаток начального вымершего звена ряда тория:



Все члены этого участка ряда имеют периоды полураспада меньше 10^8 лет.

Искусственно полученные изотопы ^{239}U , ^{239}Np и ^{239}Pu являются предшественниками ^{235}U . Сравнительно быстрый их распад привел к тому, что в природе были обнаружены лишь ничтожные следы этих изотопов. Схема начального звена ряда распада актиноурана имеет следующий вид:



В результате искусственных ядерных реакций было получено несколько побочных рядов распада, сливающихся с главными семействами. Главное и побочное семейства имеют разных родоначальников, но совпадают, начиная с некоторого общего члена. Примеры таких побочных рядов приведены ниже.

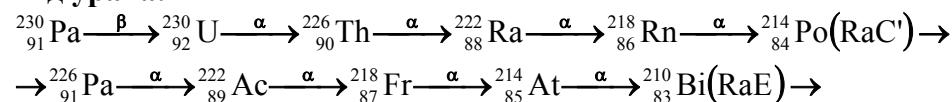
№ эле- мента	Эле- мент	И з о т о п ы					
98	Cf			^{250}Cf 13,8 лет		^{246}Cf 1,49 сут	
97	Bk		^{250}Bk 3,22 час	α ↓	^{245}Bk 1,08 сут	ϵ ↓ $5 \cdot 10^{-4} \%$	
96	Cm	^{250}Cm 6900 лет	β 9% ↓	^{246}Cm 4730 лет	↓ 0,2%	^{242}Cm 16,8 сут	
95	Am		^{246}Am 39 мин	↓	^{242}Am 141 г 16,01 ч	↓ 82,7%	
94	Pu	^{246}Pu 10,84 дня	β ↓	^{242}Pu $3,76 \cdot 10^5$ лет	↓ 0,46%	^{236}Pu 87,74 лет	
93	Np			↓	^{238}Np 2,117 сут	↓	
92	U			^{238}U $4,49 \cdot 10^9$ лет		^{234}U $2,45 \cdot 10^5$ лет	↓ Ряд U
91	Pa			↓	^{234}Pa 6,7 часа	↓	
90	Th			^{234}Th 24,1 сут	β ↓	^{230}Th $7,7 \cdot 10^4$ лет	
89	Ac					↓	

Рис.4. Предшественники природных семейств. Б) Предшественники уранового семейства

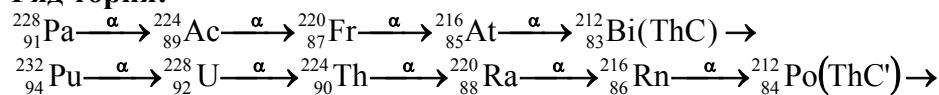
№ эле-мента	Эле-мент	И з о т о п ы					
98	Cf	^{252}Cf 2,64 года		^{248}Cf 333 сут			
97	Bk	α ↓	^{248}Bk 9 лет 23,5 час	β ↗ α ↓			
96	Cm	^{248}Cm $3,39 \cdot 10^5$ лет	ϵ ↓ 70%	^{244}Cm 18,11 лет			
95	Am	↓	^{244}Am 10,1 час 26 мин	↓			
94	Pu	^{244}Pu $8,26 \cdot 10^7$ лет	0,04 ↗	^{240}Pu Sf 6570 лет		^{236}Pu 2,87 лет	
93	Np	99,88% ↓	^{240}Np 1,08 час	↓	^{236}Np $1,15 \cdot 10^5$ лет 22,4 часа	↓	
92	U	^{240}U 14,1 час	↗	^{236}U $2,34 \cdot 10^7$ лет	↗	^{232}U 59,9 лет Sf	
91	Pa	↓	^{236}Pa 9,1 мин	↓	^{232}Pa 1,31 сут	↓	
90	Th	^{236}Th 37,5 мин		^{232}Th $1,39 \cdot 10^{10}$ лет	0,2% ↓	^{228}Th 1,9 года	↓ Ряд Th
89	Ac			↓	^{228}Ac 6,13 час	↓	

Рис.4. Предшественники природных семейств. Б) Предшественники ториевого семейства

Ряд урана:



Ряд тория:



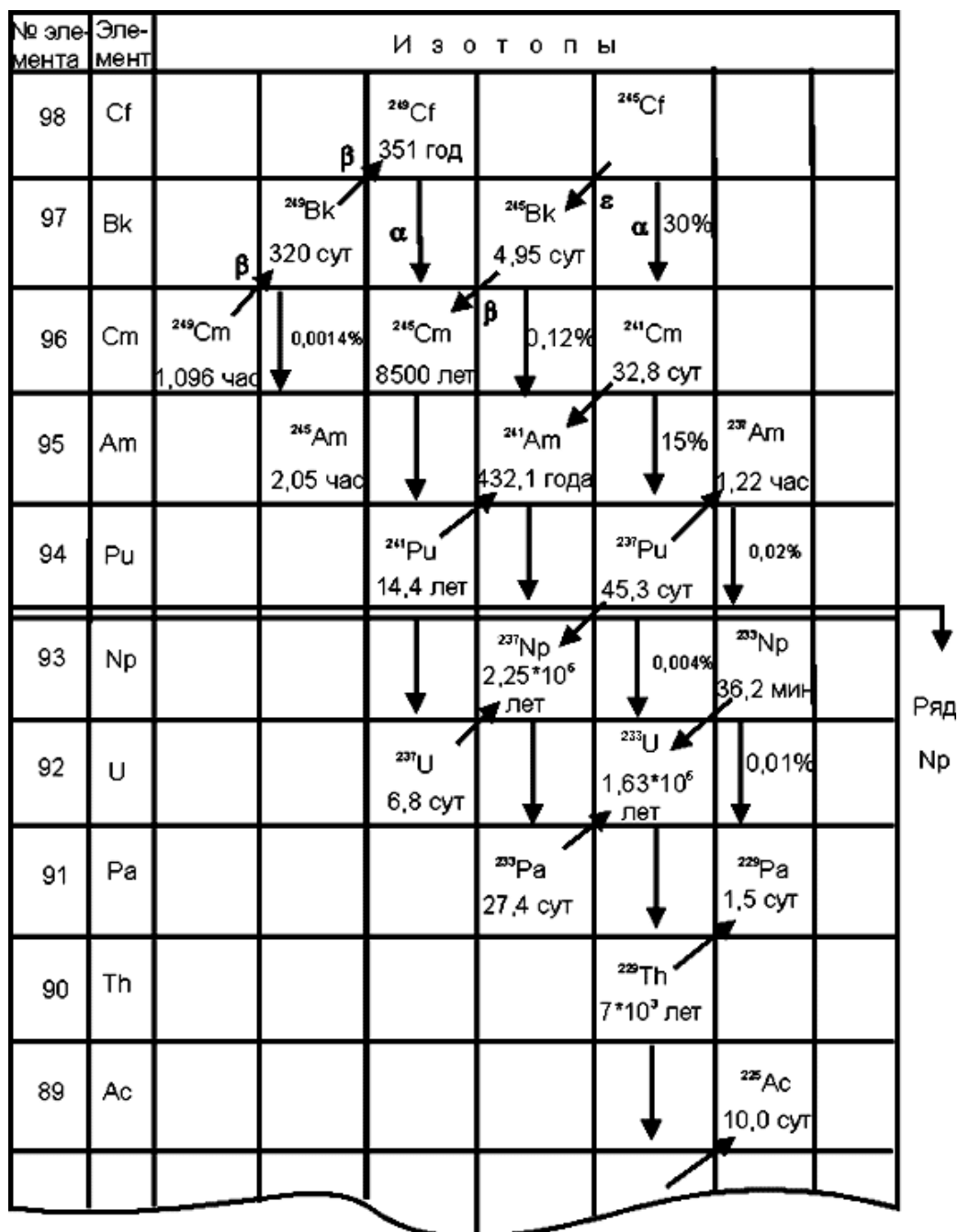


Рис.4. Предшественники природных семейств. Б) Предшественники нептуниевого семейства

Аналогичные побочные ряды существуют для семейства актиноурана и нептуния. Эти техногенные изотопы являются "предками" существующих в природе семейств.

Актиниды, нарабатываемые в ядерных установках за счет ядерных реакций, представляют экологическую опасность в основном как долголетние радиоизотопы. Динамика активности некоторых изотопов искусственных рядов представлена на **Рис.3**. Как уже упоминалось, вновь открытые искусственные актиниды являются предшественниками определенных радиоактивных

№ эле- мента	Эле- мент	И з о т о п ы				
98	Cf		^{251}Cf 898 лет		^{247}Cf 3,15 час	
97	Bk	^{251}Bk 55,6 мин	β α	^{247}Bk 1380 лет	β	
96	Cm		^{247}Cm $1,56 \cdot 10^7$ лет	α	^{243}Cm 28,5 лет	
95	Am			^{243}Am 7380 лет	β 0,24%	
94	Pu		^{243}Pu 4,95 час		^{239}Pu $2,4 \cdot 10^4$ лет	^{235}Pu 25,6 мин
93	Np			^{239}Np 2,35 сут		^{235}Np 196 сут
92	U		^{239}U 23,5 мин		^{235}U $7,13 \cdot 10^8$ л	^{231}U 1,2 дня
91	Pa				^{231}Pa $3,4 \cdot 10^4$ лет	^{227}Pa 0,006%
90	Th				^{231}Th 24,6 час	^{227}Th 19,6 дня
89	Ac				^{227}Ac 21,77 года	

U-Ас
ряд

Рис.4. Предшественники природных семейств. Г) Предшественники семейства актиноурана

семейств. Например, ^{248}Cm ($T=3.39 \cdot 10^5$ лет) относится к предшественникам ториевого семейства. ^{245}Cm ($T=8.5 \cdot 10^3$ лет) - предшественник нептуниевого семейства. ^{246}Cm ($T=4.73 \cdot 10^3$ лет) и ^{250}Cf ($T=6.9 \cdot 10^3$ лет) - предшественники уранового семейства и ^{247}Cm ($T=1.56 \cdot 10^7$ лет) - предшественник уран-актиниевого ряда.

Семейства искусственных трансплутониевых радионуклидов, в отличие от природных, имеют главные и побочные ветви, с разными родоначальниками, но, начиная с некоторого общего члена, сливаются и повторяют природные ряды.

4. ОТКРЫТОСТЬ СИСТЕМЫ И СДВИГИ РАДИОАКТИВНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Природные руды содержат накопленные за миллионы лет радиоактивные элементы, которые извлекаются из недр при добыче угля, нефти и т.п. В равновесии с ураном, торием находятся значимые количества дочерних радиотоксичных изотопов (**Табл.3**). За счет геохимических процессов и различия физико-химических свойств, элементы выносятся газовой или жидкой фазой из системы, делая ее открытой. Закрытость систем, содержащих радиоактивные семейства, нарушается либо вследствие природных явлений, либо за счет добычи руд. При этом нарушается радиоактивное равновесие между членами этих семейств. В условиях неравновесия соотношение между отдельными членами радиоактивных рядов будет зависеть от того, когда была открыта, а затем закрыта система, с какой частотой она открывается. В природе нарушение радиоактивного равновесия, т.е. переход от закрытой системы к открытой, происходит за счет межфазных процессов в геологических формациях: растворение в водных растворах, ($T \rightarrow Ж$) или выделение радона из водных растворов и геологических формаций ($T, Ж \rightarrow Г$). Например, выход радона варьируется по величине от единиц (монацит) до 100% (растения, почва) и как бы отсекает нижнюю часть радиоактивного семейства, способствуя рассеянию радионуклидов (астата, полония, висмута, свинца, таллия). Радиоактивность природных семейств в открытой системе существенно отличается от закрытой системы. Например, для уранового семейства при 100%-ном выходе радона радиоактивность снизится на 2/3 от равновесной. Для оценки радиоактивности урановых и ториевых руд необходимо знать степень и время открытости систем с природными радиоактивными рядами.

В виду большой подвижности радия и радона и накопления их в пластовых водах, которые извлекаются при добыче нефти или газа наблюдаются значительные (в десятки тысяч раз) превышения радиоактивности в местах их добычи над фоном региона. При рассмотрении проблемы захоронения реакторных радионуклидов следует уделять внимание сдвигам радиоактивного равновесия в рядах актинидов. Например, оценивая радиоактивность кюрия или америция, направляемых на захоронение, необходимо учитывать их дочерние элементы и открытость системы.

5. КОНЦЕПЦИЯ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ РАДИОТОКСИЧНОСТИ ПРИРОДНЫХ И РЕАКТОРНЫХ РАДИОАКТИВНЫХ СЕМЕЙСТВ

В качестве примера практического использования сдвигов радиоактивных равновесий рассмотрим проблему сравнительной характеристики радиационно-экологической опасности природных и техногенных радиоактивных семейств.

В связи с развитием ядерной энергетики в мире накоплены и продолжают накапливаться большие количества радиоактивных отходов (РАО), требующих утилизации с целью обеспечения радиационной безопасности населения. Концепция обращения с РАО основывается на принципе эквивалентности радиотоксичности природных и искусственных семейств радионуклидов: возвращаемая в землю радиоактивность (как природная, так и техногенная) должна равняться радиоактивности извлеченных за это время из земли природных радионуклидов. Эта концепция стала определяющей при выборе типа наиболее экологически благоприятного ядерного реактора. Нароботка актинидов зависит как от соотношений сечений захвата и деления их нейтронами, так и от спектра нейтронов, а, следовательно, от вида топлива и типа реактора. Реактор с тепловым спектром нейтронов создает больший процент семейства нептуния ($4n+1$), чем быстрый реактор (Табл. 6).

Табл.6. Соотношение изотопов радиоактивных семейств в урановом топливе (ат.%).

Ряд	Материн- ский изотоп	Реакторы		Дочерние изотопы урана, Т
		Тепловой	Быстрый	
		ВВЭР-440	БН-600	
4n	^{240}Pu	20.65	3.5	^{236}U 2.3x10 ⁷ лет
	^{244}Cm	0.20	3.6x10 ⁻⁷	
	Сумма	20.85	3.5	
4n+1	^{237}Np	2.75	1.32	^{233}U 1.6x10 ⁶ лет
	^{241}Pu	11.67	0.07	
	^{241}Am	2.07	0.01	
	^{245}Cm	0.01	4.6x10 ⁻⁹	
	Сумма	16.5	1.4	
4n+2	^{238}Pu	0.7	0.1	^{238}U 4.5x10 ⁹ лет
	^{242}Pu	3.8	0.0013	
	$^{242\text{m}}\text{Am}$	-	7.2x10 ⁻⁶	
	Сумма	4.15	0.1	
4n+3	^{239}Pu	57.71	95.0	^{235}U 7.1x10 ⁸ лет
	^{239}Am	0.79	1.6x10 ⁻⁵	
	^{243}Cm	-	2.9x10 ⁻⁷	
	Сумма	56.5	95.0	

По соотношениям радиоактивных семейств, наработанных в реакторах наилучший спектр у реактора на быстрых нейтронах БН-600 (топливо - уран):

- основную массу (95%) составляют актиниды уран-актиниевого семейства ($4n+3$), которые превращаются в ядерное топливо - долгоживущий дочерний продукт ^{235}U ;
- минимальное количество актинидов нептуниевое ($4n+1$) семейств (1.4%), что делает реальным выполнение принципа эквивалентности радиотоксичности (В природе ряда нептуния нет, следовательно не должно его быть и в отходах);
- наименьшее количество актиноидов (3.5%) ториевого семейства (4n), в ряду которого находится радиоопасный ^{232}U .

На работающем реакторе идут переходы нуклидов между радиоактивными семействами за счет ядерных реакций; на остановленном реакторе взаимопревращения элементов происходят за счет альфа- и бета-распадов только внутри определенного семейства. Соотношение семейств зависит от продолжительности работы реактора и от продолжительности остановов. Идеальным реактором для выполнения принципа эквивалентности радиоактивности урановых руд и РАО является реактор, не образующий актинидов нептуниевое семейства. Любой изотоп нептуниевое семейства (^{249}Cf , ^{249}Bk , ^{245}Cm , ^{241}Am , ^{241}Pu) является родоначальником для природного нептуниевое семейства.

Для оценки радиоактивности реакторных радиоактивных семейств необходимо знать абсолютное количество наработанных актинидов на единицу массы реакторного топлива. Количество и соотношение актинидов, определяется физическими параметрами реактора, химическим и изотопным составом ядерного топлива, мощностными и временными режимами эксплуатации реактора, продолжительностью хранения топлива. Поэтому спектр актинидов и их абсолютное количество для разных ТВЭЛов и различных типов реакторов будут отличаться. Обычно наибольшее количество нарабатывается изотопов плутония, на порядок

меньше нарабатывается изотопов нептуния и америция, и приблизительно на два порядка меньше по отношению к плутонию изотопов кюрия, т.е. количество актинидов в ОЯТ подчиняется соотношению Pu:(Np, Am):Cm как 1:0.1:0.01 (Табл. 7).

Табл.7. Состав трансурановых изотопов в отработанном ядерном топливе для реакторов с тепловым спектром нейтронов.

Семейства	Содержание, ат%	Изотопы	Содержание, ат. %
4n ториевое	31.19	²⁴⁰ Pu ²⁴⁴ Cm ²⁴⁸ Cm ²⁵² Cf	10.49 17.85 2.77 0.08
4n+1 нептуниевое	16.18	²³⁷ Np ²⁴¹ Pu ²⁴¹ Am ²⁴⁵ Cm ²⁴⁹ Bk ²⁴⁹ Cf	5.51 9.48 0.54 1.27 0.05 0.03
4n+2 урановое	20.00	²³⁸ Pu ²⁴² Pu ^{242m} Pu ²⁴² Cm ²⁴⁶ Cm ²⁵⁰ Cf	4.17 3.69 0.02 0.16 11.71 0.03
4n+3 уран-актиниевое	31.93	²³⁹ Pu ²⁴³ Am ²⁴³ Cm ²⁴⁷ Cm ²⁵¹ Cf	23.03 8.11 0.02 0.75 0.02
Общее количество	100		100

Как уже упоминалось, основной подход к разработке концепции обращения с радиоактивными отходами ядерной энергетики основан на принципе эквивалентности радиоактивности природных и искусственных радиоактивных семейств. Принимая за основу замкнутый ядерный топливный цикл, который предусматривает включение в него урана, плутония, нептуния, можно оценить радиоактивность семейств, накопившихся в реакторных отходах.

Для примера за основу материнского изотопа можно взять 1 грамм соответствующего изотопа кюрия с выдержкой 1 год и 1000 лет (Табл. 8). Расчеты показывают, что с учетом отношения урана к кюрию 1:10⁻⁵ радиоактивности природных и реакторных радиоактивных урановых семейств (4n+2, 4n+3) соизмеримы и принцип эквивалентности радиоактивности для этих семейств может быть выполнен. Для ториевого семейства реализация этого принципа может осуществиться через десятки тысяч лет хранения.

Табл.8. Радиоактивность наработанных в реакторе семейств.

Ряд	Материнский изотоп, МИ	Период выдержки	
		1 год	1000 лет
		Бк/г (МИ)	Бк/г (МИ)
4n	²⁴⁴ Cm	2.8x10 ¹²	7.58x10 ¹⁰
4n+1	²⁴⁵ Cm	6.6x10 ⁹	1.66x10 ¹⁰
4n+2	²⁴² Cm	2.8x10 ¹³	4.73x10 ⁸
	²⁴⁵ Cm	1.14x10 ¹⁰	9.85x10 ⁹
4n+3	²⁴³ Cm	1.16x10 ¹²	4.50x10 ⁹

Для радиоактивного семейства нептуния принцип эквивалентности радиоактивности невыполним, так как в природе это семейство имеет фоновую радиоактивность, а реакторное семейство нептуния увеличивает в течение сотни тысяч лет свою радиоактивность.

Таким образом, общность семейств природных и реакторных элементов необходимо учитывать при системном анализе ядерного топливного цикла. Для реализации концепции эквивалентности радиотоксичности долгоживущих РАО (актинидов) и радиотоксичности урановых и ториевых руд необходимо использовать принцип дифференцированного расчета радиотоксичности. Для прогнозируемых расчетов: радиоактивности ОЯТ, радиоактивности технологических процессов его радиохимической переработки с различной глубиной фракционирования, радиоактивности продуктов иммобилизации радиоактивных отходов, содержащих актиниды, необходимо учитывать в полном объеме не только взаимопревращения в радиоактивных семействах, но и степень открытости систем, так как время является

технологическим параметром при образовании актинидов в работающем реакторе, в режимах остановов реактора при хранении ОЯТ и его радиохимических фракций.

Некоторые другие случаи использования радиоактивных рядов в науке и технике (определение возраста горных пород и минералов, датировка событий, расчет возраста аэрозолей, эманационно-термический анализ и др.) будут рассмотрены в следующих лекциях.

6. РАДИОАКТИВНЫЕ ЦЕПОЧКИ ТЕХНОГЕННЫХ НУКЛИДОВ

Может показаться, что приведённые выше четыре цепочки естественных радионуклидов и техногенные трансурановые радионуклиды, цепочки распада которых в конце концов переходят в те же четыре цепочки распадов естественных радионуклидов, исчерпывают все возможные радиоактивные семейства. Это, однако, совершенно не так: известны сотни цепочек распада, связывающих радионуклиды в семейства. Причём это относится не только к тяжёлым нуклидам – цепочки можно встретить среди любых элементов Периодической таблицы.

Приведём без специальных комментариев некоторые примеры радиоактивных цепочек, характерных для техногенных радионуклидов. Очевидно, что некоторые последовательности распадов достаточно сложны для своего количественного описания. Данные примеры могут быть использованы для отработки умения обрабатывать кинетики распада и накопления реальных цепочек.

Сначала сделаем несколько замечаний.

Ещё раз напомним, что радионуклиды испытывают такие типы распадов, как β^+ -распад, электронный захват, β^- -распад и α -распад. Некоторые нуклиды имеют возбуждённые состояния или состояния с одинаковой энергией возбуждения, но различной чётности, обладающие большим периодом полураспада. Такие состояния называют изомерными. Изомеры могут распадаться как в результате перечисленных выше радиоактивных превращений, так и вследствие испускания только γ -квантов, переходя в состояние с меньшей энергией возбуждения того же нуклида. Некоторые нуклиды, удалённые от линии стабильности, испускают запаздывающие нейтроны или протоны. Наблюдается также испускание запаздывающих α -частиц. В области тяжёлых ядер известно спонтанное деление нуклидов. При β^+ -распаде, электронном захвате, β^- -распаде и изомерном переходе сохраняется массовое число: оно одинаково у материнского и дочернего нуклидов. Поэтому эти типы радиоактивных превращений можно представить в виде изобарных цепочек. При всех других типах распада происходит изменение массового числа и дочерние нуклиды относятся уже к другим изобарным цепочкам. Ветвление означает, что при распаде радионуклида образуется не один дочерний нуклид, а два (иногда и несколько) нуклида.

В приведённых ниже примерах изомерные состояния данного нуклида записаны над основным (по вертикали). Возникают трудности, если неясно, какое из изомерных состояний нуклида следует отнести к основному состоянию, например, когда изомерные состояния распадаются независимо, а энергия возбуждения неизвестна. Обычно в этих случаях принято считать изомером состояние с большим спином. Однако часто значения спина также неизвестны и тогда деление изомерных состояний на изомер и основное состояние является условным.

Слева от изобарной цепочки приведено массовое число данной изобарной цепочки. Слева от символа нуклида указано массовое число A (вверху) и атомный номер нуклида Z (внизу).

Используются три типа стрелок:

\uparrow — указывает на образование нуклида данной изобарной цепочки;

\Uparrow — указывает на образование нуклида, относящегося к другой изобарной цепочке, в результате испускания запаздывающих частиц;

\Downarrow — указывает на образование нуклида, относящегося к другой изобарной цепочке, в результате α -распада или спонтанного деления;

\circlearrowleft — означает спонтанное деление.

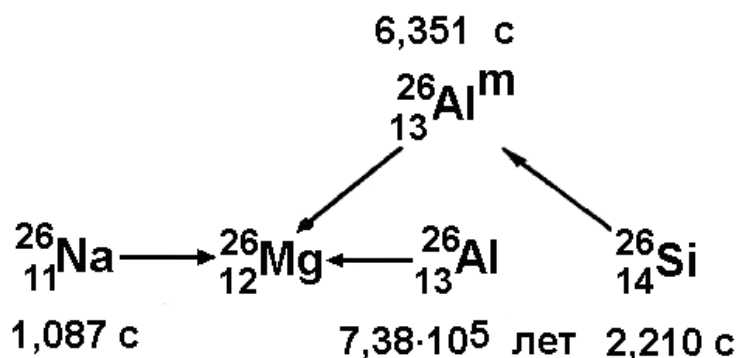
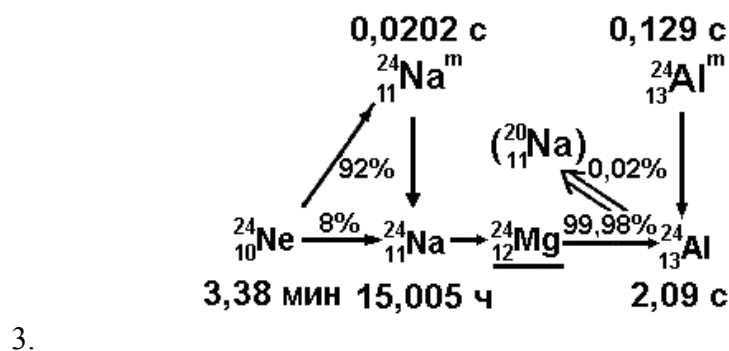
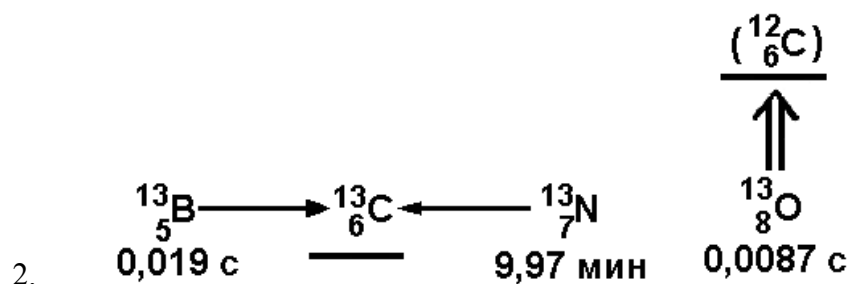
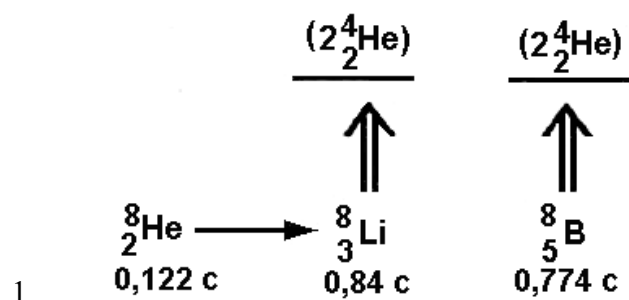
Символ нуклида, относящегося к другой изобарной цепочке, заключен в скобки.

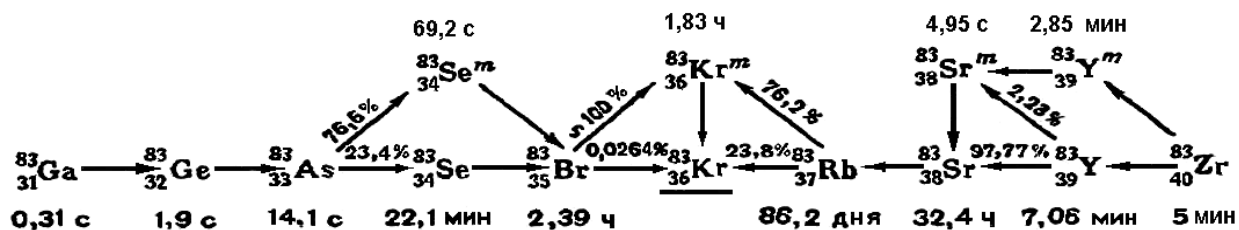
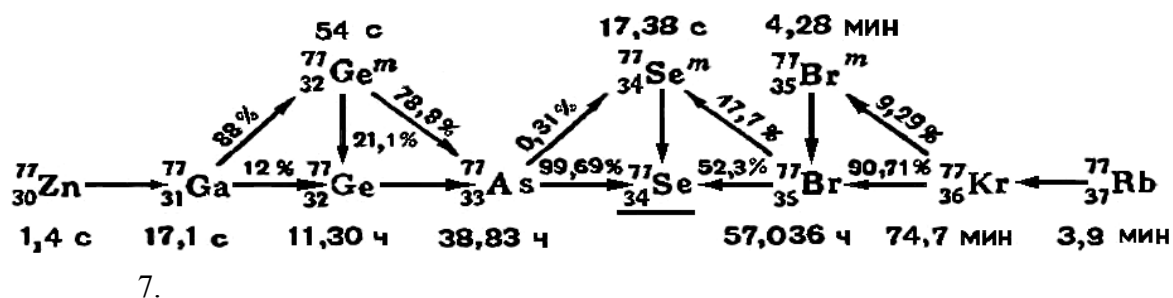
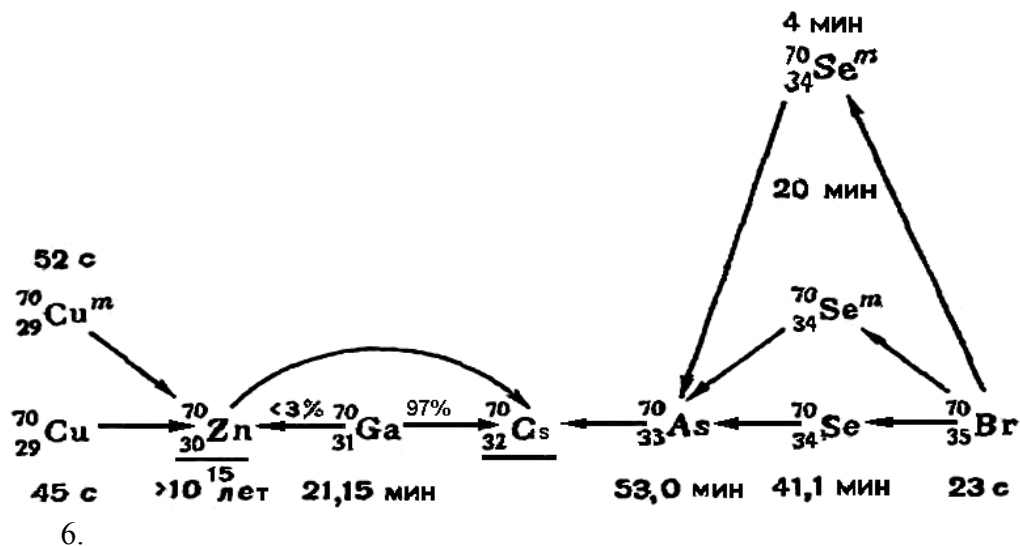
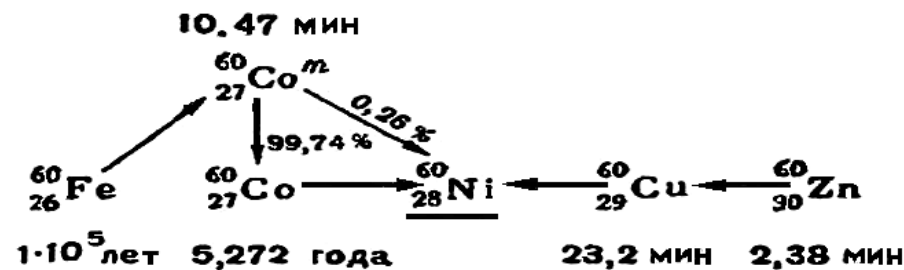
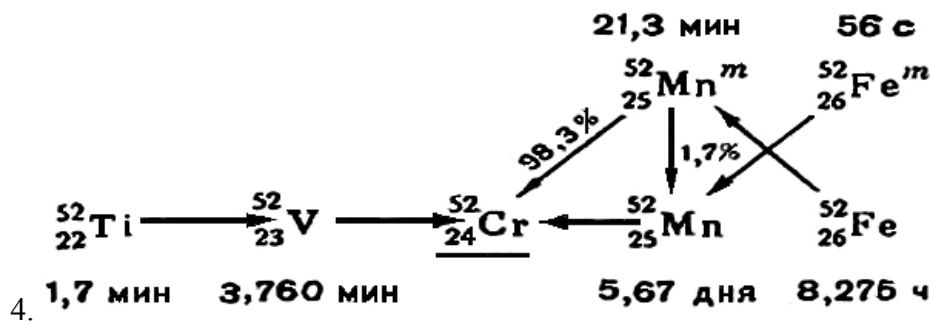
Поскольку для каждого нуклида приведены и массовое число A и атомный номер Z , то нет необходимости указывать тип распада, который легко определить по изменению массового числа и атомного номера. Например, при сохранении массового числа увеличение Z на единицу означает β^- -распад, а уменьшение Z на единицу означает β^+ -распад и электронный захват (**Табл. 9**).

При испускании запаздывающих частиц происходят как бы два распада: сначала нуклид испытывает β^- - или β^+ -распад, а затем практически мгновенно возбуждённое дочернее ядро испускает соответственно нейтрон, протон или α -частицу. Запаздывающие нейтроны испускают только некоторые нейтроноизбыточные нуклиды; запаздывающие протоны — только некоторые нейтронодефицитные нуклиды. Запаздывающие α -частицы испускают некоторые нейтронодефицитные или нейтроноизбыточные нуклиды. В цепочках все стабильные, а также долгоживущие радиоактивные нуклиды, имеющие естественную распространенность в природе, подчеркнуты.

Табл. 9. Изменение массового числа и атомного номера при различных типах распада радионуклидов.

Тип распада	Массовое число		Атомный номер	
	Материнский нуклид	Дочерний нуклид	Материнский нуклид	Дочерний нуклид
α -Распад	A	$A-4$	Z	$Z-2$
β^- -Распад	A	A	Z	$Z+1$
β^+ -Распад, электронный захват	A	A	Z	$Z-1$
C изомерным переходом	A	A	Z	Z
C запаздывающим нейтроном	A	$A-1$	Z	$Z+1$
C запаздывающим протоном	A	$A-1$	Z	$Z-1$
C запаздывающей α -частицей	A	$A-4$	Z	$Z-3$
нейтронодефицитного нуклида	A	$A-4$	Z	$Z-1$
нейтроноизбыточного нуклида	A	$A-4$	Z	$Z-1$





10.

Лекция 6. ИЗОТОПЫ

ЯВЛЕНИЕ ИЗОТОПИИ

1.1 Историческая справка

1.2 Изотопы и изобары

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

2.1 Оптические спектры

2.2 Термодинамический изотопный эффект

2.3 Кинетические изотопные эффекты

АНАЛИЗ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА

3.1 Методы анализа изотопного состава

3.2 Масс-спектрометрия

3.3 Активационный анализ

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ

ТАБЛИЦА ИЗОТОПОВ

1. ЯВЛЕНИЕ ИЗОТОПИИ

1.1 Историческая справка

В 1808 натуралист Джон Дальтон ввел определение химического элемента как вещества, состоящего из атомов одного вида. В 1869 химиком Д.И.Менделеевым была открыт периодический закон химических элементов. Одна из трудностей в обосновании понятия элемента как вещества, занимающего определенное место в клетке периодической системы, заключалась в наблюдаемой на опыте нецелочисленности атомных весов элементов. В 1866 В.Крукс выдвинул гипотезу, что каждый природный химический элемент представляет собой некоторую смесь веществ, одинаковых по своим свойствам, но имеющих разные атомные масс, однако в то время такое предположение не имело еще экспериментального подтверждения и поэтому прошло мало замеченным.

Важным шагом на пути к открытию изотопов стало обнаружение явления радиоактивности (А.Беккерель, П.Кюри, М.Кюри) и сформулированная Э. Резерфордом и Ф. Содди гипотеза радиоактивного распада: радиоактивность - распад атома на заряженную частицу и атом другого элемента, по своим химическим свойствам отличающийся от исходного. В результате возникло представление о радиоактивных рядах или радиоактивных семействах, в начале которых есть первый материнский элемент, являющийся радиоактивным, и в конце – последний стабильный элемент. Анализ цепочек превращений показал, что в их ходе в одной клеточке периодической системы могут оказываться одни и те же радиоактивные элементы, отличающиеся лишь атомными массами. Фактически это и означало введение понятия изотопов.

В 1906—07 выяснилось, что продукт радиоактивного распада урана — ионий (Jo, т.е. ^{230}Th) и продукт радиоактивного распада тория — радиоторий (RdTh, т.е. ^{228}Th) имеют те же химические свойства, что и торий (^{232}Th), однако отличаются от последнего атомной массой и характеристиками радиоактивного распада. Более того, как было обнаружено позднее, все три элемента имеют одинаковые оптические и рентгеновские спектры. Такие вещества, идентичные по химическим свойствам, но различные по массе атомов и некоторым физическим свойствам, по предложению Ф.Содди, стали называть изотопами. (По образному выражению Ф.Содди, атомы изотопов одинаковы «снаружи», но различны «внутри»).

После того как изотопы были обнаружены у тяжёлых радиоактивных элементов, начались поиски изотопов у стабильных элементов. В 1913 Дж. Томсон в экспериментах с пучками положительно заряженных частиц (каналовые лучи), выходящих из разрядной трубки, обнаружил изотопы у неона (^{20}Ne и ^{22}Ne). Разработанный им метод парабол позволял определить отношение массы иона к его заряду по отклонению в параллельно направленных электрическом и магнитном полях тонкого пучка положительных ионов, получаемых в высоковольтном электрическом разряде. Наряду с атомами ^{20}Ne Томсон наблюдал небольшую примесь более тяжёлых атомов. Однако убедительных доказательств того, что вторая компонента более тяжёлых атомов является изотопом неона, получено не было.

В 1919 Астон сконструировал прибор, названный масс-спектрографом (или масс-спектрометром). В качестве источника ионов по-прежнему использовалась разрядная трубка, однако Астон нашел способ, при котором последовательное отклонение пучка частиц в электрическом и магнитном полях приводило к фокусировке частиц с одинаковым значением отношения заряда к массе (независимо от их скорости) в одной и той же точке на экране. Наряду с Астоном масс-спектрометр несколько другой конструкции в те же годы был создан американцем Демпстером. В результате последующего использования и усовершенствования масс-спектрометров усилиями многих исследователей к 1935 году была составлена почти полная таблица изотопных составов всех известных к тому времени химических элементов.

С помощью масс-спектрографа, были получены надёжные доказательства существования двух изотопов ^{20}Ne и ^{22}Ne , относительное содержание (распространённость) которых в природе составляет 91% и 9%. В дальнейшем был обнаружен изотоп ^{21}Ne с распространённостью 0,26%, изотопы хлора, ртути и ряда других элементов. К 1940 изотопный анализ был осуществлен для всех существующих на Земле элементов. В результате этого к 1950 были выявлены и идентифицированы практически все стабильные и долгоживущие радиоактивные изотопы природных элементов.

В 1932 был открыт нейтрон – частица, не имеющая заряда, с массой, близкой к массе ядра атома водорода – протона, и создана протонно-нейтронная модель ядра. В результате в науке установилось окончательное современное определение понятия изотопов: изотопы – это вещества, ядра атомов которых состоят из одинакового числа протонов и отличаются лишь числом нейтронов в ядре.

В 1934 И. Кюри и Ф. Жолио получили искусственным путём радиоактивные изотопы азота (^{13}N), кремния (^{28}Si) и фосфора (^{30}P), отсутствующие в природе. Этими экспериментами они продемонстрировали возможность синтеза новых радиоактивных нуклидов. В последующие годы с помощью ядерных реакций под действием нейтронов и ускоренных заряженных частиц было синтезировано большое число радиоактивных изотопов известных элементов, а также получено около 20 новых элементов.

1.2 Изотопы и изобары

Изотопы (от *isos* – одинаковый и *tópos* — место), разновидности атомов одного химического элемента, атомные ядра которых содержат одинаковое число протонов и различное число нейтронов; имеют одинаковое число электронов в атомной оболочке и занимают одно место в Периодической Системе Элементов, differing by masses of atoms. Различают устойчивые (стабильные) и радиоактивные изотопы. Термин предложен английским радиохимиком Ф. Содди (1912).

Изобары – атомные ядра с одинаковым числом нуклонов A , но разным числом протонов Z и нейтронов N , т.е. изобары – атомы с одинаковыми массовыми числами, принадлежащие разным элементам. Пример нескольких изобаров: ^{93}Zr , ^{93}Nb , ^{93}Mo .

Нуклид – вид атомов, характеризующихся определенным числом протонов (зарядом ядра или атомным номером Z) и нуклонов (массовое число A). Обозначают символом соответствующего химического элемента с индексами A – слева сверху и Z – слева внизу, например, $^{12}_6\text{C}$. Нуклиды одного элемента называются **изотопами**. Нуклиды, претерпевающие радиоактивный распад – радионуклидами.

Радионуклид – атомное ядро, способное к радиоактивному распаду.

Нуклон – общее название протона и нейтрона, являющихся составными частями атомных ядер.

В зависимости от состава ядра атомы можно группировать различным образом. Атомы с различным числом протонов и нейтронов, но с одинаковым общим числом частиц (**нуклонов**) в ядре ($A=\text{Const}$) называются **изобарами**, с одинаковым числом нейтронов ($N=\text{Const}$) – **изотонами** и с одинаковым числом протонов ($Z=\text{Const}$) – **изотопами**. В качестве общего названия для всех атомов, отличающихся составом ядра, применяется термин **нуклид**. Число нуклонов в ядре ($A=N+Z$) называется массовым числом, т.к. оно равно округленному до целого числа значению массы атома изотопа (в кислородной или углеродной шкале атомных весов).

Химические свойства атомов, т. е. принадлежность атома к тому или иному химическому элементу, зависят от числа электронов и их расположения в электронной оболочке атома. Место химического элемента в Периодической Системе Элементов определяется его порядковым номером Z , равным числу электронов в оболочке атома или, что то же самое, числу протонов, содержащихся в атомном ядре. Кроме протонов, в ядро атома входят нейтроны, масса каждого из которых приблизительно равна массе протона. Количество нейтронов N в ядре атома с данным Z может быть различным, но в определённых пределах. Например, в ядре атома гелия ($Z = 2$) может содержаться 1, 2, 4 или 6 нейтронов. Полное число протонов Z и нейтронов N в ядре (называется общим термином нуклоны) определяет массу ядра и по существу массу всего атома. Это число $A = Z + N$ называется массовым числом атома. От соотношения чисел протонов и нейтронов в ядре зависят стабильность или нестабильность ядра, тип распада радиоактивного ядра, спин, магнитный дипольный момент, электрический квадрупольный момент ядра и некоторые другие его свойства. Таким образом, атомы с одинаковым Z , но с различным числом нейтронов N обладают идентичными химическими свойствами, но имеют различные массы и различные ядерные свойства. Эти разновидности атомов также называются изотопами. Для обозначения любых разновидностей атомов, независимо от их принадлежности к одному элементу, применяют термин нуклиды.

Массовое число изотопа приводится сверху слева от химического символа элемента. Например, изотопы гелия обозначаются: ^3He , ^4He , ^6He , ^8He . Более развёрнутые обозначения: $^{12}\text{He}^3$, $^{22}\text{He}^4$, $^4_2\text{He}^6$, $^6_2\text{He}^8$, где нижний индекс указывает число протонов Z , верхний левый индекс — число нейтронов N , а верхний правый — массовое число. При обозначении изотопа, без применения символа элемента массовое число A даётся после наименования элемента: гелий-3, гелий-4 и т. п.

Из всех известных нам изотопов только изотопы водорода имеют собственные названия. Так, изотопы ^2H и ^3H носят названия дейтерия и трития и получили обозначения соответственно D и T (изотоп ^1H называют иногда протием), а изотопы радона: ^{219}Rn - актинон, ^{220}Rn -торон, ^{222}Rn -радон.

Массы атомов M , выраженные в атомных единицах массы, лишь немного отличаются от целых чисел. Поэтому разность $M - A$ всегда правильная дробь, по абсолютной величине меньше $1/2$, и таким образом массовое число A есть ближайшее к массе атома M целое число. Знание массы атома определяет полную энергию E связи всех нуклонов в ядре. Эта энергия выражается соотношением $E = \Delta Mc^2$, где c - скорость света в вакууме, ΔM — разность между суммарной массой всех входящих в ядро нуклонов в свободном состоянии и массой ядра, которая равна массе нейтрального атома без массы всех электронов.

Известно 276 стабильных изотопов, принадлежащих 81 природному элементу, и около 1500 радиоактивных 105 природных и синтезированных элементов.

Анализ соотношений между числами нейтронов и протонов для различных изотопов одного и того же элемента показывает, что ядра стабильных изотопов и радиоактивных изотопов, устойчивых по отношению к бета-распаду, содержат на каждый протон не менее одного нейтрона. Исключение из этого правила составляют лишь два нуклида — ^1H и ^3He . По мере перехода ко всё более тяжёлым ядрам отношение числа нейтронов к числу протонов в ядре растёт и достигает 1,6 для урана и трансурановых элементов.

Элементы с нечётным Z имеют не более двух стабильных изотопов. Как правило, число нейтронов N в таких ядрах чётное, и, следовательно, массовое число A — нечётное. Большинство элементов с чётным Z имеет несколько стабильных изотопов, из которых не более двух с нечётным A . Наибольшее число изотопов (10) имеет олово, 9 изотопов — у ксенона, 8 — у кадмия и теллура. Многие элементы имеют 7 изотопов.

Такие широкие вариации в числе стабильных изотопов у различных элементов обусловлены сложной зависимостью энергии связи ядра от числа протонов и нейтронов в ядре. По мере изменения числа нейтронов N в ядре с данным числом протонов Z энергия связи ядра и его устойчивость по отношению к различным типам распада меняются. При добавлении нейтронов ядро становится неустойчивым по отношению к испусканию электрона с превращением одного нейтрона в ядре в протон. Поэтому нейтронообогащённые изотопы всех элементов β^- -активны. Наоборот, при обеднении нейтронами ядро получает возможность или захватить электрон из оболочки атома, или испустить позитрон. При этом один протон превращается в нейтрон и оптимальное соотношение между числом протонов и нейтронов в ядре восстанавливается. Нейтронообеднённые изотопы всех элементов испытывают или электронный захват или позитронный распад. У тяжёлых ядер наблюдаются также альфа-распад и самопроизвольное (спонтанное) деление ядер. Получение нейтроноизбыточных изотопов элементов возможно несколькими способами. Один из них — реакция захвата нейтронов ядрами стабильных изотопов. Другой — деление тяжёлых ядер под действием нейтронов или заряженных частиц, в результате которого из одного тяжёлого ядра с большим относительным содержанием нейтронов образуются два нейтронообогащённых ядра. Нейтронообогащённые изотопы лёгких элементов эффективно образуются в реакциях многонуклонного обмена при взаимодействии ускоренных тяжёлых ионов с веществом. Синтез нейтроно-дефицитных изотопов осуществляется в ядерных реакциях под действием ускоренных заряженных лёгких частиц или тяжёлых ионов.

В предсказании ядерно-физических свойств изотопов важную роль играет правило запрета, сформулированное почти одновременно немецким физиком Г.Маттаухом и советским химиком С.А.Щукаревым (1934): у стабильных изотопов с нечетными номерами не может быть стабильных же изобаров. Это правило сыграло важную роль в открытии технеция (Сегре), т.к. указало на бессмысленность поиска этого элемента в природе. Действительно, если изотоп элемента №41 ниобий-93 стабилен, то изотопы соседних элементов - цирконий-93 и молибден-93 - должны быть обязательно радиоактивными. Правило распространяется на все элементы, в том числе и на элемент №43, т.е. технеций. Этот элемент расположен между молибденом (атомная масса 95,92) и рутением (атомная масса 101,07). Следовательно, массовые числа изотопов этого элемента не должны выйти за пределы диапазона 96...102. Но все стабильные "вакансии" этого диапазона заняты. У молибдена стабильны изотопы с массовыми числами 96, 97, 98 и 100, у рутения - 99, 101, 102 и некоторые другие. Это значит, что у элемента №43 не может быть ни одного нерадиоактивного изотопа. Впрочем, из этого вовсе не следует, что его нельзя найти в земной коре: существуют же радий, уран, торий. Уран и торий сохранились на земном шаре благодаря огромному времени жизни некоторых их изотопов. Прочие радиоактивные элементы - это продукты их радиоактивного распада. Элемент №43 можно было бы обнаружить только в двух случаях: или если у него есть изотопы, период полураспада которых измеряется миллионами лет, или если его долгоживущие изотопы образуются (и достаточно часто) при распаде элементов 90 и 92. Но если бы существовали долгоживущие изотопы элемента №43, их бы давно нашли. Второе тоже маловероятно: большинство атомов тория и урана распадаются, испуская альфа-частицы, и цепочка таких распадов заканчивается стабильными изотопами свинца, элемента с атомным номером 82. Более легкие элементы при альфа-распаде урана и тория образоваться не могут. Поэтому оставался один выход — облучать молибден ускоренными ионами, что Сегре и сделал, обнаружив технеций в молибдене, облучённом дейтонами, ускоренными в циклотроне (1937).

В природной смеси изотопов химического элемента разные изотопы содержатся в различных количествах. Химические элементы состоят или из одного нуклида (моноизотопные элементы) или из смеси двух или более изотопов в известных неизменных соотношениях. Например, природный хлор в свободном и в связанном состоянии всегда состоит из смеси 75,4% хлора-35 и 24,6% хлора-37 (что дает атомную массу 35,457). Число атомов данного изотопа, выраженное в процентах к общему числу атомов всех изотопов химического элемента, называется **относительной распространенностью изотопа**. Например, бор состоит из двух стабильных изотопов ^{10}B и ^{11}B с относительной распространенностью соответственно 19% и 81%.

Все стабильные изотопы на Земле возникли в результате ядерных процессов, протекавших в отдалённые времена, и их распространённость зависит от свойств ядер и от первоначальных условий, в которых происходили эти процессы. Изотопный состав природных элементов на Земле, как правило, постоянен. Это объясняется тем, что он не подвергается значительным изменениям в химических и физических процессах, протекающих на Земле. Однако небольшие колебания в относительной распространённости изотопов всё же наблюдаются для лёгких элементов, у которых различие в массах атомов изотопов относительно велико. Эти колебания обусловлены изменением изотопного состава элементов (фракционированием изотопов), происходящим в результате диффузии, изменения агрегатного

состояния вещества, при некоторых химических реакциях и других процессах, непрерывно протекающих в атмосфере и земной коре. Изменение изотопного состава элементов, интенсивно мигрирующих в биосфере (Н, С, N, О, S), связано и с деятельностью живых организмов.

Для нуклидов, образующихся в результате радиоактивного распада, например для изотопов свинца, различное содержание изотопов в разных образцах обусловлено разным первоначальным содержанием их родоначальников (U или Th) и разным геологическим возрастом образцов.

Единство образования тел Солнечной системы позволяет думать, что изотопный состав элементов земных образцов характерен для всей Солнечной системы в целом (при наличии известных колебаний). Метеоры и глубокие слои земной коры показывают примерно одинаковое отношение $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$. Астрофизические исследования обнаруживают отклонения изотопного состава элементов, составляющих звёздное вещество и межзвёздную среду, от земного. Например, для углеродных *R*-звёзд отношение $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ изменяется от 4—5 до земного значения.

Физико-химические свойства изотопов почти тождественны, т.к. они в основном зависят от электронной оболочки атома, одинаковой у всех изотопов данного элемента. Именно поэтому относительная распространенность изотопа (α , следовательно, и атомный вес элемента) при различных физико-химических процессах, протекающих в природе, почти не меняется.

Все же физико-химические свойства изотопов элементов нельзя считать абсолютно тождественными, так как на них сказывается, хотя и в небольшой степени различие в массах атомов (изотопные эффекты). Наибольшее различие наблюдается у свойств изотопов легких элементов, где относительное различие масс изотопов больше, чем у средних и тяжелых элементов. Вследствие этого в природе происходит, например, некоторое перераспределение тяжелых и легких изотопов водорода и кислорода. Однако в общем круговороте воды в природе эти различия выравниваются.

В чистом виде изотопы получают или путем разделения природной смеси, или за счет ядерных реакций. Если элемент состоит из смеси изотопов, его составляющие части можно разделить, используя различие в некоторых свойствах изотопов, например, диффузией через пористые колонки, электромагнитной сепарацией или фракционным электролизом. Изотопы также можно получить бомбардировкой природного элемента нейтронами или заряженными частицами с высокой кинетической энергией.

Изучение физико-химических свойств элементов, обогащенных различными изотопами, составляет содержание физики и химии изотопов.

2. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

С точки зрения ядерно-физических свойств радиоактивные изотопы существенно отличаются друг от друга, в то же время с точки зрения физико-химических свойств, их отличия существенно меньше. Тем не менее, отличия во многих важных ситуациях всё же есть и они включают как термодинамические, так и кинетические аспекты.

Между тем, общие химические свойства практически одинаковы.

Дело в том, что изотопы одного и того же элемента характеризуются полной идентичностью строения как внешних, так и внутренних электронных оболочек. Но свойства элемента определяются также энергетическим состоянием электронов его атома. Причиной различного энергетического состояния электронов изотопных атомов, у которых заряд ядра одинаков, может быть лишь различие масс ядер.

Если имеется два изотопа элемента с массами M_1 и M_2 то отношение энергий электронов на определенном электронном уровне атомов этих изотопов равно:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{\frac{M_1 m_e}{M_1 + m_e}}{\frac{M_2}{M_2 + m_e}}, \quad (1)$$

где m_e – масса электрона.

Для изотопов водорода с атомными массами 1 и 3 это отношение составляет 0,9996371, а для изотопов технеция (наиболее легкого радиоактивного элемента) с массовыми числами 98 и 99 оно равно 0,9999999.

Очевидно, что строение электронных оболочек атомов, включающих разные изотопы, и энергетическое состояние электронов на этих оболочках практически одинаковы. Это определяет идентичность общехимических свойств всех без исключения элементов периодической системы (в том числе и наиболее лёгких).

Тем не менее, некоторые физико-химические особенности изотопов не являются идентичными, что приводит к изотопным эффектам (термодинамическим или кинетическим).

Изотопные эффекты – неидентичность свойств изотопов данного элемента, обусловленная различием масс изотопных атомов (атомных весов).

2.1 Оптические спектры

Оптические, колебательные и вращательные спектры молекул зависят от масс входящих в них изотопов. Зависимость оптических спектров от массы изотопа получила название изотопического сдвига.

Изотопический сдвиг — сдвиг друг относительно друга уровней энергии и спектральных линий атомов различных изотопов одного химического элемента; проявляется также во вращательных и колебательных спектрах молекул, содержащих различные изотопы одного элемента. Может быть обусловлен двумя причинами: движением ядра относительно центра инерции атома (эффект массы) и обменным взаимодействием атомных электронов, имеющим квантовый характер.

Сдвиг уровней за счёт эффекта массы наиболее важен для лёгких элементов с массовым числом $A < 60$; при $A \rightarrow \infty$ он исчезает. Изотопический сдвиг принято считать положительным, когда длина волны спектральной линии уменьшается с ростом массы ядра. Различие длин волн, вызванное изотопическим сдвигом, используется в лазерном разделении изотопов. В молекулах замена атома одного изотопа другим приводит к изменению её приведённой массы и вследствие этого – к изменению вращательной и колебательной энергий молекул, что и вызывает изотопический сдвиг в молекулярных спектрах.

2.2 Термодинамические изотопные эффекты

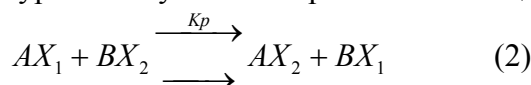
Неодинаковые атомные веса изотопов обуславливают определенные различия таких свойств изотопных соединений, как плотность, вязкость, показатель преломления, коэффициент диффузии, удельный заряд ионов и др. При этом отношение плотностей изотопных соединений достаточно точно совпадает с отношением их молекулярных весов, а удельные заряды изотопных ионов обратнопропорциональны их молекулярным весам. Имеет место также изотопический эффект – зависимость температуры перехода T_K в сверхпроводящее состояние металла от его изотопного состава: T_K возрастает при уменьшении средней атомной массы изотопа.

Изменение энергетических уровней при изотопном замещении, в свою очередь, вызывает изменение термодинамических свойств, таких, как теплоемкость, теплопроводность, теплоты испарения и плавления, температуры кипения и плавления и др. Так, например, отношение давлений H_2 и D_2 составляет 2,448 при $-251,1^\circ\text{C}$. Что касается химических свойств изотопных соединений, то они остаются в основном неизменными, т.к. масса атома не влияет на его электронную конфигурацию, определяющую химические свойства. Однако термодинамическая неравноценность изотопных соединений приводит к неравномерному распределению

изотопов при равновесии изотопного обмена, а также к преимущественной адсорбции одной из изотопных форм на сорбенте.

Проиллюстрируем особенности термодинамического изотопного эффекта на примере реакции изотопного обмена.

Термодинамическое поведение изотопных частиц можно охарактеризовать константами равновесия однопотипных реакций, происходящих с их участием. Рассмотрим реакцию изотопных частиц BX_1 и BX_2 с веществом AZ , происходящую в конкурентных условиях при постоянных давлении и температуре:



Эта реакция является реакцией изотопного обмена и состоит в перераспределении изотопов X_1 и X_2 между молекулами AX и BX .

Константа равновесия реакции изотопного обмена K_p :

$$K_p = \frac{[AX_2][BX_1]}{[AX_1][BX_2]} \quad (3)$$

Критерием идентичности термодинамического поведения изотопных частиц является равенство единице константы равновесия реакции (2).

Константу равновесия этой реакции можно определять как экспериментально, так и расчетным путем. Расчет K_p основан на использовании фундаментальных соотношений химической и статистической термодинамики. При этом K_p , характеризующая термодинамическое поведение изотопных молекул, определяется частным отношением полных статистических сумм однопотипных изотопных молекул (AX_2 и AX_1) и (BX_2 и BX_1). Для таких молекул электронные статистические суммы, числа симметрии, а также множители колебательных статистических сумм (за исключением множителей, относящихся к связям с изотопными атомами X_1 и X_2) одинаковы. Так как замена одного изотопа другим в молекулах AX и BX практически не сказывается на частотах колебаний всех связей, за исключением связей $A-X$ и $B-X$, то для расчета констант равновесия реакций с участием различных изотопных частиц достаточно знать лишь частоты колебаний связей $A-X_1$, $A-X_2$ и $B-X_1$, $B-X_2$.

Рассчитанные значения констант равновесия K_p ($T = 298 \text{ K}$) некоторых реакций изотопного обмена приведены в **Табл. 1**:

	K_p
$AX_1 + BX_2 \rightleftharpoons AX_2 + BX_1$	
$\text{HON} + \text{HT} \rightleftharpoons \text{HOT} + \text{HH}$	6,19
$\text{HON} + \text{HD} \rightleftharpoons \text{HOD} + \text{HH}$	3,18
$^{13}\text{CO}_2 + ^{12}\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons ^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_3^{2-}$	1,016
$^{79}\text{Br}^{81}\text{Br} + ^{79}\text{BrO}_3^- \rightleftharpoons ^{79}\text{Br}_2 + ^{81}\text{BrO}_3^-$	1,007
$^{127}\text{I}^{129}\text{I} + ^{127}\text{IO}_3^- \rightleftharpoons ^{127}\text{I}_2 + ^{129}\text{IO}_3^-$	1,002
$^{238}\text{UF}_6 + ^{235}\text{UF}_4 \rightleftharpoons ^{235}\text{UF}_6 + ^{238}\text{UF}_4$	1,0001

Как видно, значения констант равновесия существенно отличаются от единицы лишь для изотопов водорода. Для углерода и более тяжелых элементов значения K_p практически равны 1.

Термодинамические изотопные эффекты, выраженные отклонениями от единицы коэффициента равновесного распределения изотопов, для изотопного обмена водорода в случае трития и протия могут максимально достигать при 20°C 16-18-кратного значения; а в случае дейтерия и протия – 8-9 кратного значения; в случае тяжелых элементов они не превышают 1%.

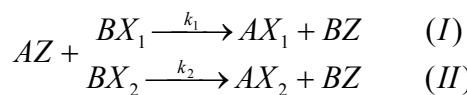
2.3 Кинетические изотопные эффекты

Термодинамическая неравноценность исходных изотопных соединений в сочетании с аналогичной неравноценностью переходных состояний (активных комплексов) при химических реакциях изотопных соединений обуславливает различие в скоростях протекания этих реакций (кинетический изотопный эффект).

Кинетические изотопные эффекты, выражающиеся отношением констант скоростей химических реакций для различных изотопных соединений, в случае изотопов водорода также могут быть очень велики. Так, например, отношение констант скоростей синтеза бромистого водорода и бромистого дейтерия равно 5. Для изотопов всех других элементов отклонения этого отношения от единицы никогда не превышает 50%.

Кинетическое поведение изотопных частиц можно охарактеризовать отношением констант скоростей одинаковых реакций, происходящих с участием частиц различного изотопного состава.

Рассмотрим реакции между веществом AZ и изотопными частицами BX_1 и BX_2 , протекающие в конкурентных условиях при постоянных температуре и давлении:



где k_1 и k_2 — константы скоростей реакций (I) и (II). Отношение k_1/k_2 характеризует степень близости или различия кинетического поведения изотопных частиц.

Рассчитанные кинетические изотопные эффекты (отношения констант скоростей при 298K) однотипных реакций частиц, включающих различные изотопы, приведены в **Табл. 2**.

Изотопы	k_1/k_2
H/D	18
H/T	60
$^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$	1,5
$^{31}\text{P}/^{32}\text{P}$	1,02

Как видно, отношение k_1/k_2 отличается от единицы лишь для реакций с участием атомов наиболее легких элементов.

Таким образом:

1. Общехимические, термодинамические и кинетические свойства различных изотопов данного элемента практически идентичны. Исключение составляют лишь термодинамические и кинетические свойства самых легких элементов периодической системы (водород, гелий, литий, бор).
2. Свойства элемента могут быть изучены на основании исследования поведения любой совокупности его изотопов. Это особенно важно для радиоактивных элементов, изотопный состав которых носит динамический характер (ввиду неодинаковой скорости радиоактивного распада различных изотопов) и может изменяться во времени в процессе исследования.

В основе использования изотопов в качестве меченых атомов лежит их химическая и физико-химическая идентичность. Фактически же всегда имеют место различия в свойствах изотопов, характеризующиеся значениями изотопного эффекта. Таким образом, значение изотопного эффекта позволяет вносить поправки на различие свойств изотопов при их использовании в качестве меченых атомов. Очевидно, что учет соответствующих поправок имеет существенное значение лишь при работе с изотопами легких элементов и особенно водорода.

Различия в свойствах изотопов позволяют разделять изотопы и определять их содержание в изотопных смесях. Любой способ разделения изотопов, а также количественный анализ стабильных изотопов основаны на наличии изотопного эффекта (при этом метод разделения тем эффективнее, чем больше соответствующий изотопный эффект). Так, например, ректификационный метод разделения основан на различии в давлениях пара изотопных соединений. Методы разделения с использованием реакций изотопного обмена основаны на термодинамическом изотопном эффекте. Имеются методы разделения изотопов, основанные на кинетическом изотопном эффекте, как, например, электрохимический метод получения тяжелой воды.

3. АНАЛИЗ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА

3.1 Методы анализа изотопного состава

Анализ изотопного состава – определение содержания данных изотопов в элементе или его соединении.

Анализ смесей радиоактивных изотопов – достаточно простая задача, решаемая методами радиометрии и ядерной спектроскопии. Анализ стабильных изотопов – более сложная проблема.

Анализ необходим в случае применения стабильных изотопных индикаторов, для контроля разделения и концентрирования изотопов, при определении геологического возраста и генезиса пород изотопными методами и т.п. Химические различия изотопов слишком малы для возможности их применения в изотопном анализе. Пользуются зависимостью разных физических свойств от изотопного состава или, реже, специфическими ядерными реакциями, возникающими при воздействии ионизирующего излучения на данный изотоп.

Наиболее универсальный и распространенный способ – применение масс-спектрометра с электрической регистрацией интенсивностей ионных пучков изотопов, разделенных в электрических и магнитных полях после ионизации образца электронным ударом или др. методами. В обычных серийных приборах можно определить изотопный состав с точностью 1 -0,1% в образце, где содержание данного элемента не превышает долей мг.

Более грубы различные спектральные методы, основанные на изотопных смещениях энергетических уровней атомов и молекул. Спектр смеси изотопов представляет наложение спектров отдельных изотопов с соотношениями интенсивностей, отвечающими изотопному составу. Чаще всего применяют полосатые молекулярные спектры в видимой или УФ области или колебательные ИК-спектры. Пользуются также вращательными микроволновыми спектрами в области 10^4 - 10^5 МГц и спектрами ядерного магнитного резонанса.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – резонансное поглощение электромагнитных волн, обусловленное квантовыми переходами атомных ядер между энергетическими состояниями с разными ориентациями спина ядра. Для большинства ядер в магнитных полях 10^3 - 10^4 Э ЯМР наблюдается в диапазоне частот 1 – 10 МГц. Спектры ЯМР используются для исследования структуры твёрдых тел и сложных молекул.

Очень малые содержания изотопа можно определить с большой чувствительностью, но не очень большой относительной точностью, методом активационного анализа, например, ^{17}O по характерному позитронному излучению ^{18}F , образовавшегося при облучении пробы дейтронами по реакции $^{17}\text{O}(\text{d},\text{n})^{18}\text{F}$. Отношение Н:Д можно также находить по поглощению медленных нейтронов, для которых сечение захвата протонами во много раз больше, чем дейтронами.

Спектральные и масс-спектрометрические методы имеют то преимущество, что они не требуют такой тщательной очистки образца, как при измерении физических констант, и часто позволяют находить не только суммарное содержание данного изотопа, но и соотношение концентраций молекул с разным изотопным замещением в образце, например, C_6D_6 , C_6D_5 ,... C_6H_6 в дейтеробензоле.

Остановимся на некоторых методах анализа изотопного состава несколько подробнее.

3.2 Масс-спектрометрия

Масс-спектральные приборы – приборы, предназначенные для анализа химического и изотопного состава нейтральных веществ и ионизованных газов, для исследования структуры молекул, определения масс ядер и т.д. Действие основано на разделении ионов исследуемого вещества по величинам m/e (отношение массы иона к его заряду e) и измерения этих величин и токов разделенных ионов.

Масс-спектрометрия – способ исследования вещества путем определения массы (чаще – отношения m/e) и относительного количества ионов, получаемых из исследуемого вещества или уже присутствующих в изучаемой смеси.

Масс-спектрометры, приборы для разделения ионизированных частиц вещества (молекул, атомов) по их массам, основанные на воздействии магнитных и электрических полей на пучки ионов, летящих в вакууме. В масс-спектрометре регистрация ионов осуществляется электрическими методами, в масс-спектрографах — по потемнению чувствительного слоя фотопластинки, помещаемой в прибор.

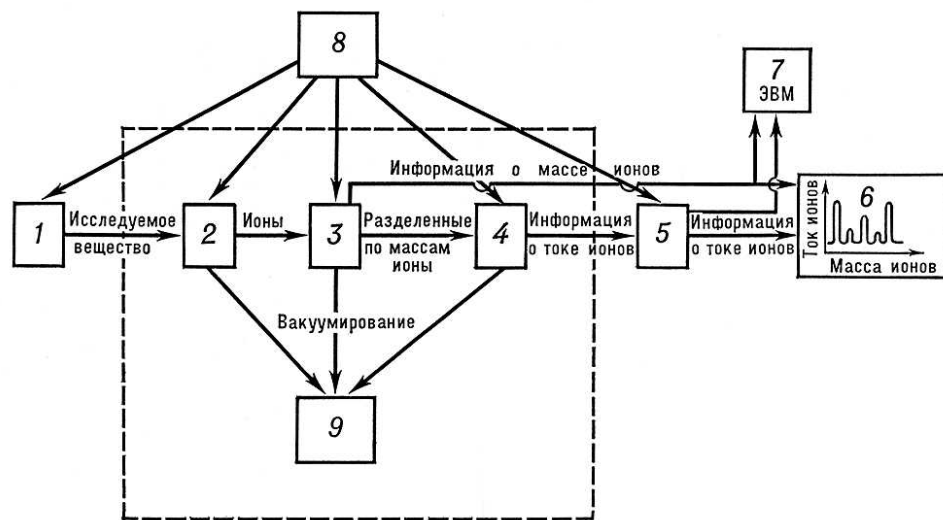


Рис. 1. Скелетная схема масс-спектрометра: 1 — система подготовки и введения исследуемого вещества; 2 — ионный источник; 3 — масс-анализатор; 4 — приемник ионов; 5 — усилитель; 6 — регистрирующее устройство; 7 — компьютер; 8 — система электрического питания; 9 — откачные устройства. Пунктиром обведена вакуумируемая часть прибора.

Масс-спектрометр (**Рис. 1**) обычно содержит устройство для подготовки исследуемого вещества 1; ионный источник 2, где это вещество частично ионизуется и происходит формирование ионного пучка; масс-анализатор 3, в котором происходит разделение ионов по массам, точнее, обычно по величине отношения массы m иона к его заряду e ; приёмник ионов 4, где ионный ток преобразуется в электрический сигнал, который затем усиливается и регистрируется. В регистрирующее устройство 6, помимо информации о количестве ионов (ионный ток), из анализатора поступает также информация о массе ионов. М.-с. содержит также системы электрического питания и устройства, создающие и поддерживающие высокий вакуум в ионном источнике и анализаторе.

При любом способе регистрации ионов масс-спектр в конечном счёте представляет собой зависимость величины ионного тока I от m . Например, в масс-спектре свинца (**Рис. 2**) каждый из пиков ионного тока соответствует однозарядным ионам изотопов свинца. Высота каждого пика пропорциональна содержанию данного изотопа в свинце. Отношение массы иона к ширине δ_m пика (в единицах массы) $R = \frac{m}{\delta m}$ называется

разрешающей силой или разрешающей способностью масс-спектрометра.

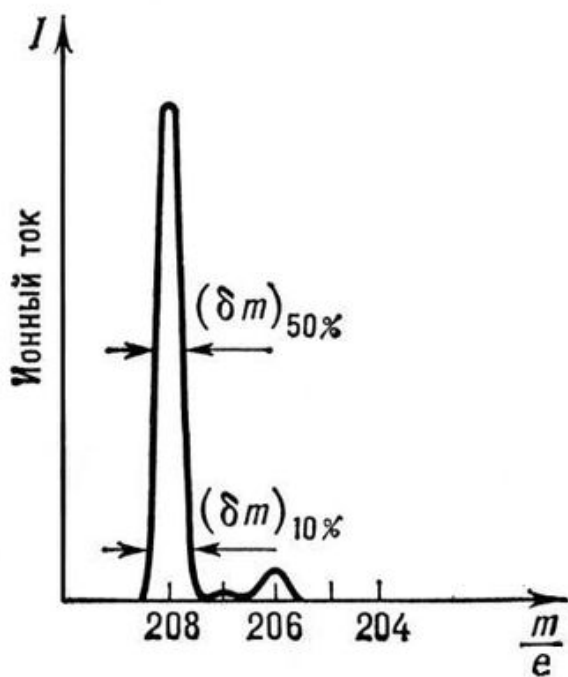


Рис. 2. Масс-спектр ториевого свинца ($\delta m_{50\%}$ — ширина пика на полувысоте; $\delta m_{10\%}$ — ширина пика на уровне $1/10$ от максимальной интенсивности).

Поскольку ширина пика на разных уровнях относительной интенсивности ионного тока различна, величина R на разных уровнях также различна. Так, например, в спектре **Рис. 2** в области пика изотопа ^{208}Pb на уровне 10 % относительно вершины пика $R = 250$, а на уровне 50 % (полувысота) $R = 380$. Масс-спектрометр с R до 10^2 имеет низкую разрешающую силу, с $R \sim 10^2 - 10^3$ — среднюю, с $R \sim 10^3 - 10^4$ — высокую, с $R > 10^4 - 10^5$ — очень высокую.

Если исследуемое вещество вводится в ионный источник в виде газа, то чувствительностью масс-спектрометра называют отношение тока, создаваемого ионами данной массы заданного вещества, к парциальному давлению этого вещества в ионном источнике. Эта величина лежит в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-3} а/мм рт. ст. Относительной чувствительностью называется

минимальное содержание вещества, которое ещё может быть обнаружено с помощью масс-спектрометра в смеси веществ. Она лежит в диапазоне от 10^{-3} до 10^{-7} %. За абсолютную чувствительность иногда принимают минимальное количество вещества в г, которое необходимо ввести в масс-спектрометр для обнаружения этого вещества.

В основе классификации масс-спектрометров лежит принцип устройства масс-анализатора. Различают статические и динамические масс-спектрометры. В статических масс-анализаторах для разделения ионов используются электрические и магнитные поля, постоянные или практически не изменяющиеся за время пролёта иона через прибор. Разделение ионов является в этом случае пространственным: ионы с разными значениями m/e движутся в анализаторе по разным траекториям. В масс-спектрографах пучки ионов с разными величинами m/e фокусируются в разных местах фотопластинки, образуя после проявления следы в виде полосок (выходное отверстие ионного источника обычно делается в форме прямоугольной щели). В статических масс-спектрометрах пучок ионов с заданным m/e фокусируется на щель приёмника ионов. Масс-спектр образуется (развёртывается) при изменении магнитного или электрического поля, в результате чего в приёмную щель последовательно попадают пучки ионов с разными величинами m/e . При непрерывной записи ионного тока получается график с ионными пиками (Рис. 2).

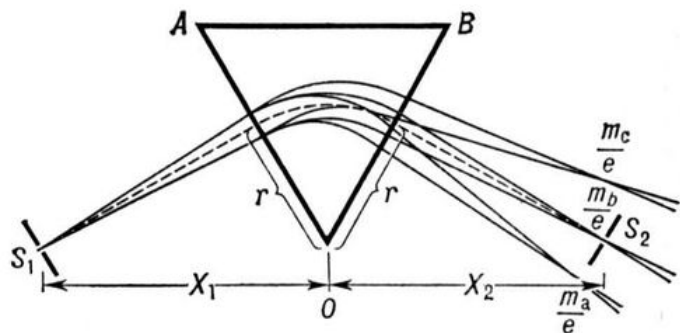


Рис. 3. Схема статического магнитного анализатора с однородным магнитным полем; S_1 и S_2 — щели источника и приёмника ионов; OAB — область однородного магнитного поля H , перпендикулярного плоскости рисунка, тонкие сплошные линии — границы пучков ионов с разными m/e ; r — радиус центральной траектории ионов.

На Рис. 3 приведена схема распространённого статического масс-анализатора с однородным магнитным полем. Ионы, образованные в ионном источнике, выходят из щели шириной S_1 в виде расходящегося пучка, который в магнитном поле разделяется на пучки ионов с разными m/e . Развёртка масс-спектра производится изменением H или V . Первое предпочтительнее, т. к. в этом случае по ходу развёртки не изменяются условия «вытягивания» ионов из ионного источника. Разрешающая способность такого масс-спектрометра:

$$R = \frac{r}{\sigma_1 + S_1} \quad (4)$$

где σ_1 — ширина пучка в месте, где он попадает в щель приёмника S_2 .

В действительности $\sigma_1 > S_1$, что уменьшает разрешающую способность масс-спектрометра. В некоторых масс-спектрометрах применяют неоднородные магнитные поля, а также призмную оптику. Для уменьшения рассеяния ионов стремятся к созданию в анализаторе высокого вакуума ($\leq 10^{-8}$ мм рт. ст. в приборах со средней и высокой величиной R). Для ослабления влияния разброса по энергиям применяют масс-спектрометры с двойной фокусировкой, которые фокусируют на щель S_2 ионы с одинаковыми m/e , вылетающие не только по разным направлениям, но и с разными энергиями. Для этого ионный пучок пропускают не только через магнитное, но и через отклоняющее электрическое поле специальные формы (Рис. 4).

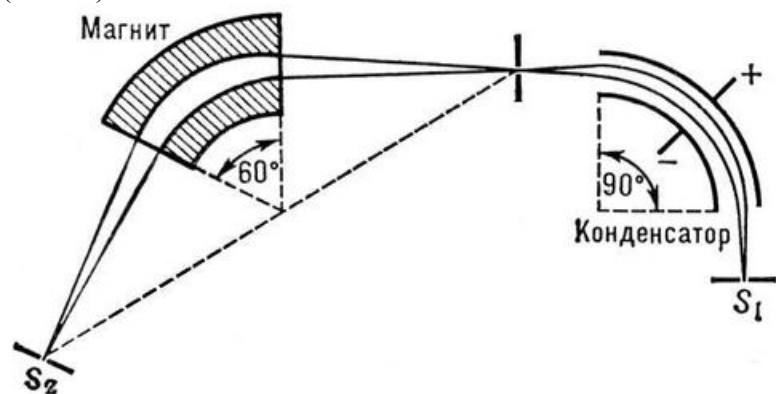


Рис. 4. Пример масс-анализатора с двойной фокусировкой. Пучок ускоренных ионов, вышедших из щели S_1 источника ионов, последовательно проходит через электрическое поле цилиндрического конденсатора, который отклоняет ионы на 90° , затем через магнитное поле, отклоняющее ионы ещё на 60° , и фокусируется в щель S_2 приёмника коллектора ионов.

В динамических масс-анализаторах для разделения ионов с разными m/e используют разные времена пролёта ионами определённого расстояния. Существуют динамические анализаторы, в которых используется сочетание электрического и магнитного полей, и чисто электрические анализаторы. Для динамических масс-анализаторов общим является воздействие на ионные пучки импульсных или радиочастотных электрических полей с периодом, меньшим или равным времени пролёта ионов через анализатор. Предложено более 10 типов динамических масс-анализаторов, в том числе время-пролётный, радиочастотный, квадрупольный, фарвитрон, омегатрон, магнито-резонансный, циклотронно-резонансный. Первые четыре анализатора являются чисто электрическими, в последних трёх используется сочетание постоянного магнитного и радиочастотного электрических полей.

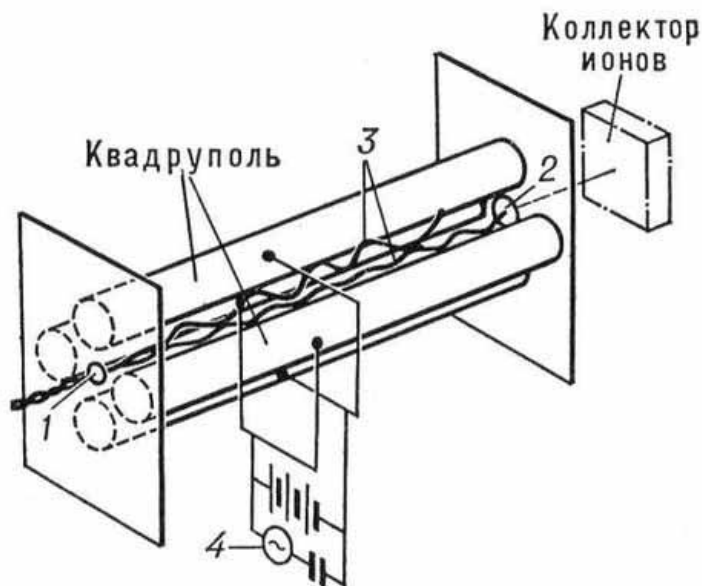


Рис. 5. Квадрупольный масс-анализатор: 1 и 2 — входное и выходное отверстия анализатора; 3 — траектории ионов; 4 — генератор высокочастотного напряжения.

В квадрупольном масс-спектрометре (Рис. 5) разделение ионов осуществляется в поперечном электрическом поле с гиперболическим распределением потенциала. Поле создается квадрупольным конденсатором (квадрупольем), состоящим из четырех стержней круглого или квадратного поперечного сечения, расположенных симметрично относительно центра, оси и параллельно ей. Противоположные стержни соединены попарно, и между парами приложены постоянная и переменная высокочастотные разности потенциалов. Пучок ионов вводится в анализатор вдоль оси квадруполя через

отверстие 1. При фиксированных значениях частоты ω и амплитуды переменного напряжения U_0 только у ионов с определенным значением m/e амплитуда колебаний в направлении, поперечном оси анализатора, не превышает расстояния между стержнями. Такие ионы за счет начальной скорости проходят через анализатор и, выходя из него через выходное отверстие 2, регистрируются, попадая на коллектор ионов. Сквозь квадруполь проходят ионы, масса которых удовлетворяет условию:

$$m = a \frac{aU_0}{\omega^2}, \quad (5)$$

где a — постоянная прибора. Амплитуда колебаний ионов др. масс нарастает по мере их движения в анализаторе так, что эти ионы достигают стержней и нейтрализуются. Перестройка на регистрацию ионов других масс осуществляется изменением амплитуды U_0 или частоты ω переменной составляющей напряжения.

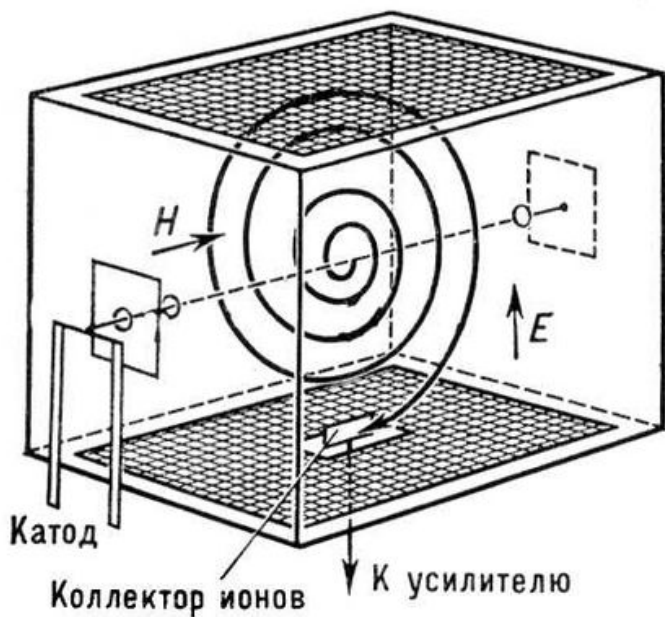


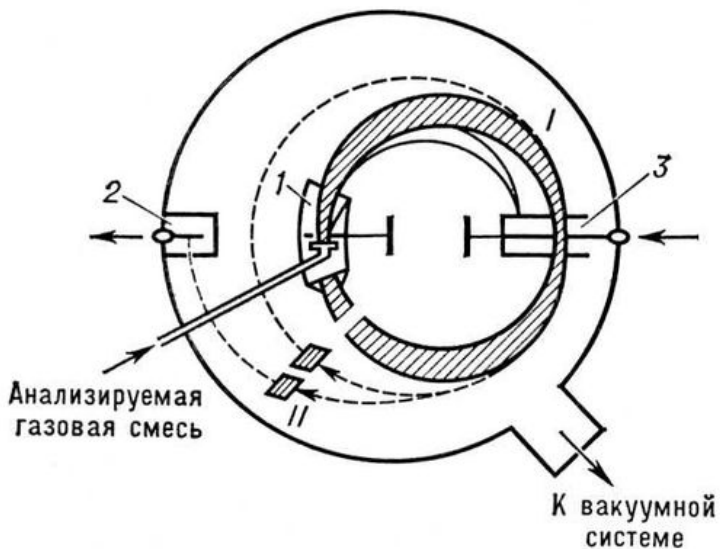
Рис. 6. Анализатор омегатрона.

В динамических масс-спектрометрах с поперечным магнитным полем разделение ионов по массам основано на совпадении циклотронной частоты вращения иона по круговым траекториям в поперечном магнитном поле с частотой переменного напряжения, приложенного к электродам анализатора. Так, в омегатроне (Рис. 6) под действием приложенных высокочастотного электрического поля E и постоянного магнитного поля H ионы движутся по дугам окружности. Ионы, циклотронная частота которых совпадает с частотой ω поля E , движутся по спирали и достигают коллектора. Масса этих ионов удовлетворяет соотношению:

$$m = a \frac{H}{\omega} \quad (6)$$

где a — постоянная прибора.

В магнито-резонансном масс-спектрометре (Рис. 7) используется постоянство времени пролёта ионами данной массы круговой траектории. Из ионного источника 1 близкие по массе ионы (область траекторий которых I заштрихована), двигаясь в однородном магнитном поле H , попадают в модулятор 3, где формируется тонкий пакет ионов, которые за счет полученного в модуляторе ускорения начинают двигаться по орбите II . Дальнейшее разделение по массам осуществляется путем ускорения «резонансных» ионов, циклотронная частота которых кратна частоте поля



модулятора. Такие ионы после нескольких оборотов вновь ускоряются модулятором и попадают на коллектор ионов 2.

Рис. 7. Схема магнито-резонансного масс-анализатора; магнитное поле H перпендикулярно плоскости рисунка.

Для масс-спектрометров с очень высокой разрешающей способностью, а также для лабораторных приборов широкого назначения, от которых требуются одновременно высокая разрешающая способность, высокая чувствительность, широкий диапазон измеряемых масс и воспроизводимость результатов измерений, наилучшие результаты достигаются с помощью статических масс-спектрометров. С другой стороны, в отдельных случаях наиболее удобны динамические масс-спектрометры. Например, время-пролётные спектрометры удобны для регистрации процессов длительностью от 10^{-2} до 10^{-5} сек; радиочастотные масс-спектрометры благодаря малым величинам веса, габаритов и потребляемой мощности перспективны в космических исследованиях; квадрупольные масс-спектрометры благодаря малым размерам анализатора, большому диапазону измеряемых масс и высокой чувствительности применяются при работе с молекулярными пучками.

Магнито-резонансные масс-спектрометры вследствие высоких значений R на низких уровнях интенсивности используются в геохимии изотопов гелия для измерения очень больших изотопных отношений.

Ионные источники классифицируются по способам ионизации, в качестве которых используются: ионизация электронным ударом; фотоионизация; ионизация в сильном электрическом поле; ионизация ионным ударом (ионно-ионная эмиссия); электрическая искра в вакууме; ионизация под действием лазерного луча.

В качестве примера на **Рис.8** показаны два отечественных масс-спектрометра.

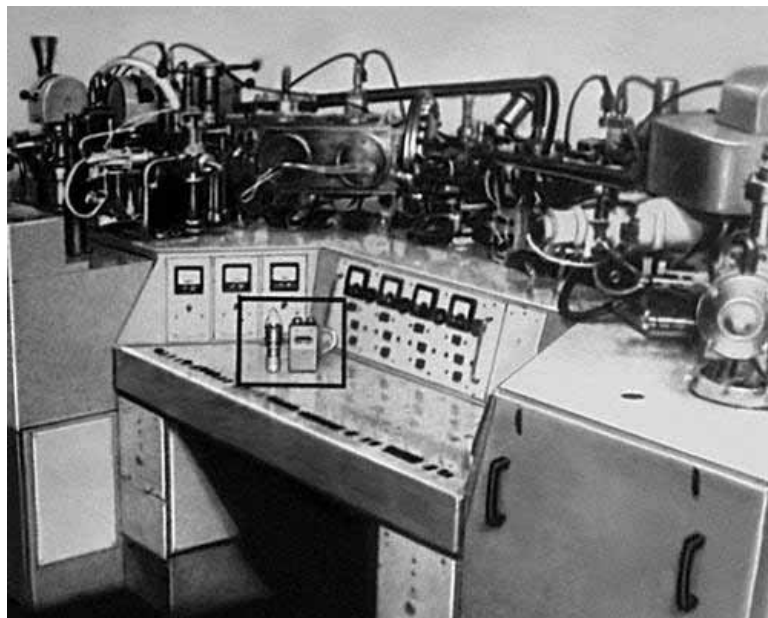


Рис. 8. На столе большого масс-спектрометра с двойной фокусировкой для структурно-химического анализа МС-3301 с разрешающей силой $R \sim 5 \cdot 10^4$ лежит миниатюрный масс-спектрометр МХ-6407М (обведён квадратом), применявшийся для исследований ионосферы на искусственных спутниках Земли.

3.3 Активационный анализ

Активационный анализ, метод определения качественного и количественного состава вещества, основанный на активации атомных ядер и измерении их радиоактивного излучения.

Впервые применен венгерскими химиками Д. Хевеши и Г. Леви в 1936. При проведении активационного анализа исследуемый материал в течение некоторого времени облучают (активируют) ядерными частицами (нейтроны, протоны, дейтроны, α -частицы и т. д.) или жёсткими γ -лучами, а затем с помощью специальной аппаратуры определяют вид и активность каждого из образующихся радиоактивных изотопов. Каждый радиоактивный изотоп обладает своими, свойственными только ему одному, характеристиками: периодом полураспада $T_{1/2}$ и энергией излучения $E_{изл}$, которые никогда не совпадают с аналогичными характеристиками др. изотопов; эти характеристики собраны в таблицы. Поэтому, если определить вид излучения и измерить $E_{изл}$ и (или) $T_{1/2}$ изотопов, присутствующих в активированном образце, то по таблицам можно провести их идентификацию (т. е. установить порядковый номер и массовое число). Ядерные реакции, которые при выбранном способе активирования приводят к образованию тех или иных радиоактивных изотопов, обычно хорошо известны, и с их помощью легко найти, из каких исходных изотопов образовались обнаруженные в активированном образце радиоактивные изотопы, т. е. определить исходный состав исследуемого материала.

Для проведения количественного активационного анализа используют то обстоятельство, что активность радиоактивного изотопа после облучения образца пропорциональна числу ядер исходного изотопа, участвовавшего в ядерной реакции. Количественный активационный анализ может быть выполнен абсолютным или относительным способом. В первом случае измеряют абсолютную активность изотопа и, зная факторы, от которых зависит её значение, — время облучения, число активирующих частиц, проходящих через образец в единицу времени, эффективное сечение ядерной реакции (оно характеризует вероятность протекания ядерной реакции), изотопный состав химического элемента, $T_{1/2}$ образующегося радиоактивного элемента и время, прошедшее после прекращения облучения до момента измерения

активности, — рассчитывают исходное содержание анализируемого элемента. Точность абсолютного метода невелика (20—50%), а выполнение его связано с рядом трудностей, поэтому он не получил широкого распространения. Во втором случае вместе с исследуемым образцом в строго идентичных условиях облучают специально приготовленный эталон или серию эталонов, содержание определяемого элемента в которых точно известно. Далее сравнивают активность образца с активностями эталонов и, учитывая, что количество радиоактивных атомов, образующихся при облучении, пропорционально содержанию исследуемого элемента, находят требуемое значение (при использовании серии эталонов определение обычно ведут по калибровочной кривой зависимости активности от содержания анализируемого элемента). Если таким путём необходимо определить в образце содержание нескольких элементов, то сравнивают активность каждого из активированных в образце изотопов с активностями соответствующих эталонов.

Для определения качественного и количественного состава с помощью активационного анализа можно применять инструментальный или радиохимический метод. Инструментальный активационный анализ заключается в исследовании излучения образовавшихся радиоактивных изотопов с помощью радиотехнической аппаратуры, обычно с использованием сцинтилляционных датчиков. Он проводится без разрушения образца, отличается экспрессностью, малой трудоёмкостью и экономичностью, но чувствительность его часто ниже, чем радиохимического метода. Радиохимический активационный анализ состоит в химическом разделении активированных элементов и определении активности каждого из них. Он пригоден для одновременного определения большого числа различных элементов, но требует больших затрат времени на выполнение химических операций.

Из-за того, что ядра многих изотопов легче всего активируются нейтронами, источники которых достаточно разнообразны и доступны, а активационный анализ на нейтронах обладает высокой чувствительностью, нейтронный активационный анализ получил наибольшее распространение по сравнению с активационным анализом на других ядерных частицах или γ -лучах. Различия эффективных сечений отдельных изотопов в ядерных реакциях с нейтронами достигают сотен тысяч раз и более, поэтому нейтронный активационный анализ обладает высокой специфичностью. С помощью нейтронного активационного анализа определяют следовые количества примеси в материалах, используемых в реакторо- и ракетостроении (например, $10^{-4}\%$ гафния в цирконии), в полупроводниковой технике (чувствительность нейтронного активационного анализа на мышьяк, присутствие которого в германиевых транзисторах должно быть строго ограничено, достигает 10^{-10} — 10^{-11} г) и т. д. Нейтронный активационный анализ пригоден для определения таких редких элементов, как золото при содержании до 10^{-9} — $10^{-10}\%$ и платина (до 10^{-5} — $10^{-6}\%$).

Пример: определение с помощью нейтронного активационного анализа процентного содержания марганца в алюминиевом сплаве. Природный марганец состоит только из одного изотопа ^{56}Mn , а алюминий — только из изотопа ^{27}Al . При облучении нейтронами эти изотопы дают соответственно β -активные ^{57}Mn с $T_{1/2} = 2,58$ ч. и ^{28}Al с $T_{1/2} = 2,3$ мин. Из-за малости $T_{1/2}$ ^{28}Al практически нацело распадается через 15—20 мин после прекращения облучения, и активность сплава будет определяться присутствием в нём ^{57}Mn . Если одновременно с анализируемым образцом провести в строго аналогичных условиях активирование ряда эталонов, процентное содержание марганца в которых известно, а затем измерить активность эталонов и исследуемого сплава, которую они будут иметь через определённый промежуток времени после облучения, то, построив кривую зависимости активности от процентного содержания марганца в сплавах, легко по активности анализируемого сплава найти требуемую величину. Чувствительность определения будет тем выше, чем больше используемый нейтронный поток и эффективность измерения активности на аппаратуре.

Распространение получил и активационный анализ, основанный на ядерных реакциях, протекающих под действием γ -излучения. Так, измеряя поток нейтронов, испускаемых анализируемым образцом после облучения его γ -лучами, удаётся определить присутствие $10^{-4}\%$ бериллия в пробе массой 100 г. Определение лёгких элементов, изотопы которых плохо активируются нейтронами (углерод, азот, кислород), может быть проведено путём измерения излучения изотопов, образующихся в результате облучения жёсткими γ -лучами ядер соответственно ^{12}C , ^{14}N и ^{16}O . Активационный анализ на заряженных ядерных частицах (протоны, дейтроны, α -частицы и др.) также даёт в ряде случаев удовлетворительные результаты. Например, с помощью ускоренных протонов удаётся определить до $10^{-7}\%$ бора в кремнии, $10^{-5}\%$ ниобия в тантале и т. д. Однако из-за отсутствия удобных источников излучений и ряда др. факторов этот метод активационного анализа пока не получил такого широкого распространения, как нейтронный активационный анализ.

Большое преимущество любого вида активационного анализа — отсутствие опасности загрязнения анализируемого вещества примесями, содержащимися в химических реактивах. Возможность анализа образцов без разрушения позволяет использовать активационный анализ для контроля чистоты готовых изделий, в криминалистике, археологии и т. д. Недостатки активационного анализа связаны главным образом с тем, что не все элементы хорошо активируются, и с необходимостью использовать дорогостоящее оборудование и соблюдать специальные меры предосторожности.

4. СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ

Прежде, чем переходить к радиоактивным, коротко остановимся на свойствах стабильных изотопов.

Основная заслуга в их открытии принадлежит английскому физiku **Ф.Астону**. В 1919 он установил, что инертный газ неон (атомный вес – 20,2) является смесью двух изотопов с атомными весами 20 и 22. Ученый проводил исследования на протяжении полутора десятилетий и обнаружил 210 стабильных изотопов большинства элементов. Немалый вклад принадлежит американскому ученому А.Демпстеру – 37 изотопов. В работах принимали участие и другие исследователи, но большинство ограничивалось констатацией одного-двух новых видов атомов. Важным событием стало открытие в 1929 изотопов кислорода с A , равным 17 и 18, У.Джиоком и Г.Джонстоном (США). Наличие у кислорода трех изотопов повлияло на выбор шкалы атомных весов. В 1932 Г.Юри, Ф.Брикведде и Г.Мэрфи (США) обнаружили тяжелый изотоп водорода – дейтерий с $A = 2$. Последним по времени обнаружения (1949) оказался ванадий-50.

Сведения о стабильных изотопах приведены в **Табл. 3**.

Замечание. Некоторые из «стабильных» изотопов (калий-40, ванадий-50, рубидий-87, индий-115, сурьма-123, лантан-138, церий-142, неодим-144, самарий-147, лютеций-176, рений-187, платина-190 и свинец-204) на самом деле стабильны - у них обнаружена β -радиоактивность или α -радиоактивность (Ce, Nd, Sm, Pt) с очень большими периодами полураспада ($> 10^{15}$ лет). Обычно их относят к стабильным. В таблицу включены также радиоактивные изотопы тория и урана, содержащиеся на Земле в достаточно больших количествах.

Таблица содержит 282 стабильных изотопа, количество которых для различных элементов варьируется в широких пределах. Один-единственный вид свойственен 21 элементу с нечетным Z (исключение – бериллий с $Z = 4$). По два изотопа имеют 20 элементов также с нечетными Z (кроме гелия с $Z = 2$ и углерода с $Z = 6$). Шесть элементов – кислород, неон, магний, кремний, аргон и калий – представлены тремя изотопами, у всех остальных элементов с четными Z насчитывается от 4 до 10 изотопов. Своеобразными «рекордсменами» оказываются кадмий и теллур (по 8 изотопов), ксенон (9) и олово (10). В таблице отсутствуют элементы с $Z = 43$ (технеций) и $Z = 61$ (прометий). Они не имеют стабильных изотопов и получены искусственно с помощью ядерных реакций. Нет в таблице и изотопов с A , равными 5 и 8.

Большинство изотопов (173) имеют четные A , причем почти все из них содержат в ядрах атомов четные количества Z и N . Изотопов с нечетными A заметно меньше (109). У элементов с четными Z не бывает больше двух изотопов с нечетными A (исключение – Ar с $Z = 18$ и Ce с $Z = 58$, все их изотопы имеют четные A). Совокупность изотопов элемента с определенным значением Z (если их больше одного) называют «плеядой». Распространенность отдельных изотопов в «плеяде» различна. Для «легких» представителей периодической системы ($Z < 32$) при четных Z преобладают изотопы с меньшими значениями A . У последующих элементов, напротив, природа отдает предпочтение изотопам с большими значениями A . Из двух изотопов с нечетными Z более распространенным является тот, у которого A меньше.

В целом же картина такова. У элементов от водорода до никеля ($Z = 28$) наблюдается резко повышенная распространенность какого-то одного изотопа. При больших значениях Z , хотя содержание изотопов в «плеяде» различается (иногда довольно существенно), фактор абсолютного «лидерства» уже не проявляется. Наиболее распространенными в природе элементами являются (% мас. земной коры): кислород (47), кремний (29,5), алюминий (8,05), железо (4,65), кальций (2,96), натрий (2,5), калий (2,5) и магний (1,87). Их суммарное содержание более 99%. Следовательно, на долю остальных приходится менее 1%. Из этой «восьмерки» алюминий и натрий представлены единственным видом атомов (^{27}Al и ^{23}Na); у других – один из изотопов имеет резко преобладающее содержание (^{16}O , ^{28}Si , ^{56}Fe , ^{40}Ca , ^{39}K , ^{24}Mg). Таким образом, перечисленные изотопы являются тем материалом, из которого фактически построена вся «земная твердь». Главные «компоненты» атмосферы – ^{14}N и ^{16}O . Наконец, водное пространство – сочетания того же изотопа кислорода с легким изотопом водорода (^1H). Водород, кислород вместе с углеродом и азотом входят во все растительные и животные организмы, в связи с чем их выделяют в особую группу элементов – органогенов.

Таким образом, всего десять стабильных изотопов в решающей степени обуславливают бесконечное разнообразие неорганической и органической природы.

Почему почти половина элементов, существующих на Земле, представлены лишь одним или двумя видами атомов? Почему содержания отдельных изотопов в «плеядах», как правило, заметно различаются? Почему, наконец, природа отдает предпочтение разнообразиям атомов с четными значениями Z ? Перечень подобных вопросов легко продолжить. Ответы на них с той или иной степенью полноты дает теоретическая ядерная физика. Разумеется, в рамках данной статьи невозможно даже в общих чертах изложить их суть. В связи с этим ограничимся рассмотрением лишь одной, но весьма важной закономерности, во многом определяющей «статистику» стабильных изотопов.

В ядерной физике существует понятие «изобары» – разновидности атомов с одинаковыми A , но различными Z и N . В 1934 немецкий ученый Й.Маттаух сформулировал правило: если два изобара отличаются по величинам Z на 1, то один из них должен быть нестабильным. Например, в паре изобаров

^{40}Ar – ^{40}K последний радиоактивен. Это правило дает возможность внести определенную ясность в некоторые особенности «изотопной статистики».

Почему у элементов с $Z = 43$ и 61 нет стабильных изотопов? В принципе они могли бы иметь один или два устойчивых вида атомов. Однако соседние с технецием и прометием элементы (молибден и рутений, неодим и самарий соответственно) представлены в природе большим числом изотопов в широком диапазоне A . Согласно правилу изобаров, вероятные значения A для $Z = 43$ и 61 оказываются «запрещенными». Когда изотопы технеция и прометия были синтезированы, то выяснилось, что большинство из них характеризуются невысокой продолжительностью жизни.

На заре эволюционного развития Земли распространенность изотопов различных элементов отличалась от современных. Еще присутствовали многие радиоактивные изотопы с относительно большими периодами полураспада. Постепенно они превращались в стабильные изотопы других элементов, благодаря чему изменялось их содержание в «плеядах». Сохранились лишь «первичные» торий-232, уран-238 и уран-235, но и их земные ресурсы за миллиарды лет уменьшились. Если бы они не были столь долгоживущими, то ныне отсутствовали бы и «вторичные» элементы, изотопы которых составляют радиоактивные «семейства». В таком случае естественной верхней границей периодической системы оказался бы висмут с $Z = 83$.

Таким образом, правило изобаров играло своеобразную «сортирующую» роль. Оно «отсеивало» разновидности атомов с небольшой продолжительностью жизни, изменяло первоначальный изотопный состав элементов и в конечном счете способствовало окончательному формированию той картины «мира стабильных изотопов», которая представлена в таблице.

Со времени создания Дж.Дальтоном химической атомистики атомный вес (масса) долго был единственной фундаментальной количественной характеристикой элемента. Определение его для многих элементов требовало тщательных экспериментальных исследований и зависело от выбора определенной «точки отсчета» – шкалы атомных весов (кислородной $O = 16$ или водородной $H = 1$). В 1864 английский химик Дж.Ньюлендс впервые расположил известные в ту пору элементы в порядке увеличения их атомных весов. Эта естественная последовательность существенно способствовала открытию периодического закона и разработке структуры периодической системы.

Однако в трех случаях возрастание атомных весов нарушалось: кобальт был тяжелее никеля, теллур – йода, аргон – калия. Подобные «аномалии», как считали некоторые исследователи, подрывали основы периодического закона. Сам же Д.И.Менделеев не придавал серьезного значения этим «аномалиям», полагая, что рано или поздно они получат объяснение. Так и случилось в действительности. Однако если «аномалий» было бы не три, а больше, то сама констатация явления периодического изменения свойств элементов оказалась бы не столь очевидной. Но дело в том, что природа ограничила их число.

Атомную массу элемента можно рассчитать по формуле:

$$A_f = 1/100(aA_1 + bA_2 + cA_3...), \quad (7)$$

где a, b, c – содержания (в %) в «плеяде» изотопов с массовыми числами $A_1, A_2, A_3...$ соответственно. Как видно из таблицы, у аргона резко преобладает изотоп с $A = 40$, тогда как у калия – более легкий с $A = 39$. Такая же картина наблюдается и для других «аномальных пар» ($A = 59$ – у кобальта и $A = 58$ – у никеля; $A = 130$ – у теллура и $A = 127$ – у йода). По этой причине атомные массы предшествующих элементов в парах оказываются большими, чем последующих.

В 1911–1914 гг. была разработана ядерно-электронная модель атома Э.Резерфорда – Н.Бора и доказано А.Ван ден Бруком и Г.Мозли, что порядковый номер элемента в периодической системе численно равен заряду ядра его атома. В результате стало очевидным: ряд химических элементов, выстроенных в порядке возрастания их атомных весов, почти идеально (за исключением «аномалий») совпал с последовательностью элементов, отвечающей монотонному увеличению Z . Причина этого удивительного совпадения заключается в «фиксированности» изотопного состава существующих на Земле элементов. Мы уже отмечали, что в начале ее эволюции этот состав был иным. Однако он не мог резко отличаться от современного. Следовательно, изначальная распространенность стабильных изотопов была результатом процессов, связанных с фундаментальными событиями, относящимися к сфере астрофизических представлений. Говоря точнее, с проблемой происхождения элементов.

Еще в 1920-х высказывались идеи, что образование элементов происходит в атмосфере звезд, в условиях очень высоких температур и давлений. Позднее стали разрабатываться общие теории происхождения элементов. Одна из них, предложенная в 1948 г. Р.Альфером, Г.Бёте и Г.Гамовым, предполагала, что синтез элементов произошел в результате «взрыва» нейтронной звезды. Освободившиеся нейтроны распадались на протоны и электроны. Протоны и электроны группировались в более сложные системы – атомы различных элементов. Согласно авторам теории, путем последовательного захвата нейтронов и β^- -распадов образующихся атомов возникало огромное количество радиоактивных и стабильных изотопов, в том числе и тех, которые ныне существуют на Земле. Причем весь процесс синтеза осуществился за 15 мин (!). Однако

Se	34	74 (0,87); 76 (9,02); 77 (7,58); 78 (23,52); 80 (49,82) ; 82 (9,19)
Br	35	79 (50,52) ; 81 (49,48)
Kr	36	78 (0,354); 80 (2,27); 82 (11,56); 83 (11,55); 84 (56,90) ; 86 (17,37)
Rb	37	85 (72,15) ; 87 (27,85)
Sr	38	84 (0,56); 86 (9,86); 87 (7,02); 88 (82,56)
Y	39	89 (100)
Zr	40	90 (51,46) ; 91 (11,23); 92 (17,11); 94 (17,40); 96 (2,8)
Nb	41	93 (100)
Mo	42	92 (15,86); 94 (9,12); 95 (15,70); 96 (16,50); 97 (9,45); 98 (23,75) ; 100 (9,62)
Ru	44	96 (5,68); 98 (2,22); 99 (12,81); 100 (12,70); 101 (16,98); 102 (31,34) ; 104 (18,27)
Rh	45	103 (100)
Pd	46	102 (0,8); 104 (9,3); 105 (22,6); 106 (27,2); 108 (26,8) ; 110 (13,5)
Ag	47	107 (51,35) ; 109 (48,65)
Cd	48	106 (1,215); 108 (0,875); 110 (12,39); 111 (12,75); 112 (24,07); 113 (12,26); 114 (28,86) ; 116 (7,58)
In	49	113 (4,23); 115 (95,77)

Lu	71	175 (97,4) ; 176 (2,6)
Hf	72	174 (0,2); 176 (5,23); 177 (18,55); 178 (27,23); 179 (13,73); 180 (35,07)
Ta	73	181 (100)
W	74	180 (0,135); 182 (26,4); 183 (14,4); 184 (30,06) ; 186 (28,4)
Re	75	185 (37,07); 187 (62,93)
Os	76	184 (0,018); 186 (1,59); 187 (1,64); 188 (13,3); 189 (16,1); 190 (26,4); 192 (41,0)
Ir	77	191 (38,5); 193 (61,5)
Pt	78	190 (0,012); 192 (0,78); 194 (32,8); 195 (33,7) ; 196 (25,4); 198 (7,23)
Au	79	197 (100)
Hg	80	196 (0,146); 198 (10,02); 199 (16,84); 200 (23,13); 201 (13,22); 202 (29,80) ; 204 (6,85)
Tl	81	203 (29,50); 205 (70,50)
Pb	82	204 (1,48); 206 (23,6); 207 (22,6); 208 (52,3)
Bi	83	209 (100)
Th	90	232 (100)
U	92	234 (0,006); 235 (0,712); 238 (99,28)

Примечание. Полужирным выделены элементы, у которых отсутствуют изотопы, а также наиболее распространенный изотоп в «шпелде».

5. ТАБЛИЦА ИЗОТОПОВ

В **Табл. 4**. Приведен отрывок (от нейтрона до кальция) таблицы изотопов. В ней цветом выделены стабильные нуклиды и радиоактивные, подвергающиеся различным типам распада. Отчётливо видна «долина стабильности».

стабильный	бета ⁺ +эл.з. >95%	бета ⁻ >95%	альфа >95%	смешанный	прочие
------------	-------------------------------	------------------------	------------	-----------	--------

В Табл. 5 в несколько другой форме представлена аналогичная информация.

Количество протонов (атомный номер) увеличивается слева направо, а нейтронов – сверху вниз, т.е. вертикальные столбцы включают все изотопы химического элемента, а горизонтальные строки – его изотопы. Период полураспада нуклида показан цветом его ячейки (см. расшифровку цветов справа на примере гадолиния). Цветные рамки показывают время жизни наиболее стабильных ядерных изомеров. Здесь также хорошо просматривается долина стабильности.

Табл. 4. Таблица известных (2000 г.) изотопов химических элементов и типы их распада (фрагмент)

[illegible]

Период полураспада (пр.: Gd)	
¹⁴⁵ Gd	Нестабильный (менее суток)
¹⁴⁶ Gd	1-10 дней
¹⁴⁹ Gd	10-100 дней
¹⁵³ Gd	100 дней - 10 лет
¹⁴⁸ Gd	10-10 000 лет
¹⁵⁰ Gd	>10 000 лет
¹⁵² Gd	Природный радиоактивный
¹⁵⁸ Gd	Стабильный

Табл. 5. Таблица нуклидов

1 →	1	2																																							
2 ↓	H	He	3	4																																					
0	¹ H	² He	Li	Be	5	6																																			
1	² D	³ He	⁴ Li	⁵ Be	B	C	7																																		
2	³ T	⁴ He	⁵ Li	⁶ Be	⁷ B	⁸ C	N	8																																	
3	⁴ H	⁵ He	⁶ Li	⁷ Be	⁸ B	⁹ C	¹⁰ N	O	9	10																															
4	⁵ H	⁶ He	⁷ Li	⁸ Be	⁹ B	¹⁰ C	¹¹ N	¹² O	F	Ne																															
5	⁶ H	⁷ He	⁸ Li	⁹ Be	¹⁰ B	¹¹ C	¹² N	¹³ O	¹⁴ F	¹⁵ Ne	11																														
6	⁷ H	⁸ He	⁹ Li	¹⁰ Be	¹¹ B	¹² C	¹³ N	¹⁴ O	¹⁵ F	¹⁶ Ne	Na	12	13	14																											
	7	⁹ He	¹⁰ Li	¹¹ Be	¹² B	¹³ C	¹⁴ N	¹⁵ O	¹⁶ F	¹⁷ Ne	¹⁸ Na	Mg	Al	Si	15																										
	8	¹⁰ He	¹¹ Li	¹² Be	¹³ B	¹⁴ C	¹⁵ N	¹⁶ O	¹⁷ F	¹⁸ Ne	¹⁹ Na	²⁰ Mg	²¹ Al	²² Si	P																										
		9	¹² Li	¹³ Be	¹⁴ B	¹⁵ C	¹⁶ N	¹⁷ O	¹⁸ F	¹⁹ Ne	²⁰ Na	²¹ Mg	²² Al	²³ Si	²⁴ P																										
			10	¹⁴ Be	¹⁵ B	¹⁶ C	¹⁷ N	¹⁸ O	¹⁹ F	²⁰ Ne	²¹ Na	²² Mg	²³ Al	²⁴ Si	²⁵ P	16																									
				11	¹⁶ B	¹⁷ C	¹⁸ N	¹⁹ O	²⁰ F	²¹ Ne	²² Na	²³ Mg	²⁴ Al	²⁵ Si	²⁶ P	S	17																								
				12	¹⁷ B	¹⁸ C	¹⁹ N	²⁰ O	²¹ F	²² Ne	²³ Na	²⁴ Mg	²⁵ Al	²⁶ Si	²⁷ P		Cl	18																							
				13	¹⁸ B	¹⁹ C	²⁰ N	²¹ O	²² F	²³ Ne	²⁴ Na	²⁵ Mg	²⁶ Al	²⁷ Si	²⁸ P	²⁹ S		Ar	19																						
				14	¹⁹ B	²⁰ C	²¹ N	²² O	²³ F	²⁴ Ne	²⁵ Na	²⁶ Mg	²⁷ Al	²⁸ Si	²⁹ P	³⁰ S	³¹ Cl		K	20																					
					15	²¹ C	²² N	²³ O	²⁴ F	²⁵ Ne	²⁶ Na	²⁷ Mg	²⁸ Al	²⁹ Si	³⁰ P	³¹ S	³² Cl	³³ Ar		Ca																					
					16	²² C	²³ N	²⁴ O	²⁵ F	²⁶ Ne	²⁷ Na	²⁸ Mg	²⁹ Al	³⁰ Si	³¹ P	³² S	³³ Cl	³⁴ Ar	³⁵ K		21																				
						17	²⁴ N	²⁵ O	²⁶ F	²⁷ Ne	²⁸ Na	²⁹ Mg	³⁰ Al	³¹ Si	³² P	³³ S	³⁴ Cl	³⁵ Ar	³⁶ K	³⁷ Ca	Sc	22																			
							18	²⁶ O	²⁷ F	²⁸ Ne	²⁹ Na	³⁰ Mg	³¹ Al	³² Si	³³ P	³⁴ S	³⁵ Cl	³⁶ Ar	³⁷ K	³⁸ Ca		Ti	23																		
								19	²⁸ F	²⁹ Ne	³⁰ Na	³¹ Mg	³² Al	³³ Si	³⁴ P	³⁵ S	³⁶ Cl	³⁷ Ar	³⁸ K	³⁹ Ca	⁴⁰ Sc	⁴¹ Ti	V	24																	
								20	²⁹ F	³⁰ Ne	³¹ Na	³² Mg	³³ Al	³⁴ Si	³⁵ P	³⁶ S	³⁷ Cl	³⁸ Ar	³⁹ K	⁴⁰ Ca	⁴¹ Sc	⁴² Ti		Cr	25																
									21	³¹ Ne	³² Na	³³ Mg	³⁴ Al	³⁵ Si	³⁶ P	³⁷ S	³⁸ Cl	³⁹ Ar	⁴⁰ K	⁴¹ Ca	⁴² Sc	⁴³ Ti	⁴⁴ V	⁴⁵ Cr	Mn	26															
										22	³² Ne	³³ Na	³⁴ Mg	³⁵ Al	³⁶ Si	³⁷ P	³⁸ S	³⁹ Cl	⁴⁰ Ar	⁴¹ K	⁴² Ca	⁴³ Sc	⁴⁴ Ti	⁴⁵ V	⁴⁶ Cr		Fe	27													
											23	³⁴ Na	³⁵ Mg	³⁶ Al	³⁷ Si	³⁸ P	³⁹ S	⁴⁰ Cl	⁴¹ Ar	⁴² K	⁴³ Ca	⁴⁴ Sc	⁴⁵ Ti	⁴⁶ V	⁴⁷ Cr	⁴⁸ Mn	⁴⁹ Fe	Co	28												
												24	³⁵ Na	³⁶ Mg	³⁷ Al	³⁸ Si	³⁹ P	⁴⁰ S	⁴¹ Cl	⁴² Ar	⁴³ K	⁴⁴ Ca	⁴⁵ Sc	⁴⁶ Ti	⁴⁷ V	⁴⁸ Cr	⁴⁹ Mn	⁵⁰ Fe	⁵¹ Co	Ni	29										
													25	³⁷ Mg	³⁸ Al	³⁹ Si	⁴⁰ P	⁴¹ S	⁴² Cl	⁴³ Ar	⁴⁴ K	⁴⁵ Ca	⁴⁶ Sc	⁴⁷ Ti	⁴⁸ V	⁴⁹ Cr	⁵⁰ Mn	⁵¹ Fe	⁵² Co	⁵³ Ni	Cu	30									
														26	³⁸ Mg	³⁹ Al	⁴⁰ Si	⁴¹ P	⁴² S	⁴³ Cl	⁴⁴ Ar	⁴⁵ K	⁴⁶ Ca	⁴⁷ Sc	⁴⁸ Ti	⁴⁹ V	⁵⁰ Cr	⁵¹ Mn	⁵² Fe	⁵³ Co	⁵⁴ Ni	⁵⁵ Cu	Zn								
															27	⁴⁰ Al	⁴¹ Si	⁴² P	⁴³ S	⁴⁴ Cl	⁴⁵ Ar	⁴⁶ K	⁴⁷ Ca	⁴⁸ Sc	⁴⁹ Ti	⁵⁰ V	⁵¹ Cr	⁵² Mn	⁵³ Fe	⁵⁴ Co	⁵⁵ Ni	⁵⁶ Cu	⁵⁷ Zn								
																28	⁴¹ Al	⁴² Si	⁴³ P	⁴⁴ S	⁴⁵ Cl	⁴⁶ Ar	⁴⁷ K	⁴⁸ Ca	⁴⁹ Sc	⁵⁰ Ti	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵³ Mn	⁵⁴ Fe	⁵⁵ Co	⁵⁶ Ni	⁵⁷ Cu	⁵⁸ Zn							
																		29	⁴⁴ P	⁴⁵ S	⁴⁶ Cl	⁴⁷ Ar	⁴⁸ K	⁴⁹ Ca	⁵⁰ Sc	⁵¹ Ti	⁵² V	⁵³ Cr	⁵⁴ Mn	⁵⁵ Fe	⁵⁶ Co	⁵⁷ Ni	⁵⁸ Cu	⁵⁹ Zn							
																			30	⁴⁵ P				⁴⁹ K	⁵⁰ Ca	⁵¹ Sc	⁵² Ti	⁵³ V	⁵⁴ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁷ Co	⁵⁸ Ni	⁵⁹ Cu	⁶⁰ Zn						
																				31	⁴⁶ P				⁵⁰ K			⁵³ Ti	⁵⁴ V	⁵⁵ Cr	⁵⁶ Mn	⁵⁷ Fe	⁵⁸ Co	⁵⁹ Ni	⁶⁰ Cu	⁶¹ Zn					
																									32		⁵⁵ V	⁵⁶ Cr	⁵⁷ Mn	⁵⁸ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶¹ Cu	⁶² Zn							
																										33		⁵⁷ Cr	⁵⁸ Mn	⁵⁹ Fe	⁶⁰ Co	⁶¹ Ni	⁶² Cu	⁶³ Zn							
																											34		⁵⁹ Mn	⁶⁰ Fe	⁶¹ Co	⁶² Ni	⁶³ Cu	⁶⁴ Zn							
																												35		⁶¹ Fe	⁶² Co	⁶³ Ni	⁶⁴ Cu	⁶⁵ Zn							
																												36		⁶² Fe	⁶³ Co	⁶⁴ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn							
																													37		⁶⁴ Co	⁶⁵ Ni	⁶⁶ Cu	⁶⁷ Zn							
																														38		⁶⁶ Ni	⁶⁷ Cu	⁶⁸ Zn							
																															39		⁶⁷ Ni	⁶⁸ Cu	⁶⁹ Zn						
																																40		⁶⁸ Ni	⁶⁹ Cu	⁷⁰ Zn					
																																	41		⁷⁰ Cu	⁷¹ Zn					
																																		42		⁷² Zn					
																																			43		⁷³ Zn				
																																				44		⁷⁴ Zn			
																																				45		⁷⁵ Zn			
																																				46		⁷⁶ Zn			
																																				47		⁷⁷ Zn			
																																					48				

Табл. 6. Периоды полураспада некоторых изотопов.

Изотоп	T	Изотоп	T		
Тритий	12,26 года	Кадмий-109	470 дней	Молибден-99	67 ч
Бериллий-7	53,61 дн	Кадмий-115т	43 дня	Технеций-96т	52 мин
Углерод-14	5568 лет	Кадмий-115	2,3 дня	Технеций-96	4,2 дня
Фтор-18	1,87 ч	Индий-113т	112 мин	Технеций-97т	91 день
Натрий-22	2,6 года	Индий-114т	49 дней	Технеций-97	10(4) лет
Натрий-24	14,9 ч	Индий-115т	4,5 ч	Технеций-99т	6,04 ч
Магний-28	21,3 ч	Олово-113+индий-113т	130 дней	Технеций 99	$2612 \cdot 10^5$ лет
Кремний-31	2,62 ч	Олово-115	9,4 дня	Рутений-97	2,44 дня
Фосфор-32	14,5 дня	Сурьма-122	2,75 дня	Рутений-103	39,8 дня
Сера-35	87,1 дня	Сурьма-124	60,1 дня	Рутений-105	4,4 ч
Хлор-36	$3,03 \cdot 10^5$ лет	Сурьма-125	2 года	Рутений-106	1 год
Хлор-38	37,7 мин	Теллур-125т	58 дней	Родий-103т	57 мин
Аргон-37	35 дней	Теллур-127т	105 дней	Эрбий-171	7,8 ч
Калий-42	12,5 дня	Теллур-127	9,35 ч	Тулий-170	127 дней
Кальций-45	153 дня	Теллур-129т	33 дня	Тулий-171	680 дней
Кальций-47	4,7 дня	Теллур-129	74 мин	Лютеций-177	6,8 дня
Скандий-46	84,1 дня	Теллур-131т	30 ч	Гафний-181	45 дней
Скандий-47	3,4 дня	Теллур-132	3,2 дня	Тантал-182	111 дней
Скандий-48	1,83 дня	Иод-125	60 дней	Вольфрам-181	145 дней
Ванадий-48	16,2 дня	Иод-126	13,3 дня	Вольфрам-185	74,5 дня
Хром-51	27,8 дня	Иод-129	$1,72 \cdot 10^4$ лет	Вольфрам-187	24 ч
Марганец-52	5,7 дня	Иод-131	8,06 дня	Рений-186	3,8 дня
Марганец-54	291 день	Иод-132	2,3 ч	Рений-188	16,7 ч
Марганец-56	2,6 ч	Иод-133	20,9 ч	Осмий-185	94,3 дня
Железо-55	3 года	Иод-134	54 мин	Осмий-191т	14 ч
Железо-59	45 дней	Иод-135	6,75 ч	Осмий-191	15 дней
Кобальт-56	77,3 дня	Мышьяк-76	26,75 ч	Осмий-193	31,5 ч
Кобальт-57	270 дней	Мышьяк-77	39 ч	Иридий-190	11 дней
Кобальт-58т	9,1 ч	Селен-75	127 дней	Иридий-192	74,4 дня
Кобальт-58	71,3 дня	Бром-82	35,87 ч	Иридий-194	19 ч
Кобальт-60	5,25 года	Рубидий-86	18,66 дня	Платина-191	3 дня
Никель-59	$8 \cdot 10^4$ лет	Стронций-85т	70 мин	Платина-193т	3,5 дня
Никель-63	79,8 года	Стронций-85	65 дней	Платина-193	500 лет
Никель-65	2,56 ч	Стронций-89	51 день	Платина-197т	80 мин
Медь-64	12,8 ч	Стронций-90	28,4 года	Платина-197	18 ч
Цинк-65	245 дней	Стронций-91	9,7 ч	Золото-193	17,44 ч
Цинк-69т	51 мин	Стронций-92	2,6 ч	Золото-196	5,6 дня
Цинк-69	14 ч	Иттрий-90	2,68 дня	Золото-198	2,69 дня
Германий-71	11,3 дня	Иттрий-91т	50,3 мин	Золото-199	3,15 дня
Галлий-72	14 ч	Иттрий-91	57,5 дня	Ртуть-197т	23 ч

Мышьяк-73	76 дней	Иттрий-92	3,4 ч	Ртуть-197	2,7 дня
Мышьяк-74	17,5 дня	Иттрий-93	11 ч	Ртуть-203	45,8 дня
Родий-105	36,5 ч	Цирконий-93	1,1·10 ⁶ лет	Таллий-200	26,1 ч
Палладий-103	17 дней	Цирконий-95	65 дней	Таллий-201	3 дня
Палладий-109	13,6 ч	Цирконий-97	17 ч	Цензий-131	10 дней
Серебро-105	39 дней	Ниобий-93т	10 лет	Ксенон-133	5,27 дня
Серебро-110	270 дней	Ниобий-95	35 дней	Цезий-134т	3,15 ч
Серебро-111	7,6 дня	Ниобий-97	74 мин	Цезий-134	2,07 года

Табл. 7. Физические характеристики некоторых β-радиоактивных ядер.

Элемент	T _{1/2}	E _{βmax} , МэВ	Элемент	T _{1/2}	E _{βmax} , МэВ
¹² B	0.02 сек	13.37	⁵⁶ Cr	5.4 мин	1.5
¹¹ C	20.3 мин	0.97	⁵² Mn	5.7 сут	0.57
¹³ N	9.96 мин	1.2	⁵⁶ Mn	2.6 час	2.85
¹⁸ N	0.63 сек	9.4	⁵³ Fe	8.6 мин	3.0
¹⁷ F	66.6 сек	1.74	⁶² Co	1.5 мин	2.88
²⁴ Ne	3.38 мин	1.99	⁶⁵ Ni	2.55 час	2.13
²¹ Na	23 сек	2.52	⁶⁸ Cu	30 сек	3.5
²⁷ Mg	9.5 мин	1.75	⁷¹ Zn	2.4 мин	2.4
²⁸ Al	2.3 мин	2.88	⁶⁶ Ga	9.4 час	4.15
³¹ Si	2.62 час	1.48	⁶⁸ Ga	68.3 мин	1.90
³⁰ P	2.5 мин	3.24	⁶⁵ Ge	30.9 сек	3.7
³¹ S	2.72 сек	4.42	⁷⁹ As	9.1 мин	2.15
³³ Cl	2.5 сек	4.55	⁷³ Se	7.1 час	1.7
³⁷ K	1.2 сек	5.14	⁷⁵ Br	1.7 час	1.7
⁴⁴ Sc	3.9 час	1.47	⁸⁷ Kr	78 мин	3.8
⁴⁵ Ca	163 сут	0.25	⁸⁸ Rb	17.8 мин	5.3
⁵¹ Ti	5.8 мин	2.14	⁹² Y	3.5 час	3.63
⁴⁶ V	0.43 сек	6.03	⁸⁹ Nb	1.9 час	2.9

Лекция 7. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

- 2.1 Газовая диффузия**
- 2.2 Диффузия в потоке пара (противопоточная масс-диффузия)**
- 2.3 Термодиффузия**
- 2.4 Электролиз воды**
- 2.5 Миграция ионов**
- 2.6 Газовое центрифугирование**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

- 3.1 Химическое обогащение**
- 3.2 Ректификация**
- 3.3 Изотопный обмен**

СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

- 4.1 Электромагнитные методы**
- 4.2 Ионный и циклотронный резонанс**
- 4.3 Плазменное разделение**
- 4.4 Оптические методы**
- 4.5 Лазерные методы**

ПРОМЫШЛЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

- 5.1 Обогащение урана**
 - 5.1.1 Гексафторид урана**
 - 5.1.2 Разделение изотопов урана**
 - 5.1.3 Электромагнитный метод**
 - 5.1.4 Газовая диффузия**
 - 5.1.5 Жидкостная термодиффузия**
 - 5.1.6 Газовое центрифугирование**
 - 5.1.7 Аэродинамическая сепарация**

1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ

Изотопов разделение – разделение смеси изотопных веществ на компоненты, содержащие отдельные изотопы.

Разделение изотопов используется или для выделения отдельных изотопов из их естественной смеси или для обогащения смеси отдельными изотопами. Первые попытки изотопного разделения сделаны Ф.У.Астоном (1919) для обнаружения изотопов у стабильных элементов, точного измерения массы их атомов и относительного содержания. В 30-х годах фундаментальные исследования в области ядерной физики потребовали выделения отдельных изотопов в количествах порядка нескольких мг (дейтерий производился в промышленных масштабах). Дальнейшее развитие методов изотопного разделения обусловлено потребностями оборонной промышленности и ядерной энергетики, для которых потребовался уран, обогащённый ^{235}U и др. изотопы, а также применением в физике, химии, биологии и др. метода изотопных индикаторов.

Чаще всего разделение изотопов на отдельные изотопы сводится к выделению из смеси одного из изотопных веществ или просто к концентрированию этого вещества в смеси. Примером может служить извлечение ^6Li , ^{235}U , D. Разделение изотопов всегда сопряжено со значительными трудностями, т.к. изотопы, представляющие собой незначительно отличающиеся по массе вариации одного элемента, химически ведут себя практически одинаково. Все же скорость прохождения некоторых реакций отличается в зависимости от изотопа элемента, кроме того, можно использовать различие в их физических свойствах, например, в массе. Для разделения изотопов используют различия физических или химических свойств веществ, обусловленные различием в их изотопном составе.

Методы разделения изотопов основаны на различиях в свойствах изотопов и их соединений, связанных с различием масс их атомов (изотопные эффекты). Для большинства элементов относительная разность масс изотопов весьма мала, малы и изотопные эффекты. Этим определяется сложность задачи.

Во всякой разделит, установке исходная смесь делится не менее чем на две фракции, одна из которых обогащается концентрируемым изотопом за счет других. Эффективность работы разделит, установки определяется её производительностью G и коэффициентом разделения α . Для смеси двух изотопов

$$\alpha = \frac{\frac{C'}{1-C'}}{\frac{C''}{1-C''}} \quad (1)$$

где C' и $(1 - C')$ — относительные содержания лёгкого и тяжёлого изотопов в обогащенной смеси, а C'' и $(1 - C'')$ — в первичной смеси.

Если $\alpha < 1$, что имеет место для большинства методов, то обычно пользуются коэффициентом обогащения $\varepsilon = \alpha - 1$.

Повышение α обычно связано с уменьшением G . Поэтому методы, обеспечивающие большие α , не всегда оказываются экономически выгодными. Выбор метода определяется свойствами элемента, содержанием в смеси концентрируемого изотопа, заданной степенью разделения $q = \alpha^N$, (N - число ступеней разделения).

Различают молекулярно-кинетические, физико-химические и электромагнитные методы изотопного разделения. Первые два метода основаны на различии средне статистических свойств изотопных соединений, обусловленном разницей масс изотопов. Для этих методов α , как правило, невелики, а G могут быть большими. Электромагнитные методы основаны на различном поведении изотопов в электрических и магнитных полях. Как правило, эти методы позволяют получить высокие значения α при малых G в одном цикле разделения изотопов.

Для большинства методов α лишь немного больше единицы, поэтому для получения высокой изотопной концентрации единичную операцию разделения изотопов приходится многократно повторять. Только при электромагнитном разделении α составляет 10—1000 за 1 цикл разделения. Выбор метода разделения изотопов зависит от свойств разделяемого вещества, требуемой степени разделения, необходимого количества изотопов, экономичности процесса (при значительном масштабе производства изотопов) и т. п.

Для изучения свойств изотопов и для их применения в научных и прикладных целях требуется их получение в более или менее заметных количествах. В обычных масс-спектрометрах достигается практически полное разделение изотопов, однако количество их ничтожно мало. Поэтому усилия ученых и инженеров были направлены на поиски других возможных методов разделения изотопов. В первую очередь были освоены физико-химические методы разделения, основанные на различиях в таких свойствах изотопов одного и того же элемента, как скорости испарения, константы равновесия, скорости химических реакций и т.п. Наиболее эффективными среди них оказались методы ректификации и изотопного обмена, которые

нашли широкое применение в промышленном производстве изотопов легких элементов: водорода, лития, бора, углерода, кислорода и азота. Другую группу методов образуют так называемые молекулярно-кинетические методы: газовая диффузия, термодиффузия, масс-диффузия (диффузия в потоке пара), центрифугирование.

В соответствии с используемым изотопным эффектом существуют различные методы разделения изотопов: газовая диффузия (различия в коэффициентах диффузии), жидкостная термодиффузия (различие коэффициентов термодиффузии), ректификация или дистилляция (различие давлений пара), химический обмен (неравномерное распределение изотопов при изотопическом обменном равновесии), кинетический метод (различие констант скоростей химических реакций), газовое центрифугирование (различие плотностей), электромагнитный метод (различие удельных зарядов ионов), AVLIS (испарение с использованием лазера) и электролиз.



Рис.1. Газодиффузионный завод для производства ^{235}U в Ок-Ридже (США).

В связи с потребностью для нужд ядерной энергетики больших количеств таких изотопов, как дейтерий ^{235}U , многие методы разделения изотопов получили промышленное использование: метод диффузии – для выделения ^{235}U с применением газообразного UF_6 , методы ректификации, химического обмена и электролиза для выделения дейтерия. Промышленное значение имеет разделение изотопов

лития.

Однократная операция разделения изотопов приводит лишь к небольшому обогащению разделяемой смеси по требуемому изотопу, что связано с малыми значениями изотопных эффектов. Поэтому для полного выделения или значительного концентрирования одного из изотопных веществ операцию разделения многократно повторяют в ступенчатом разделительном каскаде. Ступень каскада представляет собой один или несколько параллельно соединенных разделительных аппаратов; ступени соединены между собой последовательно. Поскольку исходное содержание выделяемого изотопного вещества обычно мало, то поток исходной смеси, проходящей через каскад, очень велик по сравнению с количеством получаемого продукта.

Поток исходной смеси подается на первую ступень каскада. В результате операции разделения он разбивается на два потока: обедненный – удаляемый из каскада, и обогащенный – подаваемый на 2-ю ступень. На 2-й ступени обогащенный поток вторично подвергается разделению: обогащенный поток 2-й ступени поступает на 3-ю, а ее обедненный поток возвращается на предыдущую (1-ю) и т.д. С последней ступени каскада отбирается готовый продукт с требуемой концентрацией заданного изотопа. Поток смеси, протекающий по каскаду от предыдущих ступеней к последующим, называется прямым, или обогащаемым, а протекающий в обратном направлении – возвратным, или обедняемым.

Замечание. На производительность подобной каскадной системы влияют две причины: степень обогащения на каждой из ступеней и потери искомого изотопа в отходном потоке. Поясним второй фактор. На каждой из стадий обогащения поток разделяется на две части – обогащенную и обедненную нужным изотопом. Поскольку степень обогащения чрезвычайно низка, суммарная масса изотопа в отработанной породе может легко превысить его массу в обогащенной части. Для исключения такой потери ценного сырья обедненный поток каждой последующей ступени попадает снова на вход предыдущей. Исходный материал не поступает на первую стадию каскада. Он вводится в систему сразу на некоторую, n -ю ступень. Благодаря этому с первой ступени выводится в утиль сильно обедненный по основному изотопу материал.

Количество произведенного обогащенного материала зависит от желаемой степени обогащения и обеднения выходных потоков. Если исходное вещество имеется в большом количестве и дешево, то производительность каскада можно увеличить за счет отбрасывания вместе с отходами и большого количества неизвлеченного полезного элемента (пример – производство дейтерия из обычной воды). При необходимости достигается большая степень извлечения изотопа из материала-сырца (например, при обогащении урана или плутония).

Выбор метода разделения изотопов зависит от величины лежащего в его основе изотопного эффекта, определяющего значение коэффициента разделения, а также от экономических показателей: затрата энергии, стоимость аппараты, производительность, надежность и др. В **Табл. 1** на примере трех видов изотопов проведено сравнение методов разделения изотопов для водорода, углерода и урана.

Табл. 1 Эффективности различных методов разделения водорода, углерода и урана:

Метод разделения	H/D	C-12/13	U-235/238
Химическое обогащение	1.2-3	1.02	1.0015
Дистилляция	1.05-1.6	1.01	-
Газовая диффузия	1.2	1.03	1.00429
Центрифугирование (250 м/с)	1.01	1.01	1.026
Центрифугирование (600 м/с)	-	-	1.233
Электролиз	7	-	-

Методы изотопного разделения имеют особенности, определяющие области их наиболее эффективного применения. При изотопном разделении лёгких элементов с массовыми числами около 40 экономически более выгодны и эффективны дистилляция, изотопный обмен и электролиз. Для разделения изотопов тяжёлых элементов применяются диффузионный метод, центрифугирование и электромагнитное разделение. Однако газовая диффузия и центрифугирование могут быть использованы, если имеются газообразные соединения элементов. Поскольку таких соединений мало, реальные возможности этих методов пока ограничены. Термодиффузия позволяет разделять изотопы как в газообразном, так и в жидком состоянии, но при разделении изотопов в жидкой фазе α мало. Электромагнитный метод обладает большим α , но имеет малую производительность и применяется главным образом при ограниченных масштабах производства изотопов.

В последнее время активно разрабатывается плазменная технология разделения изотопов, основанная на ионно-циклотронном резонансе.

Важнейшая технология, реализованная на практике – разделение изотопов урана-235 и урана-238. Методы газовой диффузии, основанные на различной скорости диффузии изотопных компонентов в высокодисперсных пористых средах, были использованы в годы второй мировой войны при организации промышленного производства разделения изотопов урана в США в рамках так называемого Манхэттенского проекта по созданию атомной бомбы. Для получения необходимых количеств урана, обогащенного до 90% легким изотопом ^{235}U – главной «горючей» составляющей атомной бомбы, были построены заводы, занимавшие площади около четырех тысяч гектар. После войны в СССР были построены заводы по производству обогащенного урана для военных целей, также основанные на диффузионном методе разделения. В последние годы этот метод уступил место более эффективному и менее затратному методу центрифугирования.

2. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

2.1 Газовая диффузия

Диффузия газов через пористые перегородки (фильтры) при пониженном давлении является одним из важнейших методов разделения тяжелых, а также многих легких изотопов. Метод газовой диффузии использует различие в скоростях движения различных по массе молекул газа. Понятно, что он будет подходить только для веществ, находящихся в газообразном состоянии.

Газообразное соединение разделяемого элемента при достаточно низких давлениях $\sim 0,1 \text{ н/м}^2$ ($\sim 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$) «прокачивается» через пористую перегородку, содержащую до 10^6 отверстий на 1 см^2 . При достаточно низких давлениях, когда длина свободного пробега молекул значительно превышает средний диаметр пор (молекулярное течение, кнудсеновская диффузия или эффузия), каждый компонент смеси газов движется независимо от других под действием градиента парциального давления. Лёгкие молекулы проникают через перегородку быстрее тяжёлых, так как скорости молекул обратно пропорциональны квадратному корню из их молекулярного веса. В результате газ обогащается лёгкой компонентой по одну сторону перегородки и тяжёлой — по другую.

Поясним принцип действия метода газовой диффузии.

При различных скоростях движения молекул, если заставить их двигаться через тонкую трубочку, более быстрые и легкие из них обгонят более тяжелые. Для этого трубка должна быть настолько тонка, чтобы молекулы двигались по ней поодиночке. Таким образом, ключевой момент здесь - изготовление пористых мембран для разделения. Они должны не допускать утечек, выдерживать избыточное давление. Поскольку легкий изотоп диффундирует быстрее, чем тяжелый, то газ, прошедший через пористую перегородку, обогащается легким изотопом. Для некоторых легких элементов степень разделения может быть достаточно велика, но для урана - только 1.00429 (выходной поток каждой ступени обогащается в 1.00429 раза). Поэтому газодиффузионные обогатительные предприятия - циклопические по размерам, состоящие из тысяч ступеней обогащения.

Скорость движения пропорциональна частоте столкновений молекул с поверхностью пор, т.е. средней тепловой скорости молекул:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2)$$

где T – температура, К; R – газовая постоянная, M – масса молекулы. Так как $\bar{v}_1 > \bar{v}_2$ при $M_1 > M_2$, то часть смеси, прошедшая через фильтр обогащается лёгким изотопом.

При истечении в абсолютный вакуум достигается максимальное значение коэффициента разделения изотопных молекул при их диффузии через пористые перегородки:

$$\alpha_m = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (3)$$

где M_1 и M_2 – молекулярные веса легкой и тяжелой изотопных молекул.

Для большинства элементов

$$\alpha_m - 1 = \varepsilon_m \approx \frac{\Delta M}{2M}. \quad (4)$$

где $\Delta M = M_2 - M_1$.

Так как диффузия через фильтр происходит в пространство, заполненное тем же газом при пониженном давлении, то реальный коэффициент обогащения $\varepsilon < \varepsilon_m$ из-за частичного обратного перетекания обогащённой смеси.

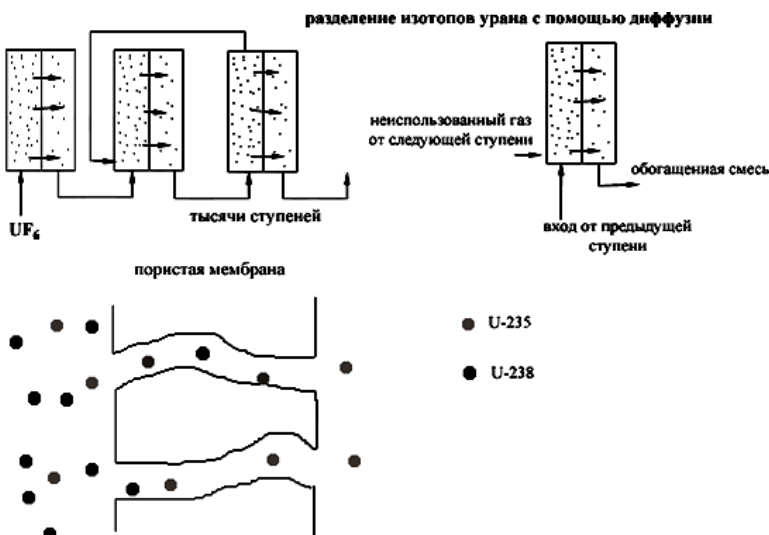


Рис. 2. Схема метода газовой диффузии.

Метод газовой диффузии впервые осуществили Линдеман и Астон (1913). В дальнейшем он был разработан для промышленного производства урана, обогащённого ^{235}U . Для разделения применяется газ UF_6 . При этом $\Delta M/2M = 3/2 \cdot 350 = 0,0043$.

Этот метод разделения изотопов дает малые коэффициенты разделения, но легко позволяет провести каскадирование. Таким образом, в общем можно получить большой коэффициент разделения.

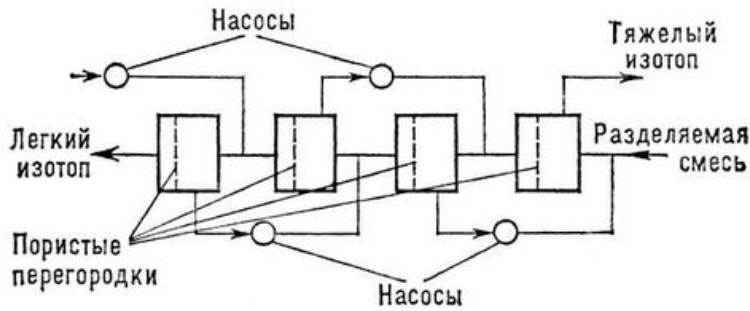


Рис.3. Блок-схема аппаратуры для разделения изотопов методом газовой диффузии

Если разница в молекулярных массах очень мала, то необходимо повторение этого процесса тысячи раз. Количество операций разделения n определяется соотношением:

$$q = \alpha^n, \quad (5)$$

где q — необходимая степень разделения.

Диффузионный разделительный каскад состоит из многих ячеек (ступеней). Каждая ячейка — камера разделена на две части пористой перегородкой, по одну сторону которой нагнетается насосом газообразная изотопная смесь. Размер пор — порядка длины свободного пробега данных молекул при используемом давлении. Часть смеси проходит через перегородку и при этом обогащается легким компонентом, т.к. скорость его диффузии больше. Из одной части камеры выводится обогащенный поток, из другой — обедненный. Оба потока поступают на соответствующие ступени каскада для дальнейшего разделения. Используется также диффузия разделяемой смеси в каком-либо постороннем газе (или лучше в паре), который легко потом отделить от смеси конденсацией. Смесь подается в струю пара, и часть ее с большим содержанием легкого компонента диффундирует против потока пара.

На этом методе основана работа гигантских газодиффузионных заводов для получения ^{235}U из газообразного UF_6 ($\alpha \sim 1,0043$). Для получения из природного урана с обогащением по ^{235}U 4% требуется 1000-1500 ступеней, а для получения «оружейного» урана около 4000 единичных операций разделения. Газодиффузионные заводы для промышленного разделения изотопов урана действуют в России, Франции, Англии и Китае.

2.3 Диффузия в потоке пара (противопоточная масс-диффузия)

Различие скоростей диффузии двух изотопов в потоке третьего (разделительного) газа приводит к частичному разделению изотопной смеси. Эффект изотопного разделения при диффузии в струю пара был открыт Г.Герцем в 1922.

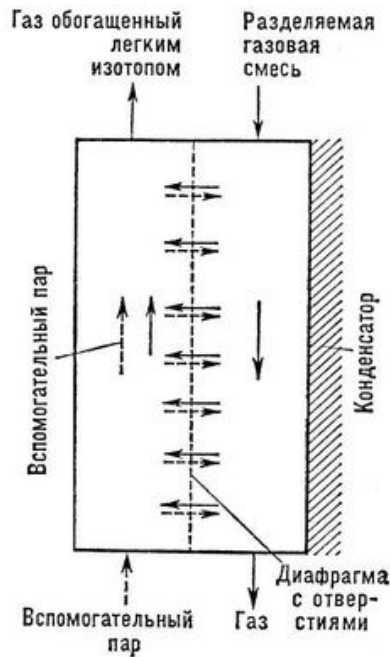
Рис.4. Схема устройства для разделения изотопов методом масс-диффузии.

Коэффициент обогащения:

$$\varepsilon_m = \frac{D_{13} - D_{23}}{D_{23}} = \frac{(M_2 - M_1)M_3}{2M(M_1 + M_3)}, \quad (6)$$

где D_{13} , D_{23} — коэффициенты диффузии изотопов в третий газ. В качестве третьего газа используют пары, которые можно затем легко сконденсировать и отделить от смеси изотопов. Умножение элементарного эффекта возможно при увеличении потока пара. Процесс можно проводить в каскадах разделительных насосов (Герц) или противоточных цилиндрических колоннах (Рис.4).

Разделение изотопов происходит в цилиндрическом сосуде (колонне), перегородженном вдоль оси диафрагмой, содержащей около 10^3 отверстий на 1 см^2 . Газообразная изотопная смесь движется навстречу потоку вспомогательного пара. Вследствие градиента (перепада) концентрации газа и пара в поперечном сечении цилиндра и большего коэффициента диффузии для лёгких молекул происходит обогащение лёгким изотопом части газа, прошедшего сквозь поток пара в левую часть цилиндра. Обогащённая часть выводится из верхнего конца цилиндра вместе с основным потоком пара, а оставшаяся в правой половине часть газа движется вдоль диафрагмы и отводится из аппарата. Пар, проникший в правую



часть, конденсируется. Цилиндрическая пористая диафрагма служит для предотвращения перемешивания обогащённой и обеднённой смеси и для создания регулируемых извне вертикальных потоков газа.

Таким образом, первичный изотопный эффект возникает при диффузии смеси в радиальном потоке пара. Противоточное движение в вертикальном направлении переводит радиальный эффект изотопного разделения в осевой и обеспечивает умножение эффекта, зависящее от высоты колонны.

На разделительных установках, состоящих из нескольких десятков последовательно соединённых диффузионных колонок с испаряющейся жидкостью (ртуть, ксилол и др.), разделяются в лабораторных масштабах (до 1 кг) изотопы неона, аргона, углерода, криптона, серы.

2.4 Термодиффузия

В этом случае опять же, используется различие в скоростях движения молекул.

Перепад температуры в газе или жидкости вызывает диффузию, приводящую к частичному изотопному разделению.

В бинарной смеси при постоянном давлении в отсутствии внешних сил полный диффузионный поток вещества равен

$$j_i = -nD_{12} \text{grad} c_i - n(D_T/T) \text{grad} T, \quad (7)$$

где D_{12} — коэффициент диффузии, D_T — коэффициент T , n — число частиц смеси в единице объёма, $c_i = n_i/n$ — концентрация частиц i -й компоненты ($i = 1, 2$). Распределение концентрации в стационарном состоянии может быть найдено из условия $j_i = 0$, откуда $\text{grad} c_i = -(k_T/T) \text{grad} T$, где $k_T = D_T/D_{12}$ — термодиффузионное отношение, пропорциональное произведению концентраций компонент. Коэффициент T сильно зависит от межмолекулярного взаимодействия, поэтому его изучение позволяет исследовать межмолекулярные силы в газах.

Если поток, вызванный термодиффузией, уравновешен противоположным ему потоком, обусловленным диффузией, то первичный коэффициент обогащения определяется формулой:

$$\varepsilon_m = \alpha_T \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right), \quad (8)$$

где α_T — постоянная термодиффузии, зависящая от характера межмолекулярного взаимодействия и относительной разности масс молекул. В большинстве газовых смесей в холодной области возрастает концентрация тяжёлого газа, в горячей — лёгкого.

Для умножения обычно малого первичного эффекта применяется противоточная диффузионная колонна, состоящая из охлаждаемой снаружи вертикальной трубки, внутри которой помещается нагреваемая металлическая нить или трубка меньшего диаметра (**Рис.5**). Такая колонна в зависимости от ее высоты равноценна многим последовательно соединённым ступеням. Прямой и возвратный потоки в колонне обеспечиваются естественными конвекционными токами (вдоль раскалённой проволоки ток направлен вверх, а вдоль стенок — вниз). Между потоками в каждом поперечном сечении протекают термодиффузионные процессы, последовательное наложение которых приводит к накоплению тяжёлого изотопа внизу колонны, а более лёгкого — наверху. Разность температур вызывает непрерывно идущее поперечное термодиффузионное разделение и одновременно создаёт вертикальную конвенцию газовой смеси: лёгкий изотоп, обогащаемый около нагретой трубки (T_1) уносится восходящим конвективным потоком к верхнему концу колонны, а тяжёлый — увлекается вниз. При достаточной длине колонны можно достичь почти полного разделения смеси.

Термодиффузионный метод позволяет разделять изотопы как в газообразной, так и в жидкой фазе. Возможный ассортимент разделяемых изотопов шире, чем при разделении методом газовой диффузии или диффузии в потоке пара. Однако для жидкой фазы коэффициент разделения мал. Метод удобен при разделении изотопов в лабораторных условиях вследствие простоты, отсутствия вакуумных насосов и т. д.

Методом термодиффузии получены изотопы (концентрация выше 99%): ^3He , ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , ^{20}Ne , ^{22}Ne , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{36}Ar , ^{84}Kr , ^{86}Kr , ^{136}Xe . Термодиффузия в жидком UF_6 применялась в США для обогащения природного урана ^{235}U до концентрации 1% перед окончательным разделением его на электромагнитной установке. Термодиффузионный завод состоял из 2142 колонок высотой 15 м.

Несмотря на свою простоту, в этом методе требуются большие энергозатраты для создания и поддержания нагрева. Поэтому в промышленности не применяется.

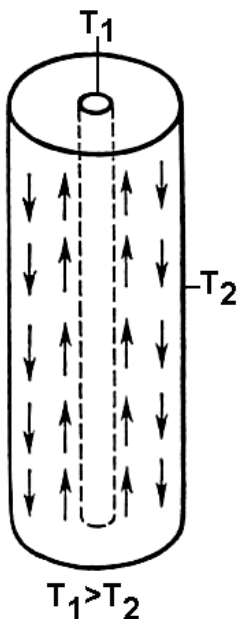


Рис.5. Схема термодиффузионной разделительной колонны с кольцевым зазором.

2.5 Электролиз воды

При электролизе воды или водных растворов электролитов скорость электролиза D_2O много меньше, чем H_2O . В результате в электролите растёт концентрация дейтерия ($\alpha=6-8$). Электролиз воды был первым промышленным методом получения тяжёлой воды (электролизный завод в Норвегии в 40-х производил тонны D_2O в год). Для получения чистой D_2O применяют электролитический каскад из 15 ступеней в сочетании с изотопным обменом на первых трёх ступенях. Этот самый эффективный метод получения дейтерия (коэффициент разделения более 7). Электролиз требует значительных затрат электроэнергии (на 1 кг D_2O 125000 кВт.ч). По экономическим соображениям, если он и задействуется, то на поздних стадиях очистки. Электролиз можно применять для отделения трития от протия ($\alpha=14$). Для других элементов электролиз не эффективен: Разделение изотопов лития и калия электролизом их хлористых солей производится только в лабораторных количествах.

2.6 Миграция ионов

При прохождении электрического тока через электролит (водный раствор, расплав соли) более подвижные ионы концентрируются у катода. Первичный эффект обогащения (для большинства элементов $\varepsilon < 10^{-2}$) может быть умножен в противоточных ячейках.

2.7 Газовое центрифугирование

Впервые эта технология была разработана в Германии, во время второй мировой, но промышленно нигде не применялась до начала 60-х. Разделение осуществляется за счет различия центробежных сил, действующих на молекулы разных масс (**Рис.6**). Компоненты изотопной смеси, заполняют ротор центрифуги, который представляет собой тонкостенный и ограниченный сверху и снизу цилиндр, вращающийся с очень высокой скоростью в вакуумной камере. В центрифуге, вращающейся с большой окружной скоростью (100 м/сек), более тяжёлые молекулы под действием центробежных сил концентрируются у периферии, а лёгкие молекулы — у оси ротора центрифуги. Поток пара во внешней части с тяжёлым изотопом направлен вниз, а во внутренней с лёгким изотопом — вверх.

Во вращающемся газе устанавливается равновесное распределение плотности

$$n = n_0 \exp\left(\frac{M\omega^2 r^2}{2RT}\right), \quad (9)$$

где ω - угловая скорость, r – радиус вращения, n_0 – плотность при $r=0$.

В смеси двух идеальных газов с молекулярными массами M_1 и M_2 , помещённой во вращающийся полый цилиндр (ротор), распределение устанавливается для каждого газа независимо. Поэтому максимальный коэффициент разделения в радиальном направлении:

$$\alpha_m = \frac{n_{10}/n_1}{n_{20}/n_2} = \exp\left(\frac{\Delta M v^2}{RT}\right), \quad (10)$$

где v – линейная скорость вращения ротора радиуса r_0 .

Большое преимущество центрифугирования состоит в зависимости коэффициента разделения от абсолютной разницы в массе, а не от отношения масс. Центрифуга одинаково хорошо работает и с легкими и с тяжелыми элементами. Центрифугирование используется преимущественно для разделения изотопов и тяжёлых элементов. Степень разделения пропорциональна квадрату отношения скорости вращения к скорости молекул в газе. Отсюда очень желательно как можно быстрее раскрутить центрифугу. Типичные линейные скорости вращающихся роторов 250-350 м/с, и до 600 м/с в усовершенствованных центрифугах. Типичный коэффициент сепарации - 1.01 - 1.1.

Соединение нескольких центрифуг в каскад обеспечивает необходимое обогащение изотопов. Сотни тысяч соединённых в каскады центрифуг, ротор каждой из которых совершает более тысячи оборотов в секунду, используются в настоящее время на современных разделительных производствах как в России, так и в других развитых странах мира.

Для умножения первичного эффекта применяется противоточная циркуляция газов внутри ротора, преобразующая радиальное обогащение в аксиальное и позволяющая производить отбор обогащённой и обеднённой фракцией вблизи торцевых крышек ротора. Здесь смесь циркулирует, двигаясь вверх, вдоль оси вращения в центральной части, и вниз – по периферии. Такая центрифуга – аппарат колоночного типа с многократным повторением элементарного разделительного эффекта (в каждом поперечном сечении) вдоль направления прямого и возвратного потоков.

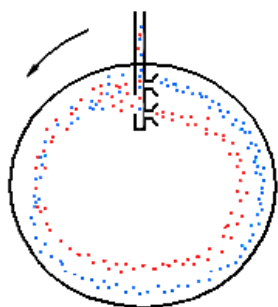


Рис.7. Схема метода газового центрифугирования

Разделительная мощность центрифуги ограничена максимальным теоретическим значением:

$$\rho D \left(\frac{\Delta M v^2}{2RT} \right)^2 \frac{\pi z}{2}, \quad (11)$$

где ρ - плотность, D – коэффициент взаимной диффузии изотопов, z – длина ротора.

Центрифуги использовались впервые Линдерманом и Астоном в 1919, в дальнейшем применялись для разделения изотопов углерода (в виде CCl_4), хлора, брома, криптона, ксенона и урана (в виде UF_6). Для обогащения ^{235}U используют эффект разделения, создаваемый центробежными силами при искривлении потока UF_6 (аэродинамическая сепарация). Этот способ можно рассматривать как вариант центрифугирования, но вместо закручивания газа в центрифуге, он завихряется при выходе из специальной форсунки, куда подается под большим давлением. В Германии используется разделительное сопло, а в ЮАР - вихревая трубка. Для увеличения первичного эффекта к UF_6 добавляют лёгкий вспомогательный газ (H_2 или He), увеличивающий скорость UF_6 в потоке смеси. При этом возрастают и действующие на UF_6 центробежные силы и ε_m в 4 – 8 раз выше, чем в случае газовой диффузии.

По сравнению с газодиффузионными установками этот метод имеет уменьшенное энергопотребление, большую легкость в наращивании мощности. Недостаток метода – низкая производительность центрифуг и необходимость обеспечения очень больших угловых скоростей (порядка 60000 об/мин). В настоящее время газовое центрифугирование - основной метод разделения изотопов урана необходимых для обеспечения работы ядерных реакторов атомных электростанций. Центрифуги используются также для производства изотопов примерно тридцати химических элементов средней части периодической системы.

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

3.1 Химическое обогащение

Химическое обогащение использует разницу в скорости протекания химических реакций с различными изотопами. Лучше всего оно работает при разделении легких элементов, где разница значительна. В промышленном производстве применяются реакции, идущие с двумя реагентами, находящимися в различных фазах (газ/жидкость, жидкость/твердое вещество, несмешивающиеся жидкости). Это позволяет легко разделять обогащенный и обедненный потоки. Используя дополнительно разницу температур между фазами, достигается дополнительный рост коэффициента разделения. На сегодня химическое разделение - самая энергосберегающая технология получения тяжелой воды. Кроме производства дейтерия, оно применяется для извлечения Li-6. Во Франции и Японии разрабатывались методы химического обогащения урана, так и не дошедшие до промышленного освоения.

3.2 Ректификация

Ректификация (дистилляция, фракционная перегонка) основана на различии в равновесном составе жидкой и газообразных фаз.

Дистилляция использует различие в скорости испарения различных по массе изотопов. Чем меньше масса атома - тем быстрее будет испаряться этот изотоп.

В большинстве случаев в паре концентрируется лёгкий изотоп. Коэффициент разделения ϵ можно оценить из полуэмпирического уравнения Бигелейзена:

$$\ln \alpha = \frac{A}{24} \left(\frac{\eta^2}{2\pi kT} \right)^2 \left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right), \quad (12)$$

где A – константа, зависящая от строения молекулы.

Эффект разделения умножается в ректификационных колоннах благодаря противотоку фаз.

Поскольку, как правило, изотопы имеют различные давления насыщенного пара, например p_1 и p_2 , и различные точки кипения, то возможно разделение изотопов путём фракционной перегонки. Используются фракционирующие колонны с большим числом ступеней разделения; α зависит от отношения p_1/p_2 и его значение уменьшается с ростом молекулярной массы и температуры. Поэтому процесс наиболее эффективен при низких температурах.

Лучше всего это работает на легких элементах (D, ^{10}B , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O). Дистилляция успешно применяется для производства тяжелой воды.

3.3 Изотопный обмен

Изотопный обмен – реакция, единственным результатом которой является перераспределение изотопов какого-либо элемента между реагирующими веществами.

Изотопный обмен основан на химических реакциях, при которых происходит термодинамически равновесное перераспределение изотопов какого-либо элемента между реагирующими веществами.

При изотопном обмене вещества сохраняют неизменным свой элементный состав и переходят лишь из одних изотопных форм в другие. Такие реакции могут протекать также между различными изотопными формами одного и того же вещества. Возможности проведения реакций изотопного обмена весьма различны: они могут протекать в гомогенных условиях (между растворённым веществом и растворителем, между реагирующими веществами в нейтральном растворителе, в смеси газов и т.п.), а также в гетерогенных условиях (между твёрдым и жидким веществом и нерастворимым газом, между газами на поверхности твёрдого катализатора и т.д.).

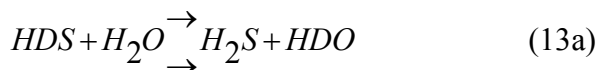
Равновесие изотопного обмена характеризуют коэффициентом распределения изотопов и константой равновесия реакции. Коэффициентом равновесия называется величина, показывающая, во сколько раз отношение равновесных концентраций изотопов в одном из реагирующих компонентов больше соответствующего отношения в другом. Константа равновесия представляет собой отношение равновесных концентраций конечных и начальных изотопных форм реагирующих компонентов.

Специфическая особенность реакций изотопного обмена, отличающая их от обычных (элементных) химических реакций, состоит в том, что концентрации реагирующих компонентов остаются неизменными, а изменяется лишь их изотопный состав. Эта особенность приводит к тому, что эти реакции, независимо от их истинного механизма, практически могут быть описаны кинетическим уравнением первого порядка.

Изотопный обмен протекает по различным механизмам, причём встречаются все механизмы, присущие элементарным химическим реакциям, и, сверх того, механизмы, не имеющие прямых аналогов в обычной химии. Изотопный обмен может быть одно-, двух- и многостадийным, гомогенным и гетерогенным. В основе его могут лежать переходы электронов, ионов, атомов, групп атомов и целых молекул. В качестве промежуточных стадий реакций изотопного обмена могут наблюдаться диссоциация молекул на заряженные

или незаряженные частицы, ассоциации отдельных частиц, внутримолекулярные перегруппировки атомов. Кроме того, изотопный обмен для каждого данного элемента имеет свои характерные черты.

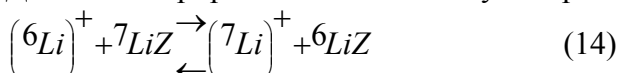
Изотопный обмен широко применяют в различных исследовательских и препаративных работах, а также в промышленности. Им пользуются для разделения природных стабильных изотопов химическими методами, основанными на неравномерном равновесном распределении изотопов между веществами. Например, для концентрирования дейтерия при промышленном получении тяжелой воды применяются реакция изотопного обмена:



и



Для концентрирования ${}^6\text{Li}$ используется реакция:



(реакция проводится на цеолите), Z – цеолитовый радикал.

Применение нескольких ступеней позволяет получать высокое обогащение водорода, азота, серы, кислорода, углерода, лития отдельными изотопами.

Достоинства молекулярно-кинетических и физико-химических методов: возможность экономичного изотопного разделения в промышленных масштабах и практически полное использование вещества в одном цикле разделения. Недостатки: необходимость газовой фазы (не все элементы образуют стойкие газообразные соединения); значительное количество смеси; неуниверсальность установок; разделительные каскады и колонны должны содержать значительные количества концентрируемых изотопов.



Рис.8. Схема метода электромагнитного разделения

4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

4.1 Электромагнитные методы

Метод электромагнитного разделения основан на различном действии магнитного поля на заряженные частицы различной массы. По сути дела такие установки, называемые калютронами, являются огромными масс-спектрометрами, работающими по принципу масс-спектрометра Деминстера.

Вещество, изотопы которого требуется разделить, помещается в тигель ионного источника, испаряется и ионизируется. В ионном источнике пары рабочего вещества ионизируются в газовом разряде, горящем в продольном магнитном поле. Возникающие ионы извлекаются из разряда сильным электрическим полем и поступают в вакуумную разделительную камеру в виде сформированного ионного пучка. Камера помещена в магнитное поле H , направленное перпендикулярно движению ионов. Под действием магнитного поля ионы движутся по окружностям с радиусами кривизны, пропорциональными корню квадратному из отношения массы иона M к его заряду e . Вследствие этого радиусы траектории тяжёлых и лёгких ионов отличаются друг от друга. Это позволяет собирать ионы различных изотопов в приёмники, расположенные в фокальной плоскости установки, где и накапливаются (**Рис.8**). В приёмнике ионов пучки изотопов попадают на стенки изотопных «карманов» и оседают на них в виде нейтральных атомов. Накопленное вещество извлекается из приёмника химическими методами. Коэффициент использования вещества в цикле 10-40%.

В однородном магнитном поле с напряжённостью H расстояние d между фокусами соседних изотопом с массами M и $M+\Delta M$ и зарядом Ze (дисперсия) составляет:

$$d = \rho \frac{\Delta M}{M}; \quad \rho = \frac{c}{H} \left(\frac{2MV}{Ze} \right)^{1/2}. \quad (15)$$

Здесь ZeV – энергия иона (все величины выражены в системе единиц СГСЕ), а ширина фокуса каждого изотопа (аберрация):

$$\delta = \rho \sin^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) \approx \frac{1}{4} \rho \varphi^2, \quad (16)$$

где φ – угол раствора ионного пучка в плоскости, перпендикулярной H .

Изотопное разделение возможно только при $\delta < d$, т.е. в однородном поле H – при $\varphi < 2 \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^{1/2}$. Для

увеличения φ и обеспечения тем самым большей производительности разделительной установки применяют неоднородные (т.н. безабберационные) магнитные поля, с помощью которых удаётся хорошо фокусировать пучки ионов с $\varphi = (25-30)^\circ$ и энергией ионов 25-40 кэВ. Производительность Q разделительной установки связана с силой тока I пучка однозарядных ионов выражением:

$$Q = 0,89 A C_0 I \text{ (г/сутки)}, \quad (17)$$

где A – атомная масса разделяемого элемента, C_0 – относительная концентрация выделяемого изотопа в исходной смеси (I в А).

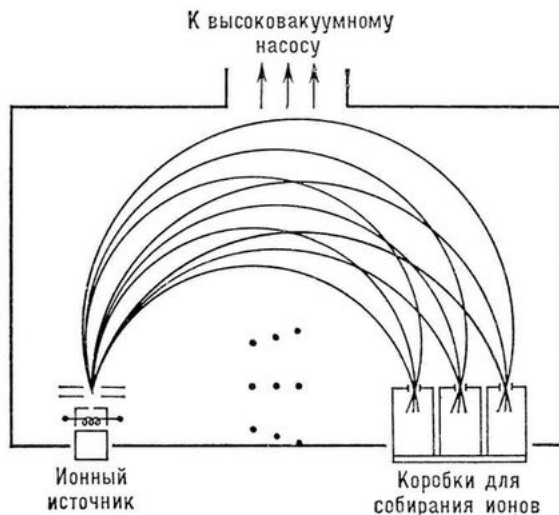


Рис.9. Схематическое изображение электромагнитного разделительного устройства; точки показывают направление магнитного поля, перпендикулярное плоскости рисунка.

Этот метод позволяет разделять любые комбинации изотопов, обладает очень высокой степенью разделения. Обычно достаточно двух проходов для получения степени обогащения выше 80% из бедного вещества (с исходным содержанием желаемого изотопа менее 1%).

Производительность электромагнитных установок определяется значением ионного тока и эффективностью улавливания ионов. На больших установках (типичные размеры вакуумной камеры $3 \times 1,5 \times 0,4$ м³ ионный ток колеблется от десятков до сотен *ма*, что даёт возможность получать до нескольких граммов изотопов в сутки (суммарно по всем изотопам). В лабораторных сепараторах производительность в 10 - 100 раз ниже.

Электромагнитный метод характеризуется высоким α и возможностью одновременного разделения всех изотопов данного элемента. Обычно на больших промышленных установках для одной ступени разделения $\alpha = C/C_0 \sim 10-100$, в лабораторных — в 10—100 раз выше. В большинстве случаев при разделении электромагнитным методом достаточно одной ступени, редко производится повторное разделение предварительно обогащенных изотопных материалов для получения изотопов особо высокой частоты.

Основные преимущества метода: высокий коэффициент обогащения в одном цикле; возможность одновременного разделения всех изотопов; универсальность, позволяющая переключать одну и ту же установку для разделения стабильных и радиоактивных изотопов.

Электромагнитное разделение плохо приспособлено для промышленного производства: большая часть веществ осаждается внутри калютрона, так что его приходится периодически останавливать на обслуживание. Недостатки метода: малые производительность и коэффициенты использования вещества; большие энергетические и эксплуатационные затраты, сложность и дороговизна технического обслуживания, низкая производительность.

Электромагнитным методом осуществляется разделение как стабильных, так и радиоактивных изотопов. Электромагнитным методом осуществлено разделение практически всех стабильных изотопов. В случае короткоживущих изотопов ($T_{1/2} < 20$ мс) первичные ионы, создаваемые в ядерных реакциях, вводятся непосредственно в масс-сепаратор.

Основная сфера применения метода - получение небольших количеств чистых изотопов для лабораторного применения. Они используются для получения радиоактивных изотопов, необходимых для ядерной спектроскопии, для изучения взаимодействия ионов с твёрдым телом (при ионном внедрении и для других целей).

Электромагнитный метод впервые позволил получить килограммовые количества ^{235}U . Электромагнитный завод в Ок-Ридже (США) имел 5184 разделительные камеры — «калютроны». Вследствие высокой универсальности и гибкости электромагнитные установки с мощными источниками ионов используются для разделения изотопов ~ 50 элементов периодической системы в количествах от мг до сотен г и являются основным источником обеспечения изотопами научно-исследовательских работ и некоторых практических применений изотопов.

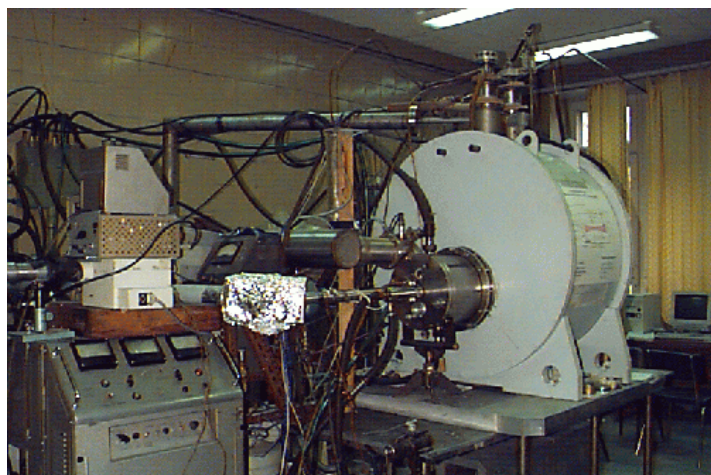
4.2 Ионный и циклотронный резонанс

Метод разделения изотопов, использующий ионно-циклотронный резонанс (ИЦР), является универсальным и в силу своей высокой эффективности одноступенчатым. По энергоэффективности и производительности он уступает методам, использующим центрифуги и газовую диффузию, однако, позволяет работать с малыми количествами веществ и широкой номенклатурой. Этого вполне достаточно для ряда медицинских задач. Суть метода заключается в селективном ИЦР-нагреве резонансных ионов многоизотопной плазмы, получаемой в плазменном источнике и транспортируемой в однородном магнитном поле с последующим разделением горячих и холодных ионов. Диапазон разделяемых масс практически вся таблица элементов, переход с одних масс на другие может происходить как при изменении частот ВЧ-генератора, так и изменении величины магнитного поля.

Для реализации метода последовательно осуществляются операции: ионизация паров элемента, изотопы которого необходимо разделить; создание потока спокойной плазмы с замагниченными ионами в достаточно протяженном однородном магнитном поле; селективное ускорение ионов выделяемого изотопа; разделение и сбор ускоренных ионов.

В однородном магнитном поле H ион с энергией E_u и массой M движется по круговой орбите с циклотронной частотой Ω и радиусом

$$r_H = \sqrt{\frac{2E_u}{M\Omega^2}} \quad (18)$$



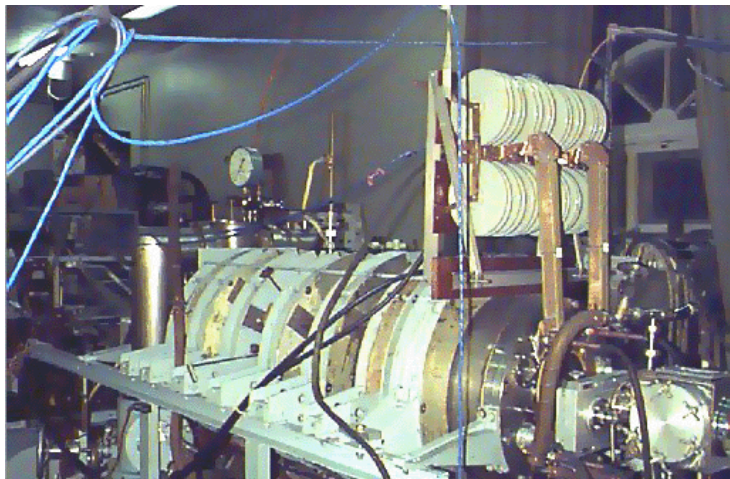
Если при этом на смесь ионов действует переменное электрическое поле с частотой ω , то энергию поглощают ионы, находящиеся в резонансе с полем: $\Omega = \omega$ (циклотронный резонанс). При этом r_H возрастает, что позволяет отделить эти ионы от других. Для реализации метода требуется протяжённый столб плазмы диаметром $2r_{H\max}$. Метод использован для обогащения ^{41}K ($\alpha=10$).

Рис. 10. Источник плазмы для установок электроно-циклотронного резонанса.

Ионно-циклотронный (ИЦР) метод разделения изотопов основан на селективном нагреве ионов выбранного изотопа в высокочастотном электрическом поле. Селективно нагретые ионы затем могут быть выделены на коллекторной системе как геометрически (за счет их большого ларморовского радиуса), так и с

помощью задерживающего потенциала на пластинах коллектора. Этот метод может быть использован для разделения изотопов любых металлов. Он наиболее эффективен для разделения изотопов элементов, которые не имеют удобных газообразных соединений, пригодных для использования в газовой центрифуге. В сравнении с электромагнитным сепаратором, единственным методом, позволяющим разделять изотопы таких элементов, ИЦР-метод позволяет обрабатывать большие потоки разделяемого вещества (сотни ампер по сравнению со 100 мА в электромагнитном сепараторе) при сравнимом коэффициенте разделения (у ИЦР — несколько десятков, у ЭМ - сепаратора — сотни). Это обещает повышение производительности и снижение себестоимости процесса разделения изотопов.

Для создания потока плазмы с большим поперечным сечением применяется источник плазмы в парах металлов, использующий СВЧ - разряд в условиях электронно - циклотронного резонанса (ЭЦР). Установка имеет сверхпроводящий магнит с магнитным полем до 3 Тл. СВЧ - разряд создается с помощью гиротрона непрерывного действия мощностью до 20 кВт.



В качестве примера можно упомянуть установку «Сирена», предназначенную для разделения изотопов лития. Поток литиевой плазмы создается с помощью продольного дугового разряда в парах лития. Резонансный нагрев целевого изотопа производится с помощью четырехфазной спиральной антенны. Селективно ускоренные ионы собираются на коллекторах различных конструкций.

Рис.11. Установка «Сирена».

Принцип ИЦР-разделения изотопов

Другим примером может служить установка «МЦИРИ» (Магнитный Циклотронный Ионный Резонанс Изотопов). На этой установке можно будет разделять изотопы любых элементов–металлов.

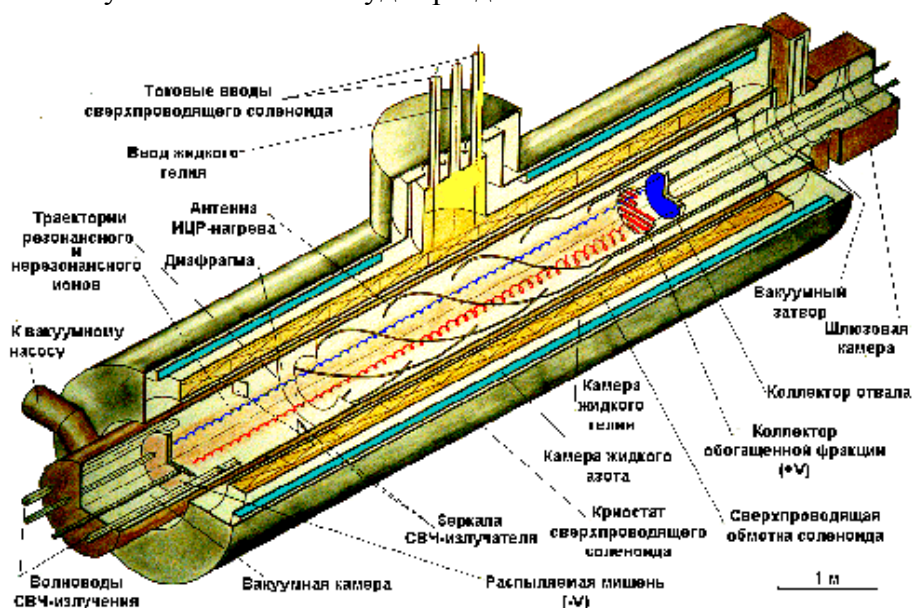


Рис. 12. Разделительная система МЦИРИ.

4.3 Плазменное разделение

В методе используя вращение плазмы под действием силы Лоренца или магнитное сжатие плазмы бегущей высокочастотной волной. В плазменной центрифуге могут быть получены высокие центробежные ускорения (до 10^8 м/с²), но при очень высокой температуре (например, 50000К). Для изотопов Kr, Ar, Ne, U $\alpha \approx 1,1 - 1,3$.

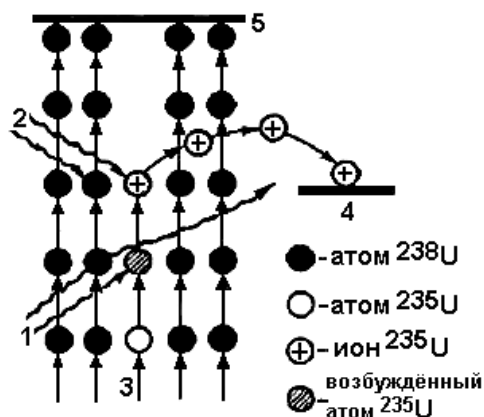
4.4 Оптические методы

Основаны на изотопическом сдвиге спектральных линий поглощения электромагнитного излучения. Если длина волны λ падающего на изотопную смесь атомов или молекул монохроматического света совпадает с линией поглощения одного из изотопов, то свет поглощают только атомы этого изотопа, переходя в возбуждённое состояние. Возбуждённые атомы отделяют от невозбуждённых фотохимическими и физическими методами (фотоионизация, фотолиз). Ввиду избирательности поглощения значение α может

быть высоким. Достигнутая в первичном акте селективность на практике может ухудшаться из-за обмена энергией возбуждения или зарядами при столкновении с другим изотопом, вторичных химических реакций и др. (При фотохимическом окислении, обогащение ^{200}Hg и ^{202}Hg идёт с $\alpha=4$).

Для оптического изотопного разделения используются лазеры. Лазерное излучение можно применять для селективного возбуждения электронных уровней атомов и колебательных уровней молекул. Если электронный уровень выше порога диссоциации, для распада молекулы достаточно одного фотона (одноступенчатый фотолиз); пример – обогащение D и ^{13}C при фотолизе формальдегида. При возбуждении на уровень (электронный или колебательный) ниже порога диссоциации необходим второй фотон с λ , достаточной для диссоциации (двухступенчатый фотолиз); примеры: обогащение ^{14}N , ^{15}N и ^{10}B и ^{11}B при фотолизе NH_3 и BCl_3 под действием ИК-излучения CO_2 -лазера и прошедшего через оптический фильтр УФ-излучения искры или лампы-вспышки; фотолиз UF_6 с помощью ИК-излучения и УФ-лазеров.

Для многоатомных молекул возможна многофотонная диссоциация под действием только ИК-излучения; примеры: обогащение изотопами при воздействии излучения CO_2 -лазера на SF_6 (^{32}S , ^{34}S), BCl_3 (^{10}B , ^{11}B) и др. При возбуждении на электронный или колебательный уровень выше порога химической реакции возможно ускорение реакции; примеры: обогащение ^{14}N , ^{15}N в реакции N_2+O_2 и ^{10}B , ^{11}B в реакции $\text{BCl}_3+\text{H}_2\text{S}$.



Для изотопного разделения с использованием атомарных паров металла необходимы лазер на красителях и УФ-лазер. Первый (излучающий обычно в видимой части спектра) производит селективное возбуждение одного изотопа, второй – ионизацию возбуждённых атомов.

Рис.13. Схема лазерного обогащения ^{235}U фотоионизацией: 1 – излучение возбуждающего лазера; 2 – возбуждение ионизирующего лазера; 3 – поток атомных паров; 4 – коллектор ионов; 5 – конденсатор пара.

Полученные ионы отклоняются электромагнитным полем к коллектору. Нейтральные пары собирают на другом коллекторе. Процесс лазерной фотоионизации атомов применён для изучения изотопного разделения Rb, Li, Ca, Nd, Sm, Eu, Cd, Dy, Er, Yb, U.

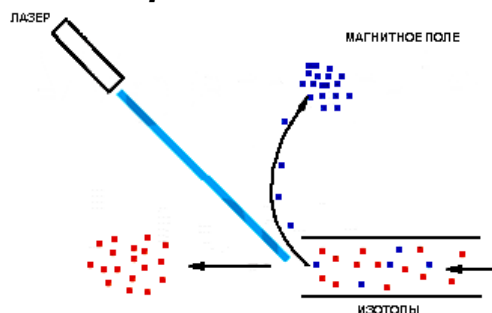
Достоинства лазерного изотопного разделения: универсальность, возможность воздействия только на один изотоп.

Лазерные методы разделения изотопов все шире внедряются в промышленность. Этому способствовала разработка новых типов лазеров, специально приспособленных для этой цели. Одним из важных направлений здесь является фотоионизационное разделение изотопов в атомных парах, основанное на двух и трехступенчатой ионизации и бесстолкновительной изотопоселективной диссоциации многоатомных молекул в поле лазерного излучения. Другое направление основано на лазерном стимулировании изотопоселективных химических реакций, включающее изотопоселективное лазерное воздействие на химический процесс и использование изотопоселективного колебательно-колебательного обмена, инициирующего химическую реакцию.

Некоторые техники разделения изотопов базируются на плазменных методиках. Сюда, в частности, относится разделение изотопов в разрядах постоянного тока с использованием таких эффектов, как «изотопный ветер» и изотопный катафорез.

В последнее время в промышленное разделение изотопов стали внедряться системы с бегущим магнитным полем, плазменные центрифуги и плазменные методы разделения изотопов, основанные на ионном циклотронном резонансном нагреве целевого изотопа.

4.5 Лазерные методы



Различные изотопы поглощают свет с немного различной длиной волны. При помощи точно настроенного лазера можно избирательно ионизировать атомы какого-то определенного изотопа. Получившиеся ионы можно легко отделить, допустим, магнитным полем (Рис.14). Такая технология имеет чрезвычайную эффективность, однако в промышленных масштабах пока не применяется.

Рис.14. Схема метода лазерного испарения

Лазерные методы разделения изотопов все шире внедряются в промышленность. Этому способствовала разработка новых типов лазеров, специально приспособленных для этой цели. Одним из важных направлений здесь является фотоионизационное разделение изотопов в атомных парах, основанное на двух и трехступенчатой ионизации и бесстолкновительной изотопоселективной диссоциации многоатомных молекул в поле лазерного излучения. Другое направление основано на лазерном стимулировании изотопоселективных химических реакций, включающее изотопоселективное лазерное воздействие на химический процесс и использование изотопоселективного колебательно-колебательного обмена, инициирующего химическую реакцию.

Некоторые техники разделения изотопов базируются на плазменных методиках. Сюда, в частности, относится разделение изотопов в разрядах постоянного тока с использованием таких эффектов, как «изотопный ветер» и изотопный катафорез.

В последнее время в промышленное разделение изотопов стали внедряться системы с бегущим магнитным полем, плазменные центрифуги и плазменные методы разделения изотопов, основанные на ионном циклотронном резонансном нагреве целевого изотопа.

5. ПРОМЫШЛЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

Производство изотопов – достаточно хорошо развитая и быстро развивающаяся отрасль мировой экономики. Современное атомное и термоядерное оружие функционирует на основе оружейных нуклидов высокой чистоты: урана-235, плутония-239, некоторых изотопов трансплутониевых элементов, способных к самопроизвольному делению, а также стабильных изотопов таких элементов, как водород (газообразный дейтерий, дейтериды металлов, тяжелая вода), бериллий, бор, литий. Установки по управляемому термоядерному синтезу требуют наработки изотопов дейтерия, трития, лития-6 и др. Источники излучения (рентгеновского, альфа-, бета-, гамма-излучения, нейтронов), тепла, электроэнергии и света работают на базе радионуклидов. Главными потребителями изотопной продукции являются предприятия ВПК, медицинские учреждения, электростанции (в настоящее время – атомные электростанции, в будущем – термоядерные), металлургические заводы, а также научно-исследовательские институты. значительная часть производимых веществ шла на фундаментальные научные исследования.

В последнее время основным потребителем изотопов (как стабильных, так и радиоактивных) становится медицина, которая в достаточно больших количествах закупает для радиологических исследований йод-131, технеций-99, индий-111 и пр. Сегодня более 70% производимых в мире стабильных изотопов и более 50% радиоактивных используется в медицине. Всплеск интереса медиков к изотопам объясняется высокой эффективностью их применения в диагностике. Именно для диагностических целей используется сегодня около 98% изотопов, поступающих в медицинский сектор. Уникальность изотопной диагностики заключается в ее точности, надежности, возможности частого применения, а главное, способности диагностировать заболевание уже на ранней стадии. Такие радионуклиды, как таллий-201 и рубидий-82, используются для получения изображения сердца, другие (например, технеций-99) используются при сканировании мозга, костных тканей, а также для диагностики таких заболеваний, как рак, болезнь Альцгеймера и др. При высокоэффективной изотопной диагностике, позволяющей определить динамику биохимических процессов во всех участках организма, используется углерод-11, азот-13, фтор-18. Ряд изотопов (палладий-103, иридий-192) в составе радиофармпрепаратов применяют для лечения раковых заболеваний, а некоторые изотопы используют как анальгетики и стерилизаторы.

В данной лекции мы рассмотрим современное состояние производства стабильных и радиоактивных изотопов. Сначала мы коротко остановимся на обогащении ^{235}U природного урана, затем перейдем к производству стабильных изотопов, потом обсудим роль ядерных реакций в синтезе изотопов и, наконец, обсудим роль атомных реакторов, термоядерных установок и ускорителей в производстве плутония и других радионуклидов.

5.1 Обогащение урана

Для целей ядерной энергетики и ядерного военного комплекса требуется уран-235, который способен поддерживать цепную реакцию деления. Его концентрация в природном уране низка — в среднем 0,7 %. Поэтому требуется обогащение природного урана до 2,4—25 % для энергетических ядерных реакторов и более высокое обогащение для военных целей. Обязательна операция доочистки урана (аффинаж) для превращения его в ядерно-чистый материал, который преобразуется затем в гексафторид урана (UF_6). Уран очищают от бора, кадмия, гафния, являющихся нейтрон поглощающими элементами, а также от редкоземельных элементов (гадолиний, европий и самарий). Аффинаж состоит в экстракционной очистке урана трибутилфосфатом после растворения уранового концентрата в азотной кислоте.

5.1.1 Гексафторид урана

Гексафторид урана UF_6 - твёрдое, легколетучее вещество, образует бесцветные прозрачные ромбические кристаллы, $a=9,900 \text{ \AA}$, $b=8,962 \text{ \AA}$, $c=5,207 \text{ \AA}$; плотность 5,06; температура плавления $64,5^\circ$, температура кипения $56,5^\circ$; $\Delta_{298}^\circ = -517 \text{ ккал/моль}$. При атмосферном давлении возгоняется, при повышенном – плавится с образованием бесцветной жидкости с высокой плотностью (3,66). Энергично взаимодействуют образуя UO_2F_2 и HF . В сухом виде вполне устойчив к кислороду и азоту; водородом и углеродом при нагревании восстанавливается до UF_4 . С насыщенными и ненасыщенными фторуглеродами (полностью фторированным) образует устойчивые растворы. Активно реагирует с большинством металлов. UF_6 может быть получен различными путями, в частности взаимодействием UF_4 со фтором или другими фторирующими агентами (ClF_3 , ClF_5 и др.).

Гексафторид урана по совокупности свойств является наиболее подходящим химическим соединением для изотопного обогащения природного урана. Технология фторирования в вертикальном плазменном реакторе включает производство чистого фтора, измельчение тетрафторида (UF_4) или оксида урана до состояния порошка с последующим его сжиганием в факеле фтора. Затем производится фильтрация гексафторида урана и его конденсация в системе холодных ловушек.

Предприятия России по преобразованию оксида урана в гексафторид расположены в Верхнем Нейвинске (Екатеринбургская обл.) и Ангарске (Иркутская обл.). Их совокупная производительность 20 – 30 тыс. т гексафторида урана в год. В промышленных масштабах производство гексафторида урана помимо России осуществляют в США, Великобритании, Франции и Канаде. Мощность заводов превышает потребность в производимой ими продукции (используется приблизительно 85% мощности). Производственная мощность предприятий России достаточна не только для удовлетворения внутренних потребностей, но и поставки значительного объема продукции на экспорт.

5.1.2 Разделение изотопов урана

Разделение изотопов всегда сопряжено со значительными трудностями, т.к. изотопы, представляющие собой незначительно отличающиеся по массе вариации одного элемента, химически ведут себя практически одинаково. Для разделения изотопов используют различия физических или химических свойств веществ, обусловленные различием в их изотопном составе.

Для разделения изотопов урана используются следующие технологии: электромагнитное разделение, газовая диффузия, жидкостная термодиффузия, газовое центрифугирование, аэродинамическая сепарация. Определенного внимания заслуживают следующие, пока промышленно неприменяемые методы: испарение с использованием лазера и химическое разделение.

5.1.3 Электромагнитный метод

Электромагнитный метод основан на том, что два иона, имеющие одну и ту же энергию, но различные массы, фокусируются в разных точках плоскости, если они проходят через однородное магнитное поле, перпендикулярное их траектории. Помещая источник ионов в центр однородного магнитного поля так, чтобы использовать несколько ионных лучей в разных направлениях можно добиться эффективного использования большого магнита. Коллекторы располагаются таким образом, что они пересекают каждый луч и собирают по отдельности два главных изотопа ^{235}U и ^{238}U с довольно большой степенью чистоты. Метод дает в одной установке большое разделение. Коэффициент разделения приближается к 100%, но производительность одной установки невелика. Общая производительность может быть увеличена за счет увеличения концентрации ^{235}U в исходном продукте.

Это была исторически первая техника, способная к производству оружейного урана. Она использовалась в электромагнитном сепараторе Y-12 в Ок-Ридже во время второй мировой войны. Двух этапов разделения достаточно для обогащения урана до 80-90%. Два остальных метода, доступных в то время – газовая диффузия, жидкостная термодиффузия – применялись для начального обогащения урана и увеличения выхода электромагнитного сепаратора по отношению к сырью из природного урана. Весь использованный в хиросимской бомбе уран произведен по этой технологии. В связи с высокими накладными расходами Y-12 был закрыт в 1946 году. В более позднее время только Ирак пытался промышленно использовать этот метод в своей атомной программе.

5.1.4 Газовая диффузия

Первая практически применяемая в промышленных масштабах технология разделения ^{238}U и ^{235}U была основана на газопроницаемости пористых оболочек. В основу метода положено различие скоростей теплового движения молекул изотопных веществ. Единственное соединение урана, обладающее свойствами, необходимыми для осуществления газовой диффузии, является гексафторид урана UF_6 . Давление насыщенных паров этого соединения достигает атмосферы при 56°C.

Несмотря на требование наличия для сильного обогащения тысяч ступеней, по затратам это более выгодный метод, чем электромагнитное разделение. Газодиффузионные предприятия по обогащению ^{235}U огромны и имеют большую производственную мощность. Главная трудность – создание надежных газодиффузионных барьеров, способных противостоять коррозионному действию UF_6 . Есть два основных типа таких барьеров: тонкие пористые мембраны и барьеры, собранные из отдельных трубочек. Мембраны представляют собой пленки с образованными травлением порами. Например, азотная кислота протравливает сплав 40/60 Au/Ag (Ag/Zn). Электролитическим травлением алюминиевой фольги можно получить хрупкую алюминиевую мембрану. Составные барьеры собираются из маленьких дискретных элементов, упакованных в относительно толстую пористую перегородку. Технология изготовления диффузионных барьеров продолжает оставаться засекреченной во всех странах, разработавших ее. Построенное во время второй мировой войны производство K-25 в Ок-Ридже (США) состояло из 3024 ступеней обогащения и продолжало функционировать до конца 1970-х. Разработка подходящего материала для барьеров оказалась сложным делом, что вызвало некоторую задержку с вводом в строй предприятия после войны, хотя даже частично законченный завод внес вклад в накопление ^{235}U для атомной бомбы «Малыш» (Little Boy), сброшенной на Хиросиму. В то время барьеры изготавливались из спеченного никелевого порошка, попытки создать

многообещающие мембраны из электролитически вытравленного алюминия провалились. К-25 изначально содержал 162000 м² мембранной поверхности. Это предприятие, с расширениями, произвело большую часть всего урана для армии США в шестидесятых. С усовершенствованием газодиффузионных барьеров производительность завода возросла в 23 раза. Диффузионное производство потребляет гораздо меньше электроэнергии по сравнению с электромагнитным, но ее расход все равно остается достаточно большим. В 1981 году, после модернизации, оно имело удельную потребляемую мощность на уровне 2370 кВт-ч/МПП-кг. Несмотря на то, что уран низкого обогащения – ценное сырье для производства высокообогащенного урана, газодиффузионные установки низкого обогащения невозможно легко переделать для производства урана высокого обогащения. Высокое обогащение требует много меньших по размеру ступеней, из-за резкого снижения коэффициента обогащения и проблем с критичностью (накопление критической массы урана) у больших по размеру блоков. Огромные размеры обогатительной системы ведут к длительному времени заполнения ее материалом (обогащаемым веществом), до начала выхода продукта. Обычно это время установления равновесия составляет 1-3 месяца. Технология газовой диффузии широко использовалась во множестве стран, даже Аргентина создала действующее обогатительное предприятие для своей тайной оружейной программы (в настоящее время прекращенной). В 1979 году более 98% всего урана производилось с использованием этого процесса. К середине 1980-х эта доля сократилась до 95% с освоением метода центрифугирования.

5.1.5 Жидкостная термодиффузия

Явление изменения диффузионного равновесия газа при наличии перепада температур, также широко используется в практике разделения изотопов. Термодиффузионное разделение изотопов урана происходит в жидком UF₆, находящемся под большим давлением между двумя поверхностями – горячей и холодной. Благодаря разности масс изотопов урана и сложным межмолекулярным силам, происходит разделение изотопов.

Жидкостная термодиффузия оказалась первой технологией, на которой были получены существенные количества низкообогащенного урана. Она применялась в США во время Манхэттенского проекта для увеличения КПД сепаратора Y-12. Это самый простой из всех методов разделения, но предельная степень обогащения по ²³⁵U всего ~1% (завод S-50 в Ок-Ридже производил 0.85-0.89% урана-235 в конечном продукте). Серьезным недостатком этого метода является большое потребление энергии.

5.1.6 Газовое центрифугирование

Хотя уже существующие мощности – по большей части газодиффузионные, доминирующим способом разделения изотопов для новых производств является газовое центрифугирование. Каждая центрифуга обеспечивает гораздо больший коэффициент разделения, чем одна газовая ступень. Требуется много меньших ступеней, всего около тысячи, правда стоимость каждой центрифуги гораздо выше. Газовое центрифугирование требует ~1/10 часть энергии, требующейся газовой диффузией (его энергопотребление 100-250 кВт-ч/МПП-кг) и обеспечивает более легкое наращивание масштаба производства. Из развивающихся ядерных стран этой достаточно сложной технологией владеют Пакистан и Индия.

5.1.7 Аэродинамическая сепарация

Аэродинамическое разделение разработано в ЮАР (процесс UCOR, использующий вихревые трубки с давлением 6 бар) и Германии (используются искривленные сопла, работающие с давлением 0.25-0.5 бар). Единственная страна, применявшая этот метод на практике – ЮАР, где было произведено 400 кг оружейного урана на предприятии в Валиндабе, закрытом в конце восьмидесятых. Коэффициент разделения ~1.015, энергозатраты ~3300 кВт-ч/МПП-кг.

5.1.8 Испарение с использованием лазера.

AVLIS (atomic vapor laser isotope separation). Технология, так и воплощенная в производство, разрабатывалась в США в течении 1970-80-х гг. и отмерла вследствие общего переизбытка разделяющих мощностей и сокращения арсенала вооружений.

5.1.9 Химическое разделение

Химическое разделение урана разрабатывалось в Японии и Франции, но, как и AVLIS, никогда не использовалось. Французский метод Chemex использует противоток в высокой колонне двух несмешиваемых жидкостей, каждая содержащая растворенный уран. Японский метод Asahi использует реакцию обмена между водным раствором и мелкоизмельченной смолой, через которую медленно просачивается раствор. Оба способа нуждаются в катализаторах для ускорения процесса концентрации. Процесс Chemex нуждается в

электричестве на уровне 600 кВт-ч/МПП-кг. Ирак разрабатывал эту технологию (в виде смешанного производства Chemex/Asahi) для обогащения U-235 до 6-8% и последующем дообогащении в калютроне.

Приблизительные энергетические эффективности указанных методов по отношению к газовой диффузии: менее 0.01 – AVLIS (если доведена до промышленного употребления), 0.10-0.04 – газовое центрифугирование, 0.30 – химическое разделение, 1.00 – газовая диффузия, 1.50 – аэродинамическая сепарация. Перспективно электромагнитное разделение, а также жидкостная термодиффузия.

Замечание. Разделительная способность обогащательного завода измеряется в единицах массы переработанного вещества (МПП) за единицу времени, например МПП-кг/год или МПП-тонн/год. Выход обогащенного продукта с предприятия заданной мощности зависит от концентрации нужного изотопа во входной породе, выходных отходах и конечном продукте. Исходное содержание полезного изотопа определено природным его содержанием. Зато два остальных параметра можно изменять. Если уменьшить степень извлечения изотопа из исходного вещества, можно увеличить скорость его выхода, но платой за это будет увеличение требуемой массы сырья. Это подчиняется

$$P = \frac{U}{V(N_P) + \frac{N_P - N_F}{N_F - N_W} V(N_W) - (1 + \frac{N_P - N_F}{N_F - N_W}) \cdot V(N_F)} \quad (19)$$

отношению:

где P - выход продукта, U - разделительная способность, N_P , N_F , N_W - молярные концентрации изотопа в конечном продукте, сырье и отходах. $V(N_P)$, $V(N_W)$, $V(N_F)$ разделительные потенциальные функции для каждой концентрации. Они определяются как:

$$V(N) = (2N - 1) \ln\left(\frac{N}{1 - N}\right) \quad (20)$$

Принимая остаточную концентрацию в 0.25%, завод с производительностью 3100 МПП-кг/год произведет 15 кг 90% ^{235}U ежегодно из натурального урана. Если взять в качестве сырья трехпроцентный ^{235}U (топливо для АЭС) и концентрацию 0.7% в отходах производства, тогда достаточно мощности 886 МПП-кг/год для того же выхода.



5.2 Производство стабильных изотопов

Производство стабильных изотопов (дейтерий, изотопы бора, бериллия и т.п.) для нужд ядерной индустрии давно осуществляется в промышленных масштабах. методы ректификации, химического обмена и электролиза для выделения дейтерия.

Рис. 1. Технологическая линия получения изотопа ^{13}C

В последнее время резко возросли потребности в стабильных изотопах медицинского назначения. Стабильный изотоп кислорода ^{18}O используется для ранней диагностики рака на позитронно-эмиссионных

томографах (ПЭТ). Недавно фирма «Оксимед» (Роцино) начала его промышленное производство. Проект рассчитан на производство 10 кг изотопа кислорода ^{18}O в год, вся продукция идет на экспорт.

Необходимость массового использования медицинских препаратов меченных изотопом ^{13}C для диагностических целей требует существенного увеличения его мирового производства до сотен кг в год. К сожалению, стоимость его получения традиционными методами очень высока. Более перспективной в этом смысле является лазерная технология разделения стабильных изотопов элементов средних масс, которая при производстве изотопа ^{13}C дает возможность существенно снизить себестоимость. На основе разработок ГНЦ РФ ТРИНИТИ в г. Калининграде пущен завод с объемом выпуска 15 кг в год изотопа ^{13}C , причем на этом же оборудовании получают в год до 150 кг в год изотопа ^{12}C с обогащением 99.99%.

Производство высокообогащенного изотопа ^{13}C осуществляется по комбинированной технологии, при которой обогащение производится в 2 приема:

- на первой (лазерной) стадии осуществляется селективная мультифотонная диссоциация молекул фреона при помощи лазерного излучения и получается продукт с 30-35% содержанием ^{13}C при производительности 3-х модулей до 1,5 г/час (при уменьшении производительности до 0,6 г/час можно получить 90% обогащение);
- на второй стадии более высокое обогащение до 99,9% получается традиционным способом на центрифугах.

Важно, что получаемый по этой технологии $^{13}\text{CO}_2$ содержит пониженную концентрацию тяжелых изотопов кислорода по сравнению с $^{13}\text{CO}_2$, получаемым другими методами (обычное содержание ^{18}O в $^{13}\text{CO}_2$ - 5-7%).

Одновременно завод выпускает соединения, меченные стабильным изотопом ^{13}C : CO_2 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , CaCO_3 , Хладон-114B2 (1,1,2,2-Тетрафтордибромэтан) $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, ^{13}C -мочевина: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

В последние годы многие российские изотопные предприятия, работавшие ранее исключительно на нужды ВПК и атомной энергетики, переориентировались на выпуск изотопов для медицинских целей, в том числе - стабильных.

Предприятие «Обеспечение РФЯЦ-ВНИИЭФ» совместно с Российским Федеральным Ядерным Центром – Всероссийским Научно-исследовательским Институтом Экспериментальной Физики (г.Саров) выпускает в промышленных объемах целый ряд стабильных изотопов и постоянно расширяет номенклатуру продукции, получаемой в том числе и с помощью новых (нецентрифужных) методов наработки. Номенклатура изотопной продукции включает, углерод -13 и 12, кремний-28, 29 и 30, сера-32, 33, 34 и 36, цинк- 64, 66, 67, 68, 70, криптон- 78, 80, 82, 83, 84, 86, ксенон-124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134 и 136, молибден-100, германий-76, селен-74, никель-58, 61 и 64, кислород-18.

Электрохимический завод, ПО ЭХЗ, г.Зеленогорск – выпускает изотоп ^{57}Fe 80% обогащением, а также широкую гамму изотопов титана, хрома никеля, теллура, олова, свинца и иридия. Объем выпускаемых за год продуктов достигает нескольких сотен килограммов. Изотопы ПО «ЭХЗ» применяются в атомной энергетике, медицине, электронике, в научных исследованиях микромира и макрокосмоса. Завод имеет ряд каскадов для производства небольших количеств изотопов уникально высоких концентраций.

Крупнейший российский производитель изотопов, челябинское ПО "Маяк" более чем вдвое увеличил производство кобальта-60, который активно используется в том числе и для стерилизации медицинских инструментов (излучаемые этим изотопом гамма-лучи разрушают микроэлементы и биосубстанции). Димитровградский НИИ атомных реакторов освоил производство вольфрама-188, необходимого для терапии онкологических заболеваний. Госпредприятие "Сибирский химический комбинат", выпускавшее в последнее время изотопы преимущественно для ядерно-топливного цикла АЭС, начало производство кислорода-18, который будет использоваться исключительно в медицинских целях. Помимо производства изотопов в России все более активно идет производство радиофармпрепаратов на их основе, разворачивается и сеть лечебных центров, в которых возможно использование радионуклидов и стабильных изотопов, как для диагностики, так и терапии.

Лекция 8. ПРОИЗВОДСТВО РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Часть 1:

- 1.1 Механизмы ядерных реакций**
- 1.2 Типы ядерных реакций**
- 1.3 Цепные процессы деления атомных ядер**

Часть 2:

- 1.4 Процессы термоядерного синтеза**
- 1.5 Энергетика ядерных реакций**
- 1.6 Кинетика и выход ядерной реакции**

НЕЙТРОННЫЕ МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ИЗОТОПОВ

- 2.1 Источники нейтронов по реакции (a,n)**
- 2.2 Фотонейтронные источники**
- 2.3 Генераторы нейтронов**
- 2.4 Ядерный реактор как источник нейтронов деления**
- 2.5 Нарabотка изотопов в ядерных реакторах**

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОТОПОВ НА УСКОРИТЕЛЯХ

- 3.1 Ускорители, как источники излучений для синтеза изотопов**
- 3.2 Нарabотка радионуклидов на ускорителях**
- 3.3 Производство радиоизотопов для целей ядерной медицины**

1. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Ядерные реакции - процессы, идущие при столкновении ядер или элементарных частиц с др. ядрами, в результате которых изменяются квантовое состояние и нуклонный состав исходного ядра, а также появляются новые частицы среди продуктов реакции.

Ядерные реакции – превращения атомных ядер при взаимодействии с элементарными частицами, γ -квантами или друг с другом. Впервые ядерные реакции начал изучать Э.Резерфорд.

В ходе ядерных реакций атомные ядра претерпевают превращения в результате их взаимодействия с элементарными частицами и другими атомными ядрами. Это основной метод изучения структуры ядра, получения новых изотопов и элементов.

Для осуществления ядерной реакции необходимо сближение частиц (нуклона и ядра, двух ядер и т. д.) до расстояния $\sim 10^{-13}$ см, или до ~ 1 ферми (радиус сильного взаимодействия), между частицей и поверхностью ядра или между поверхностями ядер. При больших расстояниях взаимодействие заряженных частиц чисто кулоновское. В ядерных реакциях выполняются законы сохранения энергии, импульса, углового момента, электрического и барионного зарядов. Ядерные реакции обозначаются символом $a(b, c)d$, где a - исходное ядро-мишень, b - налетающая частица, c — новая вылетающая частица, d — результирующее ядро.

Большое число ядерных реакций протекает с образованием промежуточного составного ядра, которое отдает свою энергию возбуждения путем эмиссии γ -квантов и переходит при этом в основное состояние конечного продукта. Следствием взаимодействия бомбардирующих частиц (ядер) с ядрами мишени может быть:

- 1) Упругое рассеяние, при котором ни состав, ни внутренняя энергия не меняются, а происходит лишь перераспределение кинетической энергии в соответствии с законом внутреннего удара.
- 2) Неупругое рассеяние, при котором состав взаимодействующих ядер не меняется, но часть кинетической энергии бомбардирующего ядра расходуется на возбуждение ядра мишени.
- 3) Собственно ядерная реакция, в результате которой меняются внутренние свойства и состав взаимодействующих ядер.

В общем случае следует рассматривать процесс, в котором ядро – «мишень» (материнское ядро), подвергается воздействию (бомбардировке) нейтронами, протонами, α - частицами, дейтронами или тяжелыми ядрами атомов. В ядерную реакцию вступают лишь частицы, обладающие большой избыточной энергией. Общим признаком ядерной реакции является образование сложного, составного ядра - ядра мишени, поглотившего бомбардирующую частицу с ее дальнейшим распадом и образованием нового ядра (дочернего ядра).

Размеры ядра атома малы, и чтобы бомбардирующая частица прошла это расстояние, ей нужно немного времени t (t около 10^{-22} с), которое называют характерным ядерным временем. В действительности, частица взаимодействует с ядром в течение времени t_I , которое во много раз превышает характерное ядерное время t , а время жизни составного возбужденного ядра составляет 10^{-16} - 10^{-13} с. За этот промежуток времени энергия, которую внесла в ядро частица, перераспределяется между нуклонами составного ядра, обладающего, в целом, избыточной энергией и находящегося в возбужденном состоянии. Затем ядро переходит в стабильное состояние, теряя избыток энергии в виде электромагнитного γ - кванта или выбрасывая часть ядерных частиц, обладающих некоторой энергией - энергией радиоактивного распада.

1.1 Механизмы ядерных реакций

Характер взаимодействия налетающей частицы с ядром зависит от её кинетической энергии, массы, заряда и др. характеристик. Он определяется теми степенями свободы ядра (ядер), которые возбуждаются в ходе столкновения. Различие между ядерными реакциями включает и их различную длительность. Если налетающая частица лишь касается ядра-мишени, а длительность столкновения приблизительно равна времени, необходимому для прохождения налетающей частицей расстояния, равного радиусу ядра-мишени (т. е. составляет $\sim 10^{-22}$ с), то такие ядерных реакций относят к классу прямых ядерных реакций. Общим для всех прямых ядерных реакций является селективное возбуждение небольшого числа определённых состояний (степеней свободы). В прямом процессе после 1-го столкновения налетающая частица имеет достаточную энергию, чтобы преодолеть ядерные силы притяжения, в область действия которых она попала. Примерами прямого взаимодействия являются неупругое рассеяние нейтронов (n, n'), реакции обмена зарядом, например, (p, n). Сюда же относят процессы, когда налетающий нуклон и один из нуклонов ядра связываются, образуя дейтрон, который вылетает, унося почти всю имеющуюся энергию (реакция подхвата (p, d)), или когда ядру передаётся нуклон из налетающей частицы (реакция срыва, например, (d, p)). Продукты прямых ядерных реакций летят преимущественно вперёд.

Вклад прямых процессов в полное сечение взаимодействия налетающей частицы с ядром-мишенью относительно мал. Угловые распределения продуктов прямых ядерных реакций (зависимость вероятности

вылета от угла, отсчитанного от направления пучка) позволяют определить квантовые числа селективно заселяемых состояний в каждой конкретной ядерной реакции, а величина сечения при заданной энергии— структуру этих состояний.

Если падающая частица (например, нуклон) не покидает область взаимодействия (ядро-мишень) после первого столкновения, то она вовлекается в каскад последовательных столкновений, в результате которых её начальная кинетическая энергия постепенно распределяется среди нуклонов ядра и возбуждёнными оказываются мн. степени свободы, а состояние ядра постепенно усложняется. В ходе этого процесса на отд. нуклоне или группе нуклонов (кластере) может сконцентрироваться энергия, достаточная для их эмиссии из ядра. Такая эмиссия происходит до установления равновесия в ядре и поэтому называется предравновесной. Угол испускания ещё может оставаться сильно скоррелированным с направлением падающего на мишень пучка.

В процессе дальнейшей релаксации наступает статистическое равновесие и образуется составное ядро (компаунд-ядро), время жизни которого $\sim 10^{-14}—10^{-18}$ с. Распад составного ядра не зависит от способа его образования. Тип распада определяется энергией возбуждения, угловым моментом, чётностью и изотопическим спином ядра. Энергетический спектр частиц, испускаемых в процессе девозбуждения составного ядра, характеризуется максвелловской формой и симметричным распределением «вперёд—назад» относительно пучка (в системе центра инерции). В случае распада средних и тяжёлых составных ядер вероятность испускания нейтронов значительно превышает вероятность эмиссии заряженных частиц, вылету которых препятствует кулоновский барьер ядра. В тяжёлых ядрах с испусканием нейтронов конкурируют процессы деления ядер и альфа-распада.

1.2 Типы ядерных реакций

Для фиксированных налетающих частиц и ядер мишени возможно несколько типов ядерных реакций. Вероятность протекания той или иной из них зависит от характеристик сталкивающихся частиц (в первую очередь от их кинетической энергии) и связана с сечением реакции - величиной эффективной площади, характеризующей ядро как мишень для налетающей частицы и являющейся мерой вероятности того, что частица и ядро вступят во взаимодействие. Если в ядерной реакции участвуют частицы с ненулевыми спинами, то сечение зависит от ориентации спинов. Поэтому если налетающие частицы или частицы мишени поляризованы, т. е. их спины ориентированы не хаотично, а частично упорядочены, то сечение будет зависеть от ориентации спинов. Количественно ориентация спинов частиц пучка описывается вектором поляризации. В экспериментах не всегда можно непосредственно измерять сечение реакции. Непосредственно измеряемой величиной является т. н. выход реакции - число зарегистрированных вторичных частиц - продуктов ядерной реакции.

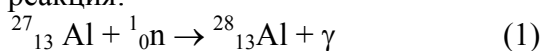
Рассмотрим некоторые типы ядерных реакций, в результате которых получаются возбужденные ядра. Ядерные реакции сопровождаются корпускулярным и электромагнитным излучением, а сумма зарядов и массовых чисел исходного материнского ядра и вступающей с ним во взаимодействие частицы равна сумме зарядов и массовых чисел вновь образованного ядра и частиц, возникающих в результате ядерной реакции.

Реакции под действием нейтронов наиболее вероятны в области низких энергий налетающих нейтронов. Отсутствие у нейтрона электрического заряда позволяет ему беспрепятственно проникать в ядро при сколь угодно малых энергиях и вызывать ядерные реакции. При этом сечения реакций изменяются от Мб до мб ($1 \text{ барн} = 10^{-28} \text{ м}^2$). В случае медленных нейтронов основным процессом для большинства ядер является радиационный захват нейтрона (n, γ) с образованием составного ядра. Сечение процесса имеет резонансный характер. С увеличением энергии нейтрона вероятность его радиационного захвата падает, а сечение упругого рассеяния увеличивается. В реакциях последовательного радиационного захвата нейтронов (например, в реакторах) образуются трансурановые элементы. При последующем росте энергии нейтрона становятся возможными процессы неупругого рассеяния нейтронов с возбуждением низколежащих состояний ядра-мишени малой энергии, а также реакции деления ядер (n, f) и реакции с вылетом заряженных частиц (n, p) и (n, α). Дальнейшее увеличение энергии нейтрона приводит к реакции типа ($n, 2n$), (n, np). Для медленных нейтронов важны их волновые свойства. Если энергия нейтрона $\approx 0,025$ эВ, то длина волны де Бройля 10^{-8} см и соизмерима с межатомными расстояниями в твёрдом теле. В этих условиях может наблюдаться дифракция нейтронов, которая используется для изучения строения твёрдых тел.

Поглощение нейтронов ядрами мишени хорошо протекает с медленными (тепловыми) нейтронами, имеющими энергию, близкую к энергии теплового движения частиц среды. Дальнейший вид радиоактивного распада составного возбужденного ядра зависит от энергии, привнесенной атакующим нейтроном.

Реакция поглощения тепловых нейтронов завершается излучением избыточной энергии в виде γ - квантов.

Примером является ядерная реакция:



Ядра изотопов, получающиеся в результате реакции мишени с тепловыми нейтронами, как правило, нестабильны и в дальнейшем претерпевают радиоактивный распад. Это свойство используют в технике для получения радиоактивных изотопов тех же атомов, что и материал мишени.

Для того чтобы из возбужденного составного ядра была выброшена электрически заряженная частица, необходима энергия, достаточная преодоления ядерных сил (потенциального барьера) возбужденного ядра. Потенциальный барьер в ядре С составляет 3,1 МэВ, а для ядер Pb - 21,8 МэВ. Эту энергию приносит атакующий нейтрон с энергией превышающей тепловую.

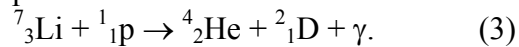
Примером является ядерная реакция:



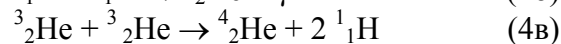
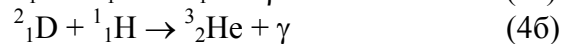
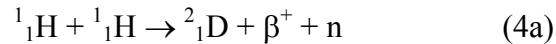
В реакции под действием заряженных частиц (p, d, t, α ,...) основными процессами также являются упругое и неупругое рассеяния, радиационный захват, реакции (p, n), (n, α), (p, f) и др. Отличия от ядерной реакции, вызванных нейтронами, связаны с зарядом частиц. Вероятность ядерной реакции (сечение) заметно отличается от 0, начиная с энергии, при которой проникаемость кулоновского барьера достаточно велика. С увеличением заряда растёт высота кулоновского барьера ядра. В упругом рассеянии существ, вклад в сечение даёт кулоновское взаимодействие.

Поглощение протонов материалом мишени является высокоэнергетической реакцией с образованием возбужденных ядер претерпевших радиоактивный распад с излучением энергии в виде γ -квантов и заряженных ядерных частиц или ядер.

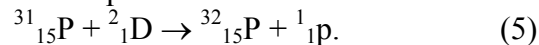
Пример реакции с участием протонов:



К этому типу ядерных реакций относятся реакции протонного цикла, итогом которых является превращение четырёх протонов в ядро He:

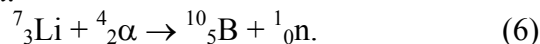


Поглощение дейтрона, т.е. ядерной частицы, состоящей из нейтрона и протона с энергией связи 2,22 МэВ, материалом мишени приводит к тому, что связь частиц в дейтроне нарушается, нейтрон дейтрона поглощается ядром мишени, а протон отторгается:



На характер реакций с участием дейтрона большое влияние оказывают его структурные особенности—малая энергия связи (~2,23 МэВ), относительно большой (по сравнению с близкими по массовому числу А ядрами) радиус ($4 \cdot 10^{-13}$ см). Дейтрон в ядерной реакции легко расщепляется, и с ядром-мишенью взаимодействует только один из его нуклонов. Доминирующий механизм реакции - прямой. Однако во многих случаях дейтрон ведёт себя аналогично другим заряженным частицам и с большой вероятностью испытывает упругое и неупругое рассеяния, вызывает реакции (d, t), (d, α) и др.

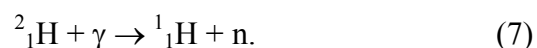
Поглощение α -частиц ядрами материала мишени приводит к образованию возбужденного ядра и его стабилизации с выбросом нейтрона:



Кроме упругого и неупругого рассеяний важный тип ядерных реакций представляют квазиупругие процессы (p, p'), (${}^3\text{He}$, t) и др., когда вылетевшая частица по своим характеристикам (в том числе - энергии) мало отличается от падающей. Если налетающая и вылетающая частицы обмениваются зарядом, то в квазиупругих реакциях при энергиях ~100 МэВ на нуклон наблюдаются т. н. зарядово-обменные резонансы. Исследования этих процессов дают информацию о взаимодействии нуклонов в ядрах и свойствах ядерных мезонных полей. При теоретическом описании квазиупругих процессов часто используют понятия оптики. В этом случае рассеяние частицы на ядре, состоящем из многих нуклонов, трактуют как прохождение падающей волны через среду, оптические свойства которой определяются потенциалом, параметры которого подбираются из условия соответствия расчётных и экспериментальных данных. Аналоги таких оптических явлений, как дифракция, также обнаруживаются в рассеянии лёгких ядер ($2 < Z < 12$) на ядрах.

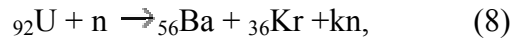
Взаимодействие электронов и мюонов с ядрами носит электромагнитный характер. Это позволяет использовать мюоны для выявления распределения заряда в ядрах, получения информации об угловых моментах, вероятностях различных переходов, спиновых возбуждениях. Электроны могут испытывать упругое и неупругое рассеяния на ядрах. Если энергия электронов достаточна, то идут процессы выбивания протонов из ядра (e, p). Взаимодействие мюонов с ядрами происходит через захват мюона с орбиты мюонного атома. Захвату предшествуют торможение мюона в веществе и захват на далёкую мюонную орбиту. При этом образуется мюонный атом.

Фотоядерные реакции протекают в случае воздействия на ядро мишени γ -кванта с энергией, более 8 МэВ:



Важным типом ядерной реакции является реакция деления ядер.

Примером может служить реакция:



где $k > 1$.

Основной источник γ -квантов - тормозное излучение, имеющее непрерывный спектр. При энергиях γ -квантов ~ 10 МэВ энергетическая зависимость сечения их поглощения ядром характеризуется широким максимумом. При больших энергиях идут процессы выбивания нуклонов из ядра, например, (γ, n) , фрагментация нуклонов в ядре и фоторождение пионов (γ, π) . В делящихся ядрах с большой вероятностью идёт реакция фотоделения (γ, f) . В области энергий γ -квантов, больших нескольких десятков МэВ, фотоделение ядер становится возможным практически для всех элементов. Фотоделение ядер в области промежуточных энергий (~ 100 МэВ) практически всегда сопровождается вылетом достаточно большого числа нейтронов и лёгких ядерных фрагментов.

В случае реакций с тяжёлыми ионами во взаимодействие вовлекаются большие массы, во входном канале реализуются очень большие угловые моменты, а длина волны де Бройля λ мала по сравнению с характерными размерами области взаимодействия ядер. Например, в реакции $U + U$ при энергии налетающего иона ~ 1 МэВ на нуклон орбитальный угловой момент достигает $600 \hbar$, а $\lambda \approx 4 \cdot 10^{-13}$ см. Малость λ означает, что с хорошей точностью можно говорить о движении взаимодействующих ядер по траектории. Ядра при этом обмениваются нуклонами, энергией, изменяют форму, что, в свою очередь, влияет на их движение по траектории. Представление о движении по траектории удобно использовать для классификации ядерных реакций с тяжёлыми ионами.

В зависимости от величины прицельного параметра b (расстояния, на котором частица прошла бы мимо центра ядра-мишени, если бы взаимодействие отсутствовало) осуществляются ядерные реакции разного типа. При больших значениях прицельного параметра сталкивающиеся ядра A_1, A_2 оказываются вне области действия ядерных сил—взаимодействие чисто кулоновское: либо упругое рассеяние, либо кулоновское возбуждение ядра. При касательных столкновениях ядер A_1, A_2 ($b > b'$) идут только прямые реакции (**Рис. 1а**). При ещё меньших значениях b ($b_{\text{кр}} \leq b \leq b'$) наблюдаются глубоко неупругие столкновения (**Рис. 1б**). Для них характерны большая величина потерь кинетической энергии, которая переходит во внутреннюю энергию возбуждения ядер, большие ширины массовых и зарядовых распределений. Кинетическая энергия ядер в выходном канале приближённо равна их энергии кулоновского отталкивания. Максимумы проинтегрированных по энергии и углу зарядовых распределений продуктов реакции располагаются около значений зарядов сталкивающихся ядер. Различным парциальным волнам, которые дают вклад в глубоко неупругие столкновения, отвечают разные времена взаимодействия и вследствие этого разные углы отклонения налетающего ядра. Поэтому исследование корреляций характеристик реакций с угловыми распределениями даёт информацию о развитии процесса во времени. При глубоко неупругих столкновениях формируется двойная ядерная система, которая живёт приблизительно 10^{-20} с, а затем распадается на два фрагмента: A_1^*, A_2^* , не достигая состояния статистического равновесия.



Рис. 1. Классификация реакций с тяжёлыми ионами по значению прицельного параметра b и времени протекания реакции.

При значениях $b \leq b_{\text{кр}}$ ядра сближаются настолько, что становятся возможными процессы слияния ядер (**Рис. 1в**). Образовавшееся при слиянии составное ядро эволюционирует в направлении статистического равновесия. Процесс, как правило, заканчивается или испарением лёгких частиц и образованием остаточного ядра, или делением на два осколка $A/2$. Реакции слияния перспективны в связи с возможностью синтеза в этом процессе сверхтяжёлых элементов. Доля столкновений, ведущих к образованию составного ядра, зависит от произведения зарядов сталкивающихся ядер Z_1, Z_2 . Если $Z_1 \cdot Z_2 > 2000$, то эта доля становится малой.

При анализе ядерных реакций с тяжёлыми ядрами принято выделять реакции квазиделения. Они заполняют переходную область между глубоко неупругими столкновениями и реакциями слияния. Для продуктов квазиделения характерны полная релаксация кинетической энергии и типичные для деления угловые распределения. Однако в отличие от реакций слияния, которые проходят стадию составного ядра, форма системы не успевает стать равновесной до момента развала на два фрагмента.

1.3 Цепные процессы деления атомных ядер

При делении ядра урана тепловой нейтрон с энергией ~ 0.1 эВ освобождает энергию ~ 200 МэВ. Существенным моментом является то, что этот процесс сопровождается появлением нейтронов, способных вызывать деление других ядер урана – цепная реакция деления. Таким образом, один нейтрон может дать начало разветвленной цепи делений ядер, причем число ядер, участвующих в реакции деления будет экспоненциально возрастать. Открылись перспективы использования цепной реакции деления в двух направлениях:

управляемая ядерная реакция деления – создание атомных реакторов;

неуправляемая ядерная реакция деления – создание ядерного оружия.

Деление атомных ядер, распад атомного ядра на 2 (реже 3 или 4) осколка. Деление атомных ядер под действием нейтронов впервые обнаружено О.Ганом и Ф.Штрассманом (1938). Сопровождается выделением вторичных нейтронов, гамма-квантов и выделением энергии. В дальнейшем это позволило осуществить ядерные цепные реакции, создать ядерные реакторы и реализовать ядерный взрыв (атомную бомбу). Самопроизвольное (спонтанное) деление атомных ядер (открыто Г.Н.Флеровым и К.А.Петржаком (1940)) наблюдается лишь у тяжелых элементов (например, у урана) и ограничивает возможность существования более тяжелых трансурановых элементов.

При делении ядра обычно образуются два осколка с массовыми числами A_1 и A_2 и зарядами Z_1 и Z_2 , а также γ -излучение, нейтрино и в среднем от двух до трех нейтронов. Полное энергосодержание на один акт деления ядра урана-235 равно примерно 200 МэВ. Такое энергосодержание определяет огромную теплотворную способность ядерного топлива, превышающую в миллионы раз теплотворную способность химического топлива. Так, например, для получения 1 МВт/сут расходуется всего 1,05 г ^{235}U . Вторичные нейтроны поддерживают цепную реакцию.

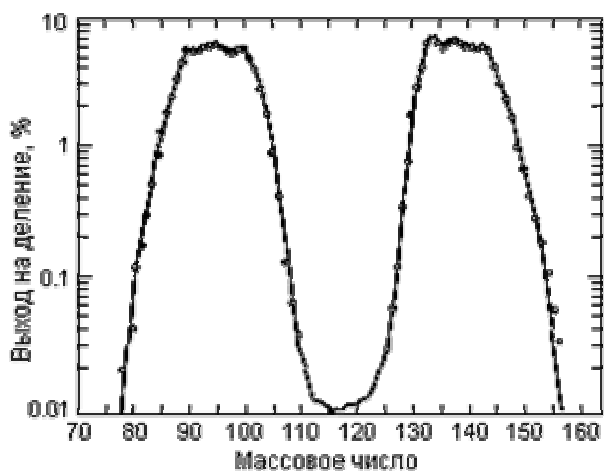
Деление ядер под действием тепловых нейтронов возможно только для четно-нечетных или нечетно-нечетных ядер с $Z > 90$. ^{235}U способен к делению под действием **нейтронов** любых энергий, в том числе – тепловых. Реакции деления других тяжелых нуклидов имеют барьер; например, для деления ^{238}U и ^{232}Th необходимы нейтроны с энергией выше 1 МэВ. Большинство элементов, более тяжелых, чем висмут, делятся под воздействием **протонов**, если энергия протонов достаточно велика, чтобы преодолеть кулоновское отталкивание ядра.

Различают два вида деления тяжелых атомных ядер на две части с приблизительно одинаковой массой:

а) **спонтанное** (самопроизвольное) деление, при котором ядро расщепляется без всякого внешнего вмешательства, т.е. без привнесения энергии (безпороговое деление);

б) **индуцированное** (вынужденное) деление ядер – деление после слабого возбуждения атомного ядра (пороговое деление – начинается после достижения нейтроном энергии определённой величины). Этот вид деления представляет собой один из видов распада находящихся в возбужденном состоянии ядер, т.е. один из видов выделения энергии составным ядром.

Ядра с $Z < 90$ делятся под действием нейтронов только вынужденным способом, причем энергия возбуждения, необходимая для деления, растет с уменьшением параметра деления Z^2/A . Вынужденное деление происходит практически мгновенно ($\tau = 10^{-14}$ сек). Период полураспада для спонтанного деления меняется для разных ядер в очень широких пределах (от 10^{18} лет для ^{237}Np до нескольких десятых долей секунды для далеких трансурановых элементов). Период полураспада уменьшается с ростом параметра Z^2/A .



Деление ядер происходит не симметрично: отношение масс легкого и тяжелого осколков (продуктов деления) равно примерно 2/3 (двугорбая массовая кривая, **Рис.2**).

Продукт деления - нуклид, образующийся в результате либо деления, либо последующего радиоактивного распада образовавшегося таким же образом радиоактивного нуклида.

Рис.2. Распределение по массам осколков деления урана-235.

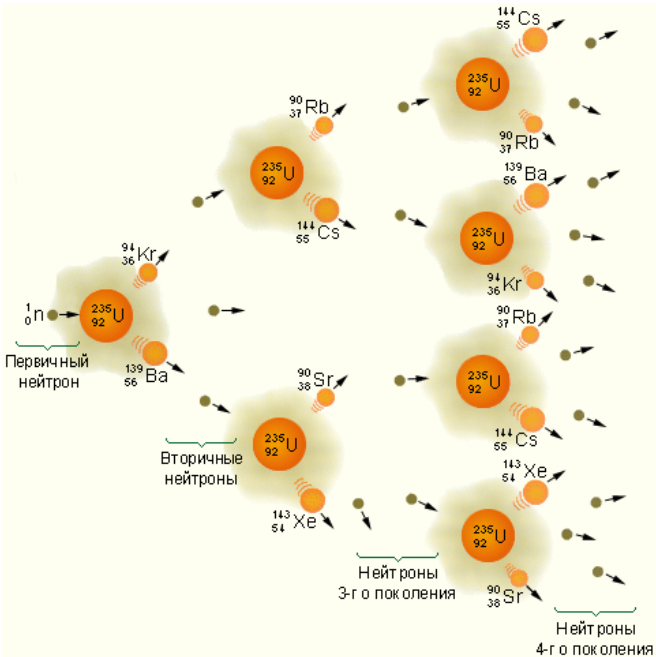
Способностью делиться и участвовать в цепной реакции деления обладают ^{235}U , ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu и некоторые другие нуклиды трансурановых элементов. Нечетные изотопы урана и плутония делятся нейтронами любой энергии, четные (^{238}U , ^{240}Pu) имеют энергетический порог, слабо делятся в спектре нейтронов деления и совсем не делятся, если нейтроны замедлены. Масса делящегося изотопа и размеры (объем) критической системы, необходимые для возникновения самоподдерживающейся цепной реакции деления, называют критическими.

Сечение захвата тепловых нейтронов для природной смеси изотопов урана (барн/атом) составляет 7,68, а для ^{238}U - 2,74 (Для сравнения, сечение деления ^{235}U равно 582).

Цепные ядерные реакции – разветвленные цепные реакции деления тяжелых ядер нейтронами, в процессе которых возрастает число нейтронов и возникает самоподдерживающийся процесс деления.

Цепная реакция – это процесс, который, однажды начавшись, обеспечивает условия для своего продолжения. То есть нейтроны, возникшие в процессе ядерной реакции деления, вызывают деление ядер тяжелых элементов (урана, плутония, тория), создавая еще больше нейтронов, которые вызывают дальнейшее деление и т.д.

При делении ядра урана-235, которое вызвано столкновением с нейтроном, освобождается 2 или 3 нейтрона. При благоприятных условиях эти нейтроны могут попасть в другие ядра урана и вызвать их деление. На этом этапе появятся уже от 4 до 9 нейтронов, способных вызвать новые распады ядер урана и т.д.



Такой лавинообразный процесс называется **цепной реакцией**. Схема развития цепной реакции деления ядер урана представлена на **Рис.3**.

Рис.3. Схема развития цепной реакции деления

Благодаря большой скорости процесса деления число делящихся ядер за короткое время может быть доведено до огромной величины, в результате чего выделится колоссальная внутриядерная энергия.

Как и всякие разветвленные цепные реакции, ядерные цепные реакции – экзотермические. Реальные условия протекания ядерной цепной реакции определяются соотношением вероятностей процессов разветвления реакции и ее обрыва. Преобладание разветвления обеспечивает самоподдерживающийся процесс, преобладание обрыва означает отсутствие ядерной цепной реакции. К разветвлению цепей приводит лишь деление, тогда как обрыв цепей (т.е. уничтожение нейтронов, без появления новых) может происходить при различных

побочных ядерных реакциях с ядрами как самого делящегося вещества, так и других веществ, присутствующих в системе, где происходит цепная ядерная реакция, а также вследствие вылета нейтрона за пределы системы.

Для выяснения принципиальной возможности получения цепной ядерной реакции чрезвычайно важно знать число вторичных нейтронов ν , возникающих в одном акте деления.

Значения ν для некоторых нуклидов приведены в **Табл.1**.

Табл.1. Число вторичных нейтронов, возникающих при делении некоторых нуклидов.

Вынужденное деление	^{233}U	^{235}U	^{239}Pu
	2,58	2,47	3,05
Спонтанное деление	^{240}Pu	^{244}Cm	^{252}Cf
	2,26	2,80	3,87

При делении урана вторичные нейтроны уносят в среднем 5 Мэв энергии. Величина ν зависит от энергии нейтронов. Не каждый захват нейтрона ядром приводит к делению ядра. Некоторую часть нейтронов ядра захватывают по реакции (n,γ) без какого-либо деления. Поэтому число нейтронов η , идущих на деление, меньше ν и определяется отношением поперечного сечения процесса деления σ_f к общему поперечному сечению $\sigma_f + \sigma_c$ (**Табл.2**).

Табл.2. Ядерные свойства делящихся изотопов

Изотоп	0,025 эв				1 Мэв			
	σ_f барн	σ_c барн	ν	η	σ_f барн	σ_c барн	ν	η
^{239}Pu	740	290	2,9	2,1	2	0,1	3	3
^{233}U	530	60	2,5	2,3	2	0,1	2,5	2,5
^{235}U	580	110	2,5	2,1	1,3	0,1	2,5	2,5
^{238}U	0	2,7	0	0	0,5	0,15	-	-
Природный уран	3,9	3,5	2,5	1,3	0,01	0,15	2,5	0,2

Поперечные сечения много меньше для нейтронов высокой энергии, особенно по отношению к (n,γ) захвату. Это означает, что при высокой энергии нейтронов большая часть их захватывается делящимся материалом и вызывает деление, а меньшая часть остаётся в топливе за счёт (n,γ) захвата.

Общая энергия, высвобождающаяся при делении урана-235, равна примерно 195 Мэв. Энергия распределяется между осколками деления, γ -излучением, испускаемым в момент деления, и энергией распада радиоактивных продуктов деления в соотношении, показанном в **Табл.3**.

Табл.3. Распределение энергии, высвобождённой при делении ^{235}U тепловыми нейтронами.

Виды энергии	Мэв	%
Кинетическая (осколков деления)	162	83
Кинетическая (нейтронов)	6	3,1
γ -излучение в момент деления	6	3,1
γ -излучение продуктов деления	5	2,6
β - распад продуктов деления	5	2,6
Нейтрино, связанное с β -распадом	11	5,6
Всего	195	100

Энергию, высвобождаемую при делении одного атома урана и равную $195 \cdot 10^6$ Мэв, интересно сопоставить с 4 эв, высвобождаемыми при сгорании одного атома углерода.

Осколки деления интенсивно взаимодействуют с веществом, поэтому в конденсированной фазе они быстро тормозятся и их энергия переходит в тепловую. Энергия β - и γ -излучений продуктов деления высвобождается не сразу, но так как многие продукты деления имеют малый период полураспада, значительное количество этой энергии выделяется в период, когда топливо ещё находится в реакторе. β -частицы, как и продукты деления, также сильно взаимодействуют с веществом, и их энергия превращается в теплоту; количество γ -энергии, превращающейся в полезное тепло в реакторе, зависит от устройства активной зоны, оставшаяся часть поглощается в защите, окружающей реактор. Нейтрино, связанные с β -распадом, лишь слабо взаимодействуют с веществом и поэтому вносят малый вклад в полезную тепловую мощность. Из 195 Мэв, выделяющихся в процессе деления, 173-184 Мэв (89-94%) может быть использовано для получения тепла. Это соответствует образованию $2,5 \cdot 10^{10}$ ккал, или $2,5 \cdot 10^7$ кВт*ч на 1 кг делящегося материала, по сравнению с 7500 ккал, или 7,5 кВт*час на 1 кг сгорания угля.

Характеристика развития ядерной цепной реакции в конкретной системе – **коэффициент размножения нейтронов k** системы, равный отношению числа нейтронов, поглощаемых делящимся веществом в данном и предыдущем звеньях цепи. Наличие самоподдерживающегося цепного процесса возможно лишь при $k \geq 1$. Системы, в которых $k=1$, (цепная реакция протекает при постоянной мощности) называются **критическими**, системы с $k > 1$ (мощность реакции нарастает) – **надкритическими** и системы с $k < 1$ – **подкритическими**; k сильно зависит от изотопного состава, размеров и формы системы, в которой осуществляется ядерная цепная реакция.

Одной из важнейших характеристик цепной реакции является скорость ее нарастания, которая определяется коэффициентом размножения нейтронов k и временем, проходящим между двумя последовательными актами деления, т.е. средним временем жизни одного поколения нейтронов, τ_n . Среднее время жизни одного поколения, или средний промежуток времени между двумя последовательными актами деления, складывается из времени деления, времени запаздывания вылета нейтрона из делящегося ядра относительно момента деления и времени перемещения вылетевшего нейтрона до следующего делящегося ядра. Для сокращения τ_n , т.е. для получения цепной реакции взрывного типа, процесс размножения нейтронов можно вести на мгновенно вылетающих и быстро движущихся нейтронах, а для получения управляемой цепной реакции нужно, чтобы время запаздывания вылета и время перемещения нейтронов было по возможности большим. Первая составляющая определяется механизмом возникновения вторичных нейтронов, вторая – характером ее взаимодействия с окружающими ядрами после вылета из делящегося ядра, т.е. процессами замедления, диффузии и захвата.

Нейтроны деления состоят из мгновенных (испускающихся в момент деления) и запаздывающих (появляющихся некоторое время спустя после деления). **Мгновенные нейтроны** составляют более 99% нейтронов деления. Интервал энергий: от 0,1 до 10 Мэв, средняя энергия 2 Мэв. **Запаздывающие нейтроны** составляют менее 1% нейтронов деления. Некоторые осколки (^{87}Br , ^{88}Br и др.) после β - распада образуют часть дочерних ядер с энергией возбуждения, превышающей энергию связи нейтрона. Сразу же после такого распада возбужденное дочернее ядро испускает запаздывающий нейтрон. Время появления запаздывающих нейтронов связано с периодами полураспада их предшественников – осколков. Среднее время запаздывания нейтронов равно 12,4 сек. Именно наличие запаздывающих нейтронов позволило конструкторам создать атомный реактор: если бы при делении урана выделялись лишь мгновенные нейтроны, управлять атомным реактором было бы не возможно. Поэтому, несмотря на малый выход, запаздывающие нейтроны имеют

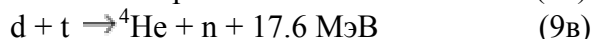
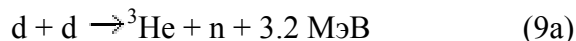
огромное значение для регулирования цепной ядерной реакции, обеспечивая безопасность ядерного реактора.

В качестве ядерного топлива используют изотопы урана ^{235}U и плутония ^{239}Pu , способные поддерживать цепную реакцию деления. ^{235}U - единственный природный изотоп, способный к делению при облучении как медленными (тепловыми), так и быстрыми нейтронами. ^{235}U образуется при облучении тория тепловыми нейтронами, а ^{239}Pu – при захвате нейтронов ядрами ^{238}U .

Цепная ядерная реакция на уране-238 как топливе идет в реакторах на быстрых нейтронах, но только в том случае, если топливо обогащено ураном-235 или плутонием (т.е. изотопами, способными делиться при облучении нейтронами любых энергий).

1.4 Процессы термоядерного синтеза

Другая потенциально важная для производства изотопов ядерная реакция – синтез лёгких ядер. Зависимость удельной энергии связи ядер от массового числа показывает, что слияние двух легких ядер также приводит к освобождению энергии. Основные реакции, которые могут быть использованы для получения энергии



для поддержания реакции синтеза необходима температура порядка десятков миллионов градусов.

Возникающие в этой реакции нейтроны (энергия 14 МэВ, что намного выше энергии нейтронов деления) могут быть использованы для наработки многих промышленно важных изотопов.

1.5 Энергетика ядерных реакций

Ядерная реакция характеризуется тепловым эффектом, который представляет собой разность масс покоя вступающих в ядерную реакцию и образующихся в результате реакции ядер, выраженную в энергетических единицах, т.е. энергетический эффект ядерной реакции определяется в основном разницей дефектом масс конечных и исходных ядер. Если тепловой эффект положителен, то ядерная реакция идет с выделением энергии и называется экзотермической. Если тепловой эффект отрицателен, то для осуществления ядерной реакции энергия относительного движения вступающих в реакцию ядер должна быть не меньше теплового эффекта. При бомбардировке пучком частиц неподвижной мишени кинетическая энергия бомбардирующих ядер должна быть не меньше пороговой энергии $E_{\text{пор}}$, связанной с тепловым эффектом Q соотношением:

$$E_{\text{пор}} = Q \frac{m_A}{m_x + m_A} \quad (10)$$

где m_A и m_x – массы соответственно ядра мишени и бомбардирующего ядра.

Пример. При реакции ${}_1\text{H}^3(p,n){}_2\text{He}^4$ сумма масс исходных ядер равна 4,025149, а продуктов 4,025968. Тепловой эффект этой ядерной реакции отрицателен $Q=-0,763$ Мэв, а $E_{\text{пор}}=1,02$ Мэв.

На основании эквивалентности энергии и массы можно вычислить энергию, выделяющуюся или затраченную при протекании ядерной реакции, если точно знать массу всех ядер и частиц, участвующих в реакции.

Согласно закону Эйнштейна:

$$\Delta E = \Delta m c^2 \quad (11)$$

Для реакции в общем виде $A(x,y)B$ имеем

$$\Delta E = (m_A + m_x - m_B - m_y)c^2 \quad (12)$$

или в мегаэлектронвольтах

$$\Delta E = (m_A + m_x - m_B - m_y) \cdot 931,5 \text{ МэВ}. \quad (13)$$

В случае, если ΔE – отрицательная величина, то недостающая энергия должна быть восполнена за счет кинетической энергии бомбардирующей частицы. При этом следует учитывать, что не вся кинетическая энергия бомбардирующей частицы превращается в энергию возбуждения, так как часть ее, а именно $m_x/(m_A+m_x)$, в виде энергии отдачи переходит к составному ядру. В соответствии с этим и кинетическая энергия, выделяющаяся при ядерной реакции, распределяется между продуктами y и B обратно пропорционально их массе.

Для ядерных реакций, в которых энергетический эффекты в миллионы раз превышают масштабы привычных хим. реакций, потребовалось ввести необычную для ядерной химии единицу измерения энергии - МэВ; $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

Дефект массы в ядерных реакциях измеряют или в атомных единицах массы, или в специфических, определяемых следующим образом: $m_e c^2$. Поскольку масса электрона в 1840 раз меньше массы нуклона, то $1840 m_e c^2$ соответствует энергии ~ 931 МэВ, освобождаемой при изменении масс (в а.е.м.) на 1.

Чем больше энергии выделяется при образовании ядра, тем оно прочнее. Энергии связи ядра называют количество энергии, требуемой для разложения ядра атома на составные части - нуклоны.

$$E_{\text{связи}} = 931 [Zm_p + (A-Z)m_n - M_r]. \quad (14)$$

Энергия же связи, рассчитанная на 1 нуклон:

$$E = 931 [Zm_p + (A-Z)m_n - M_r] / A, \quad (15)$$

убывает от 8,7 МэВ у наиболее прочных ядер с параметром A в (40...100) а.е.м. до 7,5 МэВ у урана. Легкие ядра с параметром $A < 40$ менее устойчивы и в них энергия связи в расчете на нуклон снижается до 1 МэВ. Влияние хим. природы атома (Z) на его прочность рассмотрено в оболочечной теории строения ядра.

Прочность зависит от соотношения протонов и нейтронов, четности нуклонов, заполнения нуклонных уровней.

1.6 Кинетика и выход ядерной реакции

Широкому практическому использованию энергии ядерных реакций препятствует чрезвычайно низкий выход ядерной реакции, т.е. число ядер атомов, вступивших в ядерную реакцию, отнесенная к числу бомбардирующих мишень частиц.

Так как линейные размеры ядра атома мишени очень мал, только незначительная число частиц из потока высоко энергетических бомбардирующих частиц сталкивается с ядрами мишени. Кроме того, проникновение бомбардирующих частиц в ядро мишени происходит только вне большой части столкновений.

Вероятность ядерной реакции характеризуют **эффективным** поперечным **сечением** или просто сечением, σ .

$$\sigma = n/n_0 Z, \quad (16)$$

где n -число ядерных реакций в 1 времени; n_0 -поток бомбардирующих ядерных частиц в 1 времени; Z -число ядер на 1 см^2 мишени.

Сечение активации, величина, показывающая вероятность образования радиоактивных изотопов при взаимодействии ядерных частиц с атомными ядрами. Обычно выражается в см^2 или барнах ($1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$).

Сечение захвата, показывающая вероятность присоединения ядерных частиц к атомному ядру. Атомные сечения представляют собой средневзвешенные сечения захвата для естественных смесей изотопов.

Самый большой выход в ядерных реакциях характерен для случая бомбардировки нейтронами, т.к. при этом отсутствует электростатическая взаимодействие атакующих частиц с ядром. В общем случае выход в ядерных реакциях не велик и составляет $10^{-3} - 10^{-4}$.

Практически наиболее важны реакции радиационного захвата нейтронов и соответствующая им величина – сечение захвата нейтронов; эти реакции – типа (n, γ) приводят к образованию радиоактивного изотопа облучаемого элемента, массовое число которого на единицу больше, чем у изотопа, претерпевшего превращение.

Табл.4. Поперечное сечение захвата нейтронов некоторыми элементами, барн

Элемент	При 0,025 эв		При 1 Мэв	
	захват	рассеяние	захват	рассеяние
H	0,32	20 – 80	$<10^{-4}$	4
D ₂ O	$9 \cdot 10^{-4}$	15	$<10^{-4}$	14
Be	$9 \cdot 10^{-3}$	6,9	$<10^{-4}$	3
B	718	3,8	$<10^{-4}$	2
C	$4,5 \cdot 10^{-3}$	4,8	$<10^{-4}$	2,5
Al	0,22	1,6	$4 \cdot 10^{-4}$	3
Fe	2,5	11,0	$8 \cdot 10^{-3}$	3
Zr	0,4	8,4	$3 \cdot 10^{-2}$	7
Cd	3500	6,5	10^{-1}	7

При малых энергиях нейтронов интервал значений поперечного сечения (n, γ) реакции очень велик (более 10^6). При большей энергии нейтронов основное значение приобретают процессы рассеяния; величины поперечного сечения закономерно растут с увеличением атомного номера мишени.

Кроме того, вероятность ядерной реакции характеризуют выходом ядерной реакции, т.е. отношением числа ядерных превращений в мишени к числу упавших на эту мишень бомбардирующих ядер. Функция, описывающая зависимость сечения или выхода ядерной реакции от энергии бомбардирующих ядер, носит название функции возбуждения ядерной реакции. Обычно функцию возбуждения изображают графически, откладывая по горизонтальной оси энергию, а по вертикальной оси – сечение (или выход).

Сечение σ ядерной реакции можно сравнить с константой скорости k_x химической реакции. Для химической реакции $A+B \rightarrow D$ имеем

$$\frac{dC_D}{dt} = k_x C_A C_B. \quad (17)$$

Аналогично для ядерной реакции $A(x, \gamma)B$ имеем

$$\frac{dN_B}{dt} = \sigma \Phi_x N_A, \quad (18)$$

где N_A и N_B – число атомов A и B в единице объема; Φ_x – плотность потока частиц ($\text{част.}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$); σ – сечение реакции превращения нуклида A в нуклид B .

При прохождении тонкого слоя атомов толщиной h плотность потока частиц x уменьшается по закону:

$$\Phi_x = \Phi_{x0} \cdot \exp(-\sigma N_A h) \quad (19)$$

Если в мишени кроме реакции $A(x,y)B$ происходят и другие реакции, то полное сечение реакции σ_n равно сумме сечений отдельных реакций:

$$\sigma_n = \sum_{i=1}^n \sigma_i. \quad (20)$$

Сечение ядерной реакции имеет размерность поверхности. За единицу сечения ядерной реакции принимают величину равную 10^{-24} см^2 и называемую «барн». Эта поверхность является поверхностью мишени в ядре, в которую должна попасть бомбардирующая частица.

Сечение обуславливает вероятность протекания ядерной реакции. Сечение реакций определенного типа сильно зависит от энергии бомбардирующих частиц, т.е. вероятность протекания реакций определенного типа является функцией энергии, которой обладает бомбардирующая частица (в виде кинетической энергии).

Если в результате ядерной реакции $C(x,y)D$ образуется радиоактивный нуклид, то необходимо учитывать его распад за время облучения:

$$\frac{dN_D}{dt} = \sigma \Phi N_C - \lambda N_D. \quad (21)$$

Интегрируя в пределах $t = 0$ и $t = t$ (t – время облучения), принимая $N_D = 0$ при $t = 0$, получим количество ядер, образовавшихся в результате нейтронного облучения:

$$N_D(t) = \frac{\sigma \Phi N_C}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}), \quad (22)$$

где Φ –нейтронный поток, т.е. число нейтронов, проходящих за 1 сек через 1 см мишени; N_C - число атомов активируемого изотопа в мишени, λ - постоянная распада образующегося изотопа, t - время облучения, σ - сечение активации.

Активность вещества, облученного в течение времени t , спустя время t^* после окончания облучения выражается формулой

$$A(t, t^*) = \sigma \Phi N_C (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda t^*}. \quad (23)$$

Бомбардирующие частицы подразделяют на незаряженные (нейтроны) и заряженные (протоны, дейтоны, альфа-частицы, ускоренные ионы). Мы ограничимся рассмотрением ядерных реакций на нейтронах.

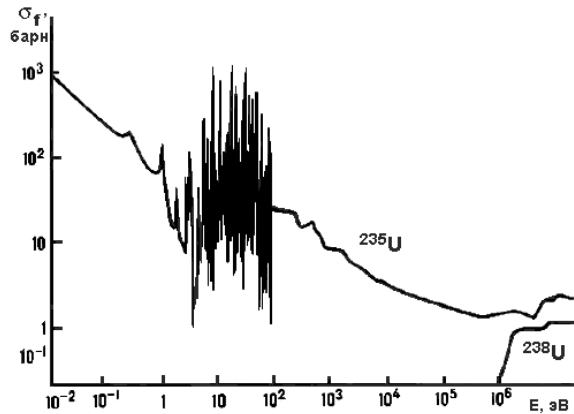


Рис. 4. Зависимость сечений деления ядер ^{235}U и ^{238}U от энергии нейтронов

Так как нейтрон не имеет заряда, он может приблизиться к ядру на любое расстояние, не испытывая при этом отталкивания. Экзотермические ядерные реакции, т.е. реакции, для которых $Q > 0$, могут поэтому протекать под действием нейтронов с относительно низкой энергией. Поскольку с уменьшением скорости нейтронов вероятность нахождения их вблизи ядра возрастает, сечение реакций захвата нейтронов σ будет обратно пропорционально скорости нейтронов (закон $1/v$):

$$\sigma \approx \frac{1}{v} \approx \frac{1}{\sqrt{E}}. \quad (24)$$

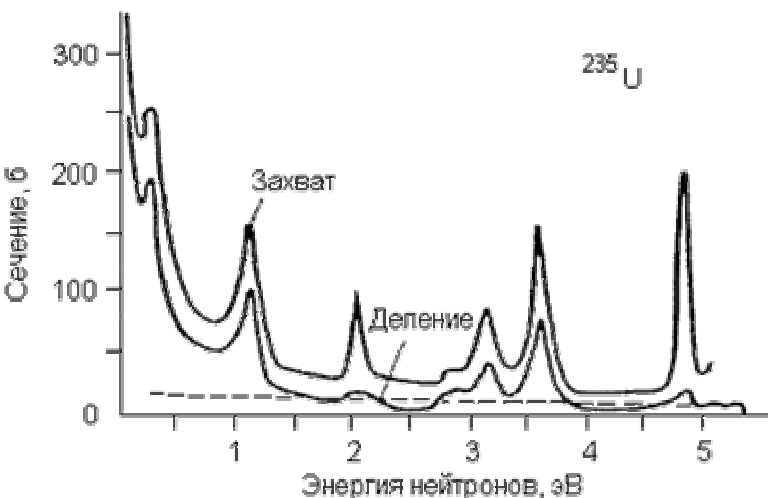


Рис.5. Энергетическая зависимость сечений ядерных реакций захвата и деления в уране-235, протекающих с участием нейтронов.

В качестве примера на **Рис. 5** представлена величина поперечного сечения взаимодействия нейтронов различных энергий с ядрами ^{235}U и ^{238}U . Для ^{235}U нерегулярности слева определяются резонансным характером процесса поглощения нейтронов малой энергии. В среднем в этой области энергий сечение деления обратнопропорционально скорости нейтрона (закон $1/v$). Зависимости $\sigma_f(E)$ для изотопов ^{239}Pu и ^{233}U имеют аналогичный вид. Ядра ^{238}U и ^{232}Th не делятся тепловыми

нейтронами. Эффективные пороги деления для них примерно одинаковы – около 1 МэВ (**Рис. 5**) Значения σ_f в барнах при делении тепловыми и быстрыми нейтронами приведены в **Табл. 5**.

Табл.5. Значения величины сечения деления, σ_f (барн) изотопов урана, плутония и тория при делении тепловыми и быстрыми нейтронами

Изотоп Энергия	²³⁵ U	²³⁹ Pu	²³³ U	²³⁸ U	²³² Th
0,025 эВ	590	750	530	-	-
2 МэВ	1,3	2,0	1,9	0,5	0,5

В случае низкоэнергетических нейтронов этот закон выполняется для большинства ядер. Отклонения от него наблюдаются в области энергий 1 – 100 эВ, где на кривой $\sigma(v)$ имеются максимумы (резонансные пики) (**Рис.5**).

Важно учитывать, что только часть нейтроны вступают с ураном-235 в реакции деления, остальная часть нейтронов захватывается ураном и бесполезна с точки зрения развития цепного процесса. Причём сечение захваты больше сечения деления (**Рис. 5**).

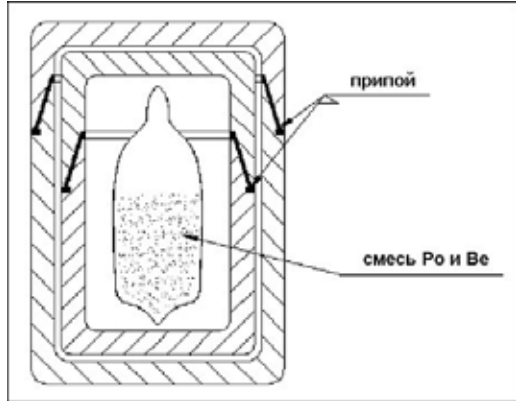
2. НЕЙТРОННЫЕ МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ИЗОТОПОВ

С синтез техногенных изотопов часто осуществляется путём облучения мишени потоком нейтронов (как быстрых, так и тепловых). Потоки нейтронов могут быть получены на специальных нейтронных источниках.

Нейтронные источники – устройства, в которых идут ядерные реакции с образованием нейтронов.

Наряду с ампульными источниками, нейтронными источниками служат ускоритель заряженных частиц, ядерные реакторы и термоядерные установки.

Современные ядерно-технические установки обычно представляют собой сложные источники излучений. Например, источниками излучений действующего ядерного реактора, кроме активной зоны, являются система охлаждения, конструкционные материалы, оборудование и др.



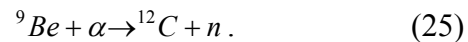
2.1 Источники нейтронов по реакции (α, n)

Изотопные (радионуклидные) источники – устройства, в которых идут ядерные реакции с образованием нейтронов.

Рис.6. Ампульный нейтронный источник

Эти источники представляют собой однородную спрессованную смесь α -активного вещества обычно с порошком металлического бериллия или бора. Кроме бериллия и бора иногда используются лёгкие элементы: фтор, литий, углерод и т.д. α -излучателями служат полоний-210, радий-226, америций-241, плутоний-238, плутоний-239, кюрий-248 и калифорний-252. Источники с радием в виде α -излучателя дают нейтроны по реакции (α, n), вызываемой α -частицами как собственно ^{226}Ra , так и продуктов его распада. Преимущество источника – большой срок службы (период полураспада радия 1620 лет), недостаток – интенсивное сопутствующее гамма-излучение.

В источнике происходит ядерная реакция:



Полониево-бериллиевый источник нейтронов представляет собой механическую смесь полония и бериллия. Нейтроны испускаются ядрами бериллия под воздействием альфа-частиц, образующихся при распаде полония. Полоний-210 – практически чистый альфа-излучатель с энергией 5,305 МэВ и периодом полураспада 138,4 суток.

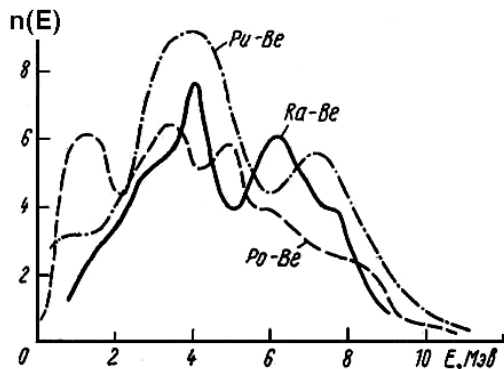


Рис.7. Энергетические спектры (α, n) – источников нейтронов.

Преимущество полониевых источников состоит в том, что они имеют менее интенсивное γ -излучение (1 γ -квант/нейтрон), чем радиевые источники (10^4 γ -квант/нейтрон). Основной недостаток – небольшой срок службы, определяемый периодом полураспада полония, однако, этот недостаток можно рассматривать как преимущество. В связи с относительно небольшим периодом полураспада при использовании полония-210 в изделиях практически не возникает проблемы длительного хранения радиоактивных отходов. Ещё один тип радионуклидного источника нейтронов строится на калифорний-бериллиевой смеси. Калифорний-252 имеет период полураспада 2,6 года. При этом самопроизвольно делится 3 % всех атомов и при каждом делении выделяется четыре нейтрона. Вот именно такая нейтронная эмиссия и делает ^{252}Cf интересным, ибо 1 г в секунду выделяет $2,4 \cdot 10^{12}$ нейтронов. Это соответствует нейтронному потоку среднего ядерного реактора! Если бы такое нейтронное излучение захотели получить классическим путем из радиево-бериллиевого источника, то для этого потребовалось бы 200 кг радия. Столь огромного запаса радия не существует на Земле. Даже такое невидимое глазом количество, как 1 мкг ^{252}Cf , дает более 2 миллионов нейтронов в секунду. Поэтому ^{252}Cf в последнее время используют в медицине в качестве точечного источника нейтронов с большой плотностью потока для локальной обработки злокачественных опухолей.

Изотопный источник ^{252}Cf обладает следующими преимуществами: постоянство величины потока (не требуется мониторинг); длительный ресурс (более трех лет); сравнительно низкая стоимость и “точечность” источника (его габариты малы по сравнению с геометрией облучения и измерения). Среди недостатков ^{252}Cf ограничения по порогу реакции взаимодействия и по измерительным возможностям; радиационная опасность в эксплуатации (постоянно действующий излучатель) и необходимость мер радиационной защиты при хранении. Кроме того, ^{252}Cf принадлежит к ядерным материалам, которые являются федеральной

собственностью, стратегически значимы в проблеме ядерного нераспространения и, следовательно, требуют особых мер государственного учета, контроля и физической защиты.

Источники	$T_{1/2}$	$N_{0n} \times 10^6$ ** нейтрон (кюри·сек)	Число γ -кван- тов на 1 нейтрон	Средняя энергия нейтронов, Мэв	Максимальная энергия нейтрона, Мэв
Ra- α -Be*	1620 лет	17	$\sim 10^4$	3,63	13,2
Rn- α -Be	3,825 дня	15			13,2
Po- α -Be	138,4 »	1÷3	$\sim 1\div 2$	4,3	10,89
Pu- α -Be	24 360 лет	1,7	$\sim 1\div 2$	4,5	10,74
Ra- α -B*	1 620 »	6,8	$\sim 2,5 \cdot 10^4$		
Po- α -B	138,4 дня	0,9		2,7	5,0

* Радий в равновесии с основными дочерними продуктами распада.
** N_{0n} — выход нейтронов при бесконечно большом отношении массы вещества-мишени к массе α -излучателя.

Табл.6. Основные характеристики некоторых (α , n)- источников.

Основные характеристики наиболее широко употребляемых (α ,n)-источников приведены в Табл.6, энергетические спектры – на Рис.7.

Выход нейтронов (α ,n)-источников, представляющих собой однородную смесь α -

излучателя с массой $M(\alpha)$ и вещества-мишени с массой $M(B)$ можно оценить по формуле:

$$N = N_0 \frac{M(B)}{M(B) + M(\alpha)} \tag{26}$$

Величины N_0 (выходы при бесконечно большом отношении $M(B)$ к $M(\alpha)$ приведены в Табл.7, а выходы нейтронов при облучении толстых мишеней α -частицами полония – в Табл.8.

Мишень	Выход нейтронов на 10^4 α -частиц
Be	50÷80
B	19÷24

Табл.7. Выходы нейтронов при облучении толстых мишеней α -частицами полония.

2.2 Фотонейтронные источники

В этих источниках нейтроны получают по реакции (γ ,n), которая может идти при энергиях γ -квантов, превышающих энергию связи нейтрона в ядре мишени. Мишени делятся на две группы:

- бериллиевые и дейтериевые мишени со сравнительно низкими порогами: 1,67 и 2,23 МэВ соответственно.
- мишени из элементов, для которых энергия связи нейтрона в ядре выше 6 МэВ.

Радиоактивные изотопы, как источники γ -излучения, не испускают обычно γ -квантов с энергией, большей 3 МэВ, поэтому в радиоактивных фотонейтронных источниках используются в виде мишеней только бериллий и дейтерий. В виде источников γ -квантов используются радиоактивные изотопы ^{24}Na , ^{56}Mn , ^{72}Ga , ^{88}Y , ^{116}La , ^{140}La , ^{228}Th в равновесии с основными дочерними продуктами распада. В этих источниках разброс нейтронов по энергиям бывает небольшой, поэтому для многих практических задач такие источники могут считаться моноэнергетическими. Сечения образования нейтронов γ -квантами значительно меньше, чем α -частицами. Поэтому выход нейтронов по реакции (γ , n) обычно меньше, чем источников по реакции (α , n). Диапазон энергий нейтронов: 0,2 – 0,8 МэВ.

Для получения нейтронов в источниках с мишенями второй группы используют γ -кванты, возникающие при различных ядерных реакциях или на электронных ускорителях.

2.3 Генераторы нейтронов

Существуют источники нейтронов, использующие ускорение заряженных частиц по реакциям (p,n) и (d,n). Широкое распространение получили реакции ускоренных до 1 МэВ дейтронов с мишенью из тяжелой воды для получения нейтронов с энергией 4 МэВ или ускоренных до 15 КэВ дейтронов с мишенью из трития для получения нейтронов с энергией 14,9 МэВ.

Генераторы нейтронов обычно выдают нейтроны со средней энергией 14 МэВ (по d-t реакции) и 2.5 МэВ (по d-d реакции). Преимущества портативных нейтронных генераторов (НГ) с «отпаянной» нейтронной трубкой таковы: они практически не обладают радиационной опасностью в выключенном состоянии при хранении, если не принимать во внимание некоторую наведенную активность конструктивных материалов генератора; наличие регулируемого режима излучения нейтронов позволяет производить регистрацию полезных эффектов в интервалах между импульсами нейтронов, что улучшает фоновые условия при измерениях. К недостаткам НГ относятся высокая стоимость; ограниченный ресурс работы (до 300 часов); большие габариты по сравнению с источником из ^{252}Cf (находящимся в рабочем состоянии, т.е. без защитного контейнера) и большая масса (от 5 кг и выше); значительное энергопотребление (от 200 Вт и выше); ограниченное время непрерывной работы (требуется периодическое отключение для охлаждения мишени); нестабильность выхода нейтронов от импульса к импульсу (до 50 %) и невозможность рассматривать нейтронный генератор как точечный источник в задачах обнаружения взрывчатого вещества.

Более мощными источниками нейтронов являются ядерные реакторы, плазменные установки для термоядерного синтеза и ускорители. Мощный экологически безопасный источник нейтронов, рентгеновского излучения, ионных и электронных пучков, построен на базе, основанной на плазменном фокусе с высокой частотой повторения. Ещё более мощные источники нейтронов (порядка 2 МВт/м²) высоких энергий (14 МэВ) работают на принципе газодинамической ловушки.

2.4 Ядерный реактор как источник нейтронов деления

Реактор - устройство для осуществления управляемой цепной ядерной реакции с целью выработки тепловой энергии.

Ядерные реакторы, основанные на использовании энергии деления тяжелых ядер, являются мощными источниками гамма-излучения и нейтронов.

Рис.8. Лабораторный реактор АРГУС

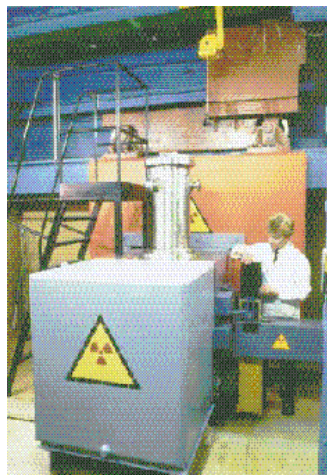


Табл.8. Основные характеристики бериллиевых и дейтериевых фотонейтронных источников, в которых γ -излучатели отделены от бериллиевой и дейтерированных мишеней.

Источник	$T_{1/2}$	Энергия (Мэв) и выход γ -квантов на распад, на которых идет реакция	Энергия нейтронов, Мэв	Выход, $\times 10^4$ нейтрон/сек*
$\text{Na}^{24} + \text{Be}$	14,8 ч	3,862 (0,05%) 2,752 (100%)	0,83	13
$\text{Na}^{24} + \text{D}_2\text{O}$	14,8 ч	3,862 (0,05%) 2,752 (100%)	0,22	27
$\text{Mn}^{56} + \text{Be}$	2,576 ч	1,80 (24,9%) 2,1 (14,8%) 2,6 (0,1%) 2,9 (0,2%)	0,15; 0,30	2,9
$\text{Mn}^{56} + \text{D}_2\text{O}$	2,576 ч	2,6 (0,1%) 2,9 (0,2%)	0,22	0,31
$\text{Ga}^{72} + \text{Be}$	14,2 ч	1,88 (8,2%) 2,20 (39,4%) 2,49 (11,2%) 2,51 (18,0%)	0,78**	5
$\text{Ga}^{72} + \text{D}_2\text{O}$	14,2 ч	2,49 (11,2%) 2,51 (18,0%)	0,13	6
$\text{Y}^{88} + \text{Be}$	104 дня	1,85 (99%) 2,80 (1,0%)	0,16	10
$\text{Y}^{88} + \text{D}_2\text{O}$	104 дня	2,80 (1,0%)	0,31**	0,3
$\text{In}^{116} + \text{Be}$	54 мин	2,09 (25%)	0,30	0,82
$\text{Sb}^{124} + \text{Be}$	60 дней	1,69 (50%) 2,09 (6,5%)	0,024	19
$\text{La}^{140} + \text{Be}$	1,67 дня	2,52 (5,5%) 3,01 (0,2%)	0,62	0,3
$\text{La}^{140} + \text{D}_2\text{O}$	1,67 дня	2,52 (5,5%) 3,01 (0,2%)	0,15	0,8
$\text{MsTh} + \text{Be}$	6,7 года	1,80; 2,62	0,83	3,5
$\text{MsTh} + \text{D}_2\text{O}$	6,7 года	2,62	0,20	9,5
$\text{Ra} + \text{Be}^{***}$	1620 лет	1,76 (22%) 1,85 (2,3%) 2,20 (7,0%) 2,43 (2,5%)	0,6	3,0
$\text{Ra} + \text{D}_2\text{O}^{***}$	1620 лет	2,43 (2,5%)	0,12	0,1

- * Выход нейтронов в сек на 1 г мишени на расстоянии 1 см от 1 кюри.
- ** Величина оценочная.
- *** Радий в равновесии с основными дочерними продуктами распада.

Нейтроны, сопровождающие процессы деления, могут быть разделены на мгновенные (>99%) и запаздывающие.

Мгновенные нейтроны деления распределены по энергиям в широком интервале от нескольких десятков килоэлектронвольт до 18 МэВ. Они испускаются за время порядка нескольких микросекунд. Энергетический спектр нейтронов деления ^{235}U на тепловых нейтронах может быть описан:

формулой Ватта-Фезера

$$N(E) = \sqrt{\frac{2}{\pi e}} sh\sqrt{2E}e^{-E} = 0,484sh\sqrt{2E}e^{-E}; \tag{27a}$$

формулой Крэнберга (Табл.9).

$$N(E) = 0,453e^{-\frac{E}{0,965}} sh\sqrt{2,29E}; \tag{27б}$$

формулой Лос-Аламосской лаборатории

$$N(E) = 0,770E^{1/2}e^{-0,776E} \tag{27в}$$

простой экспоненциальной зависимостью в области энергий 4<E<14 МэВ

$$N(E) = 1,75e^{-0,776E}. \tag{27г}$$

Здесь N(E) – доля нейтронов, испущенных при делении на единичный интервал энергии, E – энергия нейтронов.

Кривые распада с испусканием нейтронов хорошо аппроксимируются суммой экспонент; для хорошей аппроксимации требуется шесть периодов. Основные характеристики запаздывающих нейтронов приведены в Табл. 9. Источником нейтронов деления могут служить урановые мишени-конверторы (трансформаторы), облучаемые потоком тепловых нейтронов.

Табл.9. Спектр нейтронов при делении ²³⁵U тепловыми нейтронами (расчёт по формуле Крэнберга)

<i>E, Мэв</i>	Доля нейтронов с энергией <i>E</i> на интервал в 1 Мэв	<i>E, Мэв</i>	Доля нейтронов с энергией <i>E</i> на интервал в 1 Мэв
0	0	7,0	8,77·10 ⁻³
0,25	0,290	7,5	6,01·10 ⁻³
0,50	0,347	8,0	4,10·10 ⁻³
0,75	0,358	8,5	2,79·10 ⁻³
1,00	0,347	9,0	1,88·10 ⁻³
1,50	0,293	9,5	1,27·10 ⁻³
2,0	0,239	10,0	8,56·10 ⁻⁴
2,5	0,184	11,0	3,84·10 ⁻⁴
3,0	0,138	12,0	1,70·10 ⁻⁴
3,5	0,102	13,0	7,48·10 ⁻⁵
4,0	0,0738	14,0	3,26·10 ⁻⁵
4,5	0,0528	15,0	1,41·10 ⁻⁵
5,0	0,0375	16,0	6,07·10 ⁻⁶
5,5	0,0263	17,0	2,59·10 ⁻⁶
6,0	0,0184	18,0	1,10·10 ⁻⁶
6,5	0,0127		

Табл.10. Характеристика запаздывающих нейтронов деления.

Группа нейтронов	<i>T</i> _{1/2} сек*	Средняя энергия, кэв	Доля запаздывающих нейтронов при делении**					
			Th 232	U ²³³	U ²³⁵	U ²³⁸	Pu ²³⁹	Pu ²⁴⁰
1	54,5	250	0,034	0,086	0,038	0,013	0,038	0,025
2	21,8	460	0,150	0,274	0,213	0,137	0,280	0,270
3	6,0	405	0,155	0,228	0,188	0,162	0,216	0,184
4	2,2	450	0,446	0,316	0,407	0,388	0,328	0,359
5	0,50	520	0,172	0,073	0,128	0,225	0,103	0,135
6	0,18		0,043	0,023	0,026	0,075	0,035	0,027
Общий выход	На деление		0,0496	0,0070	0,0165	0,0412	0,0063	0,0088
	На нейтрон, испускаемый при делении			0,0029	0,0067		0,0021	

* Приведенные периоды полураспада характерны для деления U²³⁵. Различие периодов для различных делящихся изотопов и энергий нейтронов для практических целей несущественно.
** Выходы для каждой группы представлены в виде доли запаздывающих нейтронов в данной группе от общего количества запаздывающих нейтронов.

Мощными источниками нейтронов являются импульсные реакторы.

Различают два типа импульсных реакторов: самогасящиеся (выгорание избыточного топлива) реакторы взрывного действия и периодические дисковые реакторы. Главная проблема **самогасящегося импульсного реактора** - тепловой удар, возникающий вследствие того, что тепловое расширение элементов активной зоны не успевает реализоваться за время нагрета (сжатая пружина). В металлических конструкциях активной зоны импульсного реактора на быстрых нейтронах в результате этого развиваются напряжения, достигающие предела прочности, что ограничивает энергию импульса. **Периодический импульсный реактор** (мигающий, пульсирующий) работает в режиме периодически повторяющихся импульсов мощности, которые иницируются и гасятся за счёт периодического движения части активной зоны, части отражателя либо замедлителя (модулятора реактивности). Периодические импульсные реакторы занимают промежуточное положение между самогасящимися Импульсными реакторами и обычными непрерывными реакторами. Они уступают первым по интенсивности импульсов и вторым по средней мощности, однако значительно превосходят последние по значению потока нейтронов в импульсе, а первые — по средней мощности.

2.5 Нарabотка изотопов в ядерных реакторах

Как известно, оружейные изотопы, и, в первую очередь ^{239}Pu , нарабатываются в промышленных ядерных реакторах, специально сконструированных для этих целей. Производство изотопов плутония, в том числе – оружейного назначения, мы рассмотрим в отдельной лекции

В последнее время началась активная реконструкция «военных» реакторов с целью расширения производства на них «мирных» изотопов (как стабильных, так и радиоактивных), в первую очередь – медицинского назначения.

Среди так называемой реакторной группы изотопов важное место имеет радиоактивный, гамма-излучающий изотоп кобальт-60. радиационной модификации свойств полимеров и изделий. ПО «Маяк» начал конверсионную программу по производству ^{60}Co , а также трития, изотопов молибдена и стабильного изотопа гелия-3. Для расширения производства изотопов проведён ремонт реактора «Людмила». Этот реактор имеет мощность 1000 МВт и наряду с производством гражданской продукции изготавливает «оружейные» изотопы: тритий и плутоний-238. Другим реактором двойного назначения является «Руслан», который был введен в эксплуатацию в 1948-1951 году. В конце 80-х его реконструировали из реактора на тяжелой воде в легководный реактор мощностью 1000 МВт. «Руслан» также используется для производства «оружейных» изотопов. Сейчас его переводят на выпуск «гражданских» изотопов. Это очень сложный процесс, так как нужно изменять активные зоны реакторов, проводить большие конструкторские и исследовательские работы.

Не только военные реакторы можно приспособить для производства коммерческих изотопов. Изотопы можно производить и на некоторых типах реакторов, работающих на атомных электростанциях. В частности, для этой цели подходят каналные реакторы типа РБМК. Именно такие реакторы установлены на Ленинградской АЭС. Ключевым преимуществом реализации радиационных технологий в каналном реакторе РБМК-1000 является его конструктивная особенность, позволяющая осуществлять загрузку и выгрузку облучаемых образцов и изделий на работающем реакторе в любой момент времени в многочисленных каналах, обеспечивая поддержание на высоком уровне всех условий ядерной и радиационной безопасности. В этом отношении РБМК выгодно отличается от корпусных реакторов типа ВВЭР, где реализация радиационных технологий ограничена условиями эксплуатации реактора. Такое облучение обеспечивает производство медицинских изотопов, изотопов масштабного общепромышленного назначения, управление свойствами различных материалов, сплавов, химических соединений, полупроводников, природных кристаллических структур, готовых изделий интеллектуальной электроники и многих других изделий. В настоящее время ЛАЭС успешно сотрудничает с отечественными и зарубежными заказчиками в области поставок радиоизотопной продукции и оказания услуг по радиационной обработке материалов.

Среди изотопной продукции ЛАЭС первое место занимает ^{60}Co . Возможности каналных реакторов РБМК-1000 этой АЭС позволяют накапливать кобальт-60 с удельной активностью 50...100 Ки/г, в объемах до 10 миллионов Ки в год, как в виде сырья, так и в виде источников. Накопление кобальта-60 в реакторах ЛАЭС осуществляется в облучательных устройствах, совмещающих в себе функции безопасности (поглощение нейтронов) и накопления изотопа. Облученный кобальтовый материал (в форме кобальтовых таблеток (диаметром 6.8 мм и высотой 1.5 мм) с никелевым покрытием герметизируют в первичные активированные капсулы из нержавеющей стали 06Х18Н10Т. Геометрические размеры капсул (наружный диаметр - 8.2 мм; длина - 210 мм) соответствуют размерам внутренних капсул источников, производимых в России и за рубежом.

На ЛАЭС также организован выпуск кремния, легированного нейтронно-трансмутационным методом. Природный кремний состоит из смеси стабильных изотопов - ^{28}Si (92,28%), ^{29}Si (4,67%) и ^{30}Si (3,05%).

Благодаря полупроводниковым свойствам, кремний широко используется в передовых отраслях промышленности ведущих стран мира. Наиболее актуально использование полупроводниковых свойств кремния в различных электротехнических приборах и устройствах, которые играют важнейшую роль во всех областях электротехники, электроники и связи. В целом надежность и электрофизические параметры готовых приборов в первую очередь зависят от исходной чистоты, точности и равномерности дозировки легирующих примесей при сохранении однородности свойств монокристаллов кремния.

Область применения радиационно-легированного кремния необычайно широка: силовые полупроводниковые приборы, вставки постоянного тока для преобразования переменного тока в постоянный, силовые фотоэлектронные преобразователи для солнечных электростанций, мощные диоды и тиристоры для электрифицированного железнодорожного и автомобильного транспорта, высоковольтные и сильноточные полупроводниковые приборы для ядерной физики и электроники, в электронно-измерительном приборостроении; в фотоэлектронных преобразователях энергии, в системах оптической техники и т.п.

На ЛАЭС осуществляется радиационное легирование кристаллов кремния диаметром до 305 мм, объем радиационно-легированного кремния — 300 т в год. Принципиальным моментом нейтронно-трансмутационного легирования является то, что легирующие примеси не вводятся в исходный материал извне, а образуются в процессе облучения непосредственно из атомов легируемого материала. В основе метода лежат ядерные реакции, которые протекают в кристалле кремния. Под воздействием потока тепловых нейтронов происходит образование радиоактивного изотопа ³¹Si и его последующий распад с образованием стабильного фосфора ³¹P. Образующийся ³¹P создает проводимость n-типа. В РБМК-1000 спектр нейтронов существенно мягче, чем в легководных исследовательских и энергетических реакторах. Благодаря большим размерам реактора, поток тепловых нейтронов в активной зоне имеет требуемую равномерность для легирования вертикальной гирлянды слитков кремния. К тому же, плотность потока нейтронов при работе РБМК-1000 на заданной мощности остается практически постоянной за все время облучения. Все эти факторы приводят к снижению количества радиационных дефектов в облученном материале, что, в конечном итоге, обеспечивает высокое качество легирования кремния. На ЛАЭС для легирования кремния используются облучательные каналы реактора с водяным охлаждением. Облучательные комплексы реакторов ЛАЭС оснащены системами автоматизированного контроля потока нейтронов, позволяющих обеспечить требуемое качество и технологичность процесса легирования слитков кремния.

Отметим, что в этих же каналах может быть обеспечена радиационная модификация свойств других кристаллических материалов, в том числе полудрагоценных и драгоценных камней в объеме до нескольких тонн.

ЛАЭС производит и другие радионуклиды медицинского и общетехнического назначения. (Табл. 11.).
Табл.11. Радионуклиды медицинского и общепромышленного назначения, производство которых осуществляется на Ленинградской АЭС

1. Углерод-14	9. Селен-75	17. Иод-125
2. Сера-35	10. Рубидий-86	18. Самарий-145
3. Кальций-45	11. Молибден-99	19. Неодим-147
4. Скандий-46	12. Олово-113	20. Гадолиний-153
5. Хром-51	13. Индий-114m	21. Тантал-182
6. Железо-59	14. Кадмий-115m	22. Вольфрам-185
7. Кобальт-60	15. Сурьма-124	23. Иридий-192
8. Цинк-65	16. Теллур-125m	24. Ртуть-203

Облученные в нейтронном потоке реактора мишени направляются на специализированные предприятия для радиохимической переработки. Целевые радионуклиды выделяются в элементарном состоянии или в виде растворов неорганических соединений, которые в дальнейшем используются для приготовления радиофармпрепаратов, меченных органических соединений или источников ионизирующих излучений.

Радионуклиды применяются в адресной диагностике и лечении различных заболеваний человека, изучении технологических, физико-химических, биологических процессов и позволяют изучать перемещение вещества в пространстве и во времени на любой стадии исследуемого процесса.

Одним из широко применяемых в различных областях науки и техники является радионуклид углерод-14. Объем производства углерода-14 (в виде Ва¹⁴СО₃) - до 300Ки/год с удельной активностью по изотопу близкой к теоретически возможной. В качестве стартового материала для получения углерода-14 в

нейтронном потоке реакторов планируется использование нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или нитрида алюминия AlN .

Другими радионуклидами являются ^{99}Mo ($^{99\text{m}}\text{Tc}$), ^{125}I , ^{35}S , ^{45}Ca , ^{51}Cr , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{145}Sm , ^{153}Gd , ^{203}Hg . Нарботка радионуклидов осуществляется в герметичных блок-контейнерах, содержащих ампулы со стартовыми веществами. Для производства радионуклидов используются каналы камеры деления, центральные гильзы датчиков для контроля энерговыделения по высоте активной зоны реактора и специальные облучательные каналы. В каналы загружаются вертикальные гирлянды, состоящие из блок-контейнеров.

Дочерний изотоп технеций-99m, образующийся при распаде молибдена-99, извлекается на радиохимической установке по экстракционной технологии (централизованном генераторе) и в виде препарата "Раствор натрия пертехнетата" и доставляется в клиники для проведения радиодиагностических исследований. На основе этого препарата непосредственно перед проведением радиодиагностических исследований, готовят радиофармпрепараты, такие как "Пирфотекс, Tc-99m"; "Бромезида, Tc-99m"; "Цитратех, Tc-99m". Ежемесячный объем поставки препарата Tc-99m в лечебные учреждения г. С.-Петербурга позволяет проводить около 3000 диагностических процедур.

Производство ^{125}I на ЛАЭС находится на уровне 200 Ки в год. На основе радиоизотопа ^{125}I синтезируются стероидные гормоны, меченные радионуклидом ^{125}I , а также изготавливаются йодные источники, предназначенные для проведения радиодиагностических анализов и научно-исследовательских работ в области биоорганической химии, генной инженерии и медицины. Использование стероидных гормонов, меченных радионуклидом ^{125}I в медицине, позволяет осуществлять раннюю диагностику онкологических заболеваний, выявлять нарушения функции половых желез и надпочечников, системы гипоталамус-гипофиз-кора надпочечников и т. д.

Третьим типом реакторов, используемым для наработки радионуклидов, являются жидкосолевые ядерные реакторы. На них, в частности, производятся «медицинские» радиоактивные изотопы ^{99}Mo и ^{89}S . Более подробно эти вопросы изложены в курсе лекций ЯДЕРНАЯ ИНДУСТРИЯ.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОТОПОВ НА УСКОРИТЕЛЯХ

Далеко не все изотопы можно получать в атомных реакторах по ядерным реакциям с участием нейтронов. Многие радионуклиды синтезируют на ускорителях протонов и тяжелых ионов, например, на циклотронах.

3.1 Ускорители, как источники излучений для синтеза изотопов

Источниками практически всех видов ионизирующих излучений являются ускорители элементарных частиц и ионов.

Создание первых ускорителей Дж.Кокрофтом и Э.Уолтоном, Р.Ван-де-Графом, Э.Лоуренсом в 1931-32 открыло новую эру в ядерной физике. Экспериментаторы получили в свое распоряжение удобные инструменты, на которых можно было получать пучки ускоренных заряженных частиц с энергией от нескольких десятков кэВ до десятков МэВ. Современные ускорители позволяют ускорять частицы до энергии нескольких ТэВ.

Ускорители заряженных частиц – установки для получения заряженных частиц (электронов, протонов, атомных ядер, ионов) больших энергий с помощью электрического поля. Частицы движутся в вакуумной камере; управление их движением (формой траектории) производится магнитным полем. По характеру траекторий частиц различают циклические и линейные ускорители, а по характеру ускоряющего электрического поля – резонансные и нерезонансные ускорители. К циклическим относятся ускорители электронов: бетатрон, микротрон, синхротрон и ускорители тяжелых частиц (протонов и др.): циклотрон, фазотрон и протонный синхротрон. Все циклические ускорители, за исключением бетатрона, – резонансные. Линейные высоковольтные ускорители дают интенсивные пучки частиц с энергией до 30 МэВ. Самую высокую энергию электронов дают линейные резонансные ускорители (20 ГэВ), протонов – протонный синхротрон (500 ГэВ). Помимо первичных пучков ускоренных заряженных частиц, ускорители являются источником пучков вторичных частиц (мезонов, нейтронов, фотонов и т.д.), получаемых при взаимодействии первичных частиц с веществом.

В ускорителях увеличение энергии заряженных частиц происходит под действием электрического поля, направленного вдоль импульса частицы. В ускорителях прямого действия (**линейный ускоритель** Ван-де-Графа на базе электростатического генератора) заряженная частица, имеющая заряд Ze , ускоряется в постоянном электромагнитном поле, приобретая кинетическую энергию T соответствующую высокому напряжению V создаваемому источником.

$$T = ZeV. \quad (30)$$

В таких ускорителях частицы могут приобретать энергию до ~ 10 МэВ. Их существенным преимуществом является непрерывность, высокая интенсивность и высокая стабильность по энергии ускоренного пучка ($\sim 0.01\%$).

Ток пучка на ускорителях Ван-де-Граафа может достигать нескольких миллиампер.

Линейный ускоритель – ускоритель заряженных частиц, в котором траектории частиц близки к прямым линиям. Максимальная энергия электронов, достигаемая на линейном ускорителе, 20 ГэВ, протонов до 800 МэВ.

Электростатический генератор – устройство, в котором напряжение создается при помощи механического переноса электрических зарядов механическим транспортером. Генератор с гибким транспортером из диэлектрической ленты называется генератором Ван де Граафа. Наибольшее напряжение электростатического генератора 30 МВ.

В 1930 г. американский физик Эрнест О. Лоуренс создал новый тип ускорителя. В этом ускорителе протоны двигались в постоянном магнитном поле по разворачивающейся спирали, а частота ускоряющего электрического напряжения совпадала с частотой обращения частицы в ускорителе. Свой ускоритель Лоуренс назвал **циклотроном** от греческого “киклос” (*kyklos*) — круг, кольцо, цикл и “-трон” — суффикса отличающего субатомные частицы (электрон, нейтрон и т. д.). В циклотроне частицы ускоряются переменным электромагнитным полем постоянной частоты. Частицы ускоряются от нулевых энергий до максимальных, двигаясь по раскручивающейся спирали увеличивающегося радиуса R , в постоянном магнитном поле B .

$$R = \frac{cp}{300ZB}. \quad (29)$$

где cp – импульс частицы, умноженный на скорость света, измеряется в МэВ, B – индукция магнитного поля, измеряется в Теслах, R – измеряется в метрах. Обычно циклотроны используются для ускорения протонов и ионов. Предельная энергия для протонов в циклотронах составляет ~ 20 МэВ при поле $B \sim 2$ Тесла и частоте ускоряющего поля 30 МГц.

Циклотрон Лоуренса не был еще совершенным прибором. В нём изменение поля как бы запаздывало, и ускорение частиц по мере разгона ослабевало. Для того чтобы частицы „крутились” по окружности, надо было изменять не только электрическое, но и магнитное поле, и притом синхронно. Первый такой прибор создал американский физик Д.В. Керст в 1940 г. Он применил его для ускорения бета-частиц и назвал поэтому **бетатроном**. В бетатроне ускорение производилось электрическим полем, индуцированным

переменным магнитным полем. Бетатрон - это индукционный ускоритель, в котором электроны удерживаются на равновесной круговой орбите растущим синхронно с увеличением энергии магнитным полем. Ускорение происходит за счёт вихревого электрического поля создаваемого переменным магнитным потоком внутри равновесной орбиты. В бетатронах энергия ускоренных электронов может достигать сотни МэВ. Дальнейший рост энергии электронов ограничивается электромагнитным излучением. Наибольшее распространение получили бетатроны на энергию 20 - 50 МэВ.

В **синхротроне**, созданном в 1946 г., частицы вращались по окружности, как в бетатроне, но переменное ускоряющее электрическое поле создавалось самостоятельно, что позволяло получить большие скорости частиц. В следующем ускорителе, **синхроциклотроне** или **фазотроне** частицы двигались по спирали, но зато могли получать большой разгон за счет повышения частоты ускоряющего электрического поля по мере увеличения скорости частиц. Они каждый раз попадали в нужную „фазу" этого поля.

Фазотрон – циклический резонансный ускоритель тяжелых заряженных частиц (протонов, дейтронов и др.), в котором управляющее магнитное поле постоянно во времени, а частота ускоряющего электрического поля меняется.

Синхрофазотрон – ускоритель протонов с орбитой постоянного радиуса, растущим во времени магнитным полем, определяющим этот радиус, и переменной частотой ускоряющего электрического поля. Максимальная энергия протонов 800 ГэВ.

В синхротронах ускоряемые частицы двигаются в магнитном поле по постоянному радиусу. Частота ускоряющего поля тоже постоянна. В процессе ускорения увеличивается величина магнитного поля. Энергии электронов, полученные на синхротронах, составляют десятки ГэВ и ограничиваются синхротронным излучением электронов движущихся по круговой орбите.

Для ускорения протонов высокой энергии используют протонные синхротроны. В протонных синхротронах частота ускоряющего напряжения увеличивается синхронно с величиной магнитного поля так, что протоны двигаются по круговой траектории постоянного радиуса. Преимуществом синхротронов является то, что в этих ускорителях магнитное поле создаётся в виде узкой кольцевой дорожки. Достижимы энергии порядка 1000 ГэВ.

В промышленности наработку изотопов проводят на циклотронах, специально приспособленных для этих целей.

Циклотрон – ускоритель протонов (или ионов), в котором частота ускоряющего электрического поля и магнитное поле постоянны во времени. Частицы движутся в циклотроне по плоской развёртывающейся спирали. Максимальная энергия ускоренных протонов 20 МэВ, в специальном (изохронном) циклотроне – до 1 ГэВ.

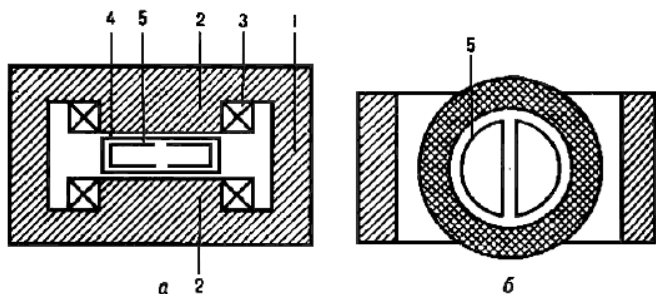
Циклотрон – резонансный циклический ускоритель тяжёлых частиц (протонов, ионов), работающий при постоянном во времени магнитном поле и при постоянной (но меняющейся при переходе от иона к иону) частоте ускоряющего высокочастотного электрического поля. Следует различать обычные циклотроны, в которых индукция магнитного поля не зависит от азимута, и циклотроны с азимутальной вариацией магнитного поля, иначе называемые изохронными циклотронами.

Первая конструкция циклотрона была предложена Э.Лоуренсом в 1932, и тогда же ему удалось получить поток дейтронов с энергией до 6 МэВ и силой тока до 2 мкА.

Схема устройства циклотрона изображена на **Рис. 9**: а – вертикальный и б – горизонтальный разрезы. Магнитное поле в зазоре между полюсами 2 возбуждается катушками 3, через которые пропускается постоянный электрический ток. В этом зазоре располагается высоковакуумная камера 4. Двигаясь в этой камере, частицы переходят из одного дуанта (электрода, возбуждаемого ВЧ-напряжением) в другой, а затем снова в первый и т.д. Ускоряющее электрическое поле действует только в то время, когда они переходят из дуанта в дуант. В этот момент поле должно иметь нужное направление и достаточную величину (резонансное ускорение).

В циклотроне удаётся ускорить ионы практически любого элемента Периодической системы, что обеспечивает возможность наработки большой номенклатуры, как радиоактивных и стабильных нуклидов.

Применение циклотрона для наработки изотопов сверхтяжёлых элементов, мы рассмотрим в отдельной лекции.



Ускорители, как источники излучений и элементарных частиц, описаны в курсе лекций ЯДЕРНАЯ ИНДУСТРИЯ.

Рис. 9. Схема циклотрона: а – вид сбоку; б – вид сверху; 1 – ярмо электромагнита; 2 – полюса электромагнита; 3 – катушки, возбуждающие магнитное поле В; 4 – вакуумная камера; 5 – ускоряющие электроды (дуанты).

3.2 Нарботка радионуклидов на ускорителях

На циклотронах реализован комплекс по производству радиоактивных изотопов йода-123, фтора-18, углерода-11, азота-13, кислорода-15, рубидия-81, галлия-67, индия-111, таллия-201 и радиофармпрепаратов (РФП) на их основе. Производство короткоживущих изотопов осуществляется на базе циклотрона DC72, обеспечивающего высокие интенсивности пучков легких ионов высоких энергий и ускорение тяжелых ионов низких энергий, в то время как наработка изотопов для позитронной эмиссионной томографии ведется на специализированном ПЭТ-циклотроне.

В настоящее время циклотроны внедряются в медицину не только как производители радионуклидов и радиофармпрепаратов, но и как источники протонов и высокоэнергетических нейтронов. Протонные пучки, например, применяются для облучения внутриглазных мишеней. Тем самым возникает возможность осуществления одного из перспективных методов лечения онкологических больных - лучевой терапии злокачественных опухолей пучками протонов. Лечение меланомы глаза протонными пучками может считаться одним из наиболее успешных методов лечения рака.

Сверхбыстрые нейтроны (энергия до 70 МэВ) нашли применение в лучевой терапии онкологических больных. Нейтронный источник от циклотрона обеспечивает как квазимоноэнергетические нейтроны из тонких литиевых и бериллиевых мишеней, так и нейтроны непрерывного спектра. Плотные потоки быстрых нейтронов не имеют преимуществ в отношении геометрического распределения поглощенной дозы по сравнению с обычно применяемыми видами радиации (гамма-лучи и электроны), однако, обладают благоприятными изменениями ряда факторов биологического действия, связанными с высокими значениями линейных передач энергии. Это, например, повышенное значение относительной биологической эффективности, сниженное значение кислородного отношения, меньшая зависимость от фазы клеточного цикла и режима фракционирования.

3.3 Производство радиоизотопов для целей ядерной медицины

Короткоживущие радионуклиды медицинского назначения эффективно используются в препаратах с высокой удельной активностью, оказывающих малую дозовую нагрузку на органы пациента. Их производят либо на специальных генераторах, представляющих собой долгоживущий радионуклид, из которого образуется короткоживущий радионуклид – действующее начало фармпрепарата, либо на ускорителях ионов, например, циклотронах.

Некоторые короткоживущие изотопы удобно производить на изотопных генераторах. Радионуклидные генераторы предназначены для получения короткоживущих радионуклидов. Их работа основана на принципе образования дочернего короткоживущего радионуклида в результате распада долгоживущего родительского радионуклида. Так как существует различие между химическими свойствами дочернего и родительского нуклидами, то возможно их разделение в генераторной установке, и получение продукта с оптимальными характеристиками.

Важность радионуклидных генераторов состоит в том, что получение короткоживущих радионуклидов является задачей несложной и безопасной для персонала, генераторы легко транспортабельны, что дает возможность наработки изотопа непосредственно в медицинских клиниках вдали от ядерного реактора и циклотронных установок.

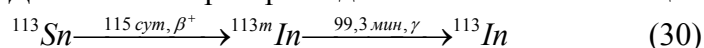
В качестве типичного радионуклидного генератора остановимся на конструкции генератора индия-113m.

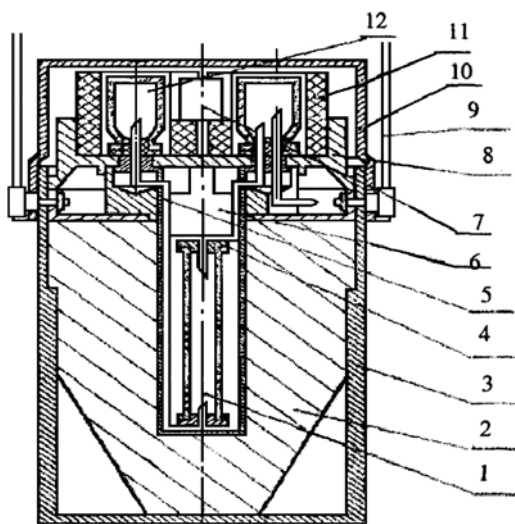
Генератор индия-113m предназначен для получения растворов хлоридных комплексов индия-113m ($[^{113m}(\text{H}_2\text{O}_6^{-n}\text{Cl}_n)^{(3-n)+}]$, где $n = 0, 1, 2, 3$ в растворе 0,05н соляной кислоты), которые применяются в ядерной медицине в диагностических целях при сканировании печени, легких, кровеносных сосудов, а также при идентификации опухолевых образований. Интерес к индию-113m вызван главным образом его благоприятными ядерно-физическими свойствами (период полураспада $T=99,3$ мин; энергия гамма-излучения $E=392$ кэВ), а также тем, что материнский изотоп олово-113 имеет период полураспада ($T = 115$ суток), благодаря чему генератор индия-113m можно использовать в течение длительного времени.

Получение исходного радионуклида для генератора индия-113m - олова-113, проводят в ядерном реакторе путем радиационного захвата нейтронов ядрами олова-112. В связи с малым значением сечения реакции радиационного захвата, получение препарата Sn-ПЗ высокой удельной активности возможно лишь в облучательных каналах с большой плотностью потока тепловых нейтронов.

В качестве стартового материала используется металлическое олово, обогащенное по изотопу Sn-112 до 98,93% , навеска которого запаена в кварцевую ампулу. Облучение производится в реакторе со значением флюенса тепловых нейтронов $4 \cdot 10^{14}$ н/см²сек. Удельная активность облученного материала составляет при этом не менее 30 Ки/г.

Действие генератора индия-113m основано на цепочке радиоактивных превращений:





Олово-113 претерпевает (3-превращения (позитронный распад и К-захват) в результате которых получается дочерний метастабильный индий-113м. Период полураспада олова 113-115 дней

Рис. 10. Общий вид генератора индия-113м: 1. Колонка; 2. Радиационная защита; 3. Корпус генератора; 4. Линия элюента; 5. Линия элюата; 6. Пробка защитная; 7. Фильтр; 8. Фланец генератора; 9. Транспортная ручка; 10. Крышка; 11. Вкладыш предохранительный; 12. Флакон с бензиновым спиртом

Индий-113м за счет изомерного перехода ($T = 99,3$ мин) превращается в стабильный изотоп индия ^{113}In . Изомерный переход сопровождается испусканием γ -квантов с энергией 329 кэВ, а также рентгеновского излучения с энергией 24-28 кэВ и электронов конверсии с энергией 365-392 кэВ.

Таким образом, в процессе распада олова-113 в генераторе нарабатывается индий-113м. Накопление индия-113м

описывается уравнением:

$$A_{\text{In}}(t) = A_{\text{Sn}}^0 (e^{-2,5 \cdot 10^{-4} t} - e^{-0,41981 t}), \text{ где } t - \text{ время, час} \quad (31)$$

Индий-113м слабо удерживается на применяемом сорбенте и может быть вымыт (элюирован) из колонки соответствующим раствором (элюентом).

В основе разделения родительского олова-113 и дочернего индия-113м лежит метод хроматографии. В качестве адсорбентов в индиевом генераторе используют различные вещества - силикагели, активированные угли, гидратированный гидроксид циркония

На **Рис. 10** изображена принципиальная схема генераторной установки.

Хорошие результаты даёт сорбент $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Они наряду с хорошими сорбционными показателями обладают относительной дешевизной, по сравнению с гидроксидом циркония.

Для контроля качества элюатов из радиоизотопных генераторов используют такие методы анализа, как радионуклидный, физико-химический, атомно-эмиссионный (спектральный), биологический (включая контроль стерильности).

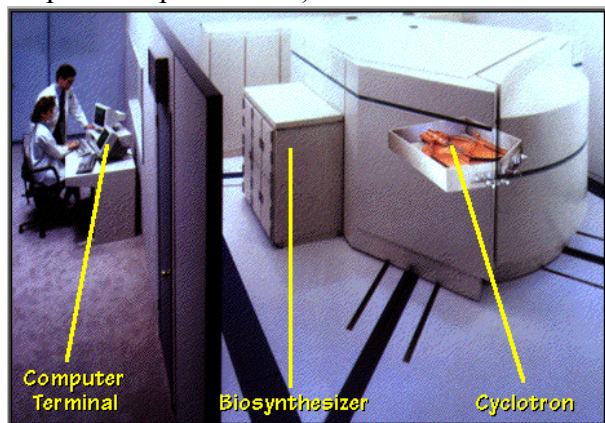
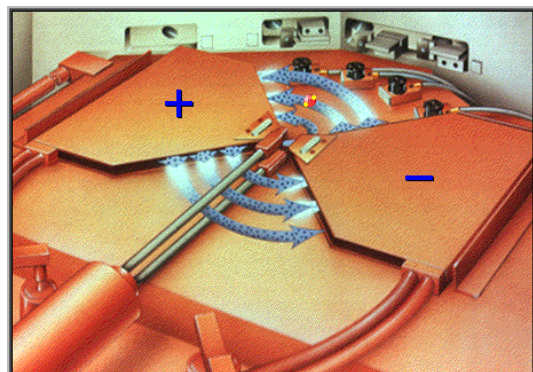


Рис.11 Аппаратура для производства фармацевтических радионуклидов на циклотроне, состоящая из трех блоков: циклотрона, биологического синтезатора, в котором радиоизотопы присоединяются к биологическим молекулам и компьютера, управляющего всеми процессами.

При подготовке к бомбардировке, внутрь камеры мишени помещают стабильный химический изотоп.



Протонный пучок из циклотрона влетает в камеру мишени и путем ядерной реакции преобразует стабильный материал мишени в радиоактивный изотоп. Радиоизотопы нестабильны и распадаются, вызывая при этом эмиссию позитронов. Эта особенность и используется при визуализирующих исследованиях позитронно-эмиссионной томографии.

Рис.12. Потоки протонов между дуантами

Вся работа системы производства радиоизотопов, включая циклотрон и биосинтезатор, управляется компьютером. Производство изотопа реализуется путем прохождения через серии меню на консоли управления. Оператор выбирает из меню требуемый для производства изотоп. Все остальные процессы проводятся автоматически. Управление системой производства радиоизотопов направлено на получение конечного продукта, а не на промежуточный ввод параметров для ускорителя.

Существует отдельный режим технического обслуживания, предназначенный для мониторингования и контроля каждого компонента системы в отдельности. Полностью компьютерное управление позволяет значительно снизить требования к персоналу, оставляя больше времени для более важных задач.

Синтез меченых соединений – фармпрепаратов, содержащих короткоживущие радионуклиды, осуществляется химическими и биологическими методами.

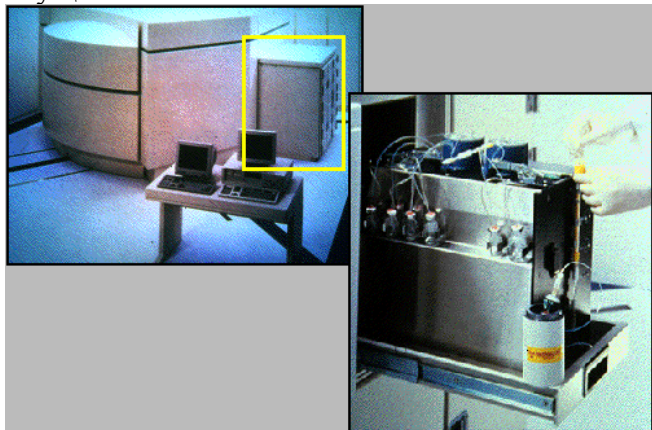


Рис.13. Биосинтезатор

Биосинтезатор (**Рис.13**) применяется для производства множества фармпрепаратов. Произведенные на циклотроне радиоизотопы переносятся в биосинтезатор, где они присоединяются к используемым в клинике биологическим маркерам.

Лекция 9. ХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: технеций, прометий, и полоний

ТЕХНЕЦИЙ

- 1.1 Ядерно-физические характеристики изотопов**
- 1.2 Физические и химические свойства**
- 1.3 Выделение и определение**
- 1.4 Применение**
- 1.5 Санитарно-гигиенические аспекты**

ПРОМЕТИЙ

- 2.1 Ядерно-физические характеристики изотопов**
- 2.2 Физические и химические свойства**
- 2.3 Получение, выделение, определение**
- 2.4 Применение**
- 2.5 Биологическое действие**

ПОЛОНИЙ

- 3.1 Изотопы полония**
- 3.2 Физические и химические свойства**
- 3.3 Получение**
- 3.4 Применение**
- 3.5 Санитарно-гигиенические аспекты**

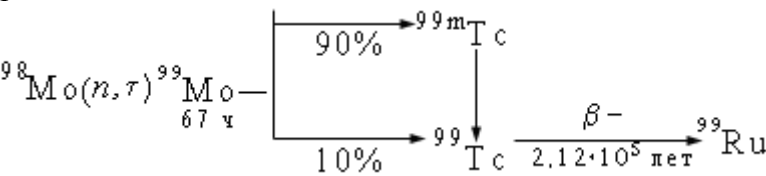
1. ТЕХНЕЦИЙ

Технеций (от греч. τεχνηστος - искусственный), Tc, – химический элемент VII-группы периодической системы. Атомный номер 43. Радиоактивен, стабильных изотопов не имеет. Первый искусственно полученный элемент. Д. И. Менделеев при создании периодической системы оставил в таблице для технеция — тяжелого аналога марганца («экамарганца») пустую клетку. Синтезирован итальянскими учёными Э.Сегре и К.Перье в 1937 бомбардировкой ядер молибдена дейтонами (облучение проводили американские учёные на циклотроне – облучалась молибденовая деталь циклотрона, предназначенная для вывода пучка ускоренных ионов из ускорителя; выделение и анализ проводились в Италии). Ядерные реакции $^{92}_{42}\text{Mo}(d, n) \text{ } ^{93}_{43}\text{Tc}$ и $^{92}_{42}\text{Mo}(d, 2n) \text{ } ^{91}_{43}\text{Tc}$, и назван технецием, поскольку он был первым искусственно синтезированным элементом. Масса технеция, образовавшегося при облучении молибдена составляла $\sim 10^{-10}$ г. В качестве специфического носителя в опытах по химической идентификации технеция использовались соли рения (перренаты). Доказательством принадлежности образующихся радиоактивных нуклидов элементу 43 являлось количественное соосаждение его окисленной формы с осадком перрената цезия.

Наличие ничтожных количеств технеция в природных минералах связано с активацией соседних элементов (молибдена, ниобия и рутения) при воздействии на них космического излучения, а также с процессом спонтанного деления урана (при делении ядер урана образуется $5 \cdot 10^{-10}$ г технеция на 1 кг урана). Встречается в рудах урана, но встречается в незначительных количествах — 10^{-10} г на 1 т урановой смолки. Наличие линий ионизированного технеция в спектрах Солнца и других звёзд свидетельствует о продолжающемся синтезе в них технеция.

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Единственным методом получения технеция являются ядерные реакции. Основным источником получения ^{99}Tc является деление ядер урана; выход этого изотопа при делении ^{235}U на медленных нейтронах составляет 6,2%. В реакторе мощностью порядка 300 МВт ежегодно накапливается около 3 кг технеция. При переработке отработанного ядерного горючего технеций извлекают методами ионного обмена, экстракции и дробного осаждения. Металлический технеций получают восстановлением его оксидов водородом при 500 С. На килограмм продуктов деления урана приходится 10 г элемента №43. В основном это изотоп технеций-99 (Выход ^{99}Tc при делении ^{235}U составляет 6,06%). Мировое производство технеция достигает нескольких тонн в год. Источником получения $^{99\text{m}}\text{Tc}$ служит *изотопный генератор*, работающий в соответствии со схемой



Электронная конфигурация внешних оболочек $4s^2p^6d^65s^1$. Энергия последовательной ионизации 7,28, 15,26, 29,54 эВ. Кристаллохимический радиус атома Tc 0,136 нм, радиусы ионов Tc^{7+} 0,057 нм, Tc^{4+} 0,072 нм, Tc^{2+} 0,095 нм. Значение электроотрицательности 1,9. Работа выхода электронов 4,4 эВ.

Технеций (Tc)	
Атомный номер	43
Внешний вид	Серебристо-коричневый радиоактивный металл.
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	97.9072 <u>а.е.м.</u> (<u>г/моль</u>)

Радиус атома	136 пм
Энергия ионизации (первый электрон)	702.2 (7.28) кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Kr] 4d ⁶ 5s ¹
Химические свойства	
Ковалентный радиус	127 пм
Радиус иона	(+7e)56 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	1.9
Электродный потенциал	0
Степени окисления	от -1 до +7; наиболее устойчива +7
Термодинамические свойства	
Плотность	11.5 г/см³
Удельная теплоёмкость	0.243 Дж/(К·моль)
Теплопроводность	50.6 Вт/(м·К)
Температура плавления	2445 К
Теплота плавления	23.8 кДж/моль
Температура кипения	5150 К
Теплота испарения	585 кДж/моль
Молярный объём	8.5 см³/моль
Кристаллическая решётка	
Структура решётки	гексагональная
Период решётки	2.740 Å
Отношение c/a	1.604

1.1 Ядерно-физические характеристики изотопов

Известно более 20 изотопов технеция с массовыми числами 92 – 107. Основные изотопы: ^{95m}Tc ($T=61$ сутки), ⁹⁷Tc ($T=2,6 \cdot 10^6$ лет), ^{97m}Tc ($T_{1/2} = 90$ суток), ⁹⁹Tc ($T=2,12 \cdot 10^5$ лет, чисто β^- - излучатель, энергия 0,293 МэВ и сечением активации тепловых нейтронов 22 барна), ^{99m}Tc ($T=6,02$ ч, γ -излучатель, энергия 140 КэВ). Наиболее важными из них являются изотоп ⁹⁹Tc и его ядерный изомер ^{99m}Tc.

Важной ядерно-физической характеристикой технеция является очень низкое сечение активации тепловыми нейтронами ($0,2 \cdot 10^{-28}$ см²).

1.2 Физические и химические свойства

Элементарный технеций впервые был получен в невесомых количествах в 1945 электролизом сернокислых растворов технеция. Технеций получают восстановлением водородом сульфида Tc₂S₇ при 1100°C или пертехната аммония NH₄TcO₄ при 500-600°. Металлический технеций может быть выделен также электролитически на меди из 0,2%-ного раствора NH₄TcO₄ в 2н. H₂SO₄ с использованием платинового анода при плотности тока 25 – 30 ма/см². Восстановление технеция на ртутном катоде приводит к образованию амальгамы технеция.

Технеций – тяжёлый, тугоплавкий, химически стойкий металл. Металлический технеций легко подвергается механической обработке. В свободном виде серебристо-коричневый металл, тускнеющий на влажном воздухе. Обладает гексагональной плотноупакованной кристаллической решёткой с параметрами $a = 2,473$ Å, $c = 4,391$ Å; элементарная ячейка содержит два атома (в тонких слоях технеция известна модификация с кубической гранецентрированной кристаллической решёткой). Плотность 11,487 кг/дм³, атомный радиус 0,136 нм, ионный радиус Tc⁷⁺ 0,056 нм, потенциал ионизации 7,23 эВ, $T_{пл} = 3200^\circ\text{C}$, $T_{кип}=4700^\circ\text{C}$, теплоёмкость $C_p = 24$ Дж/(моль·К), теплота плавления 24 кДж/моль, теплота сублимации 650 кДж/моль. Удельное электрическое сопротивление $69 \cdot 10^{-6}$ Ом·см (при 100°C), теплопроводность 49,8 Вт/(м·К) (при 300К). Коэффициент линейного теплового расширения $(7,2-8,9) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. При низких температурах он обладает сверхпроводимостью, причем критическая температура для него является

наивысшей из всех критических температур металлов и составляет, по различным данным, 11,2 или 8,2 К. Парамагнитен, магнитная восприимчивость $+2,5 \cdot 10^{-6}$ (при 102К) значительно больше, чем у нелогарифмированного технеция.

Табл.1. Изотопы технеция

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
^{93m}Tc	43.5 мин	3Э; ИП	$7,22 \cdot 10^{-1}$	$7,90 \cdot 10^{-2}$	^{93}Mo радиоакт. (0,182) ^{96}Tc радиоакт. (0,818)
^{93}Tc	2,75 ч	3Э	1,46	$6,28 \cdot 10^{-3}$	^{93}Mo радиоакт.
^{94m}Tc	52 мин	3Э; β^+	1,85	$7,53 \cdot 10^{-1}$	^{94}Mo стаб.
^{94}Tc	293 мин	3Э; β^+	2,67	$4,87 \cdot 10^{-2}$	^{94}Mo стаб.
^{95m}Tc	61 сут	3Э; β^+ ; ИП	$6,73 \cdot 10^{-1}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$	^{95}Tc радиоакт. (0,04)
^{95}Tc	20 ч	3Э	$7,94 \cdot 10^{-1}$	$6,80 \cdot 10^{-3}$	^{95}Tc стаб.
^{96m}Tc	51,5 мин	3Э; ИП	$5,11 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$	^{96}Mo стаб. (0,02) ^{96}Tc радиоакт. (0,98)
^{96}Tc	4,28 сут	3Э	2,49	$8,75 \cdot 10^{-3}$	^{96}Mo стаб.
^{97m}Tc	87 сут	ИП	$9,59 \cdot 10^{-3}$	$8,68 \cdot 10^{-2}$	^{97}Tc радиоакт.
^{97}Tc	$2,6 \cdot 10^6$ лет	3Э	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$5,57 \cdot 10^{-3}$	^{97}Mo стаб.
^{98}Tc	$4,2 \cdot 10^6$ лет	β^-	1,41	$1,59 \cdot 10^{-1}$	^{98}Ru стаб.
^{99m}Tc	6,02 ч	ИП	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$3,88 \cdot 10^{-5}$	^{99}Tc радиоакт.
^{99}Tc	$2,13 \cdot 10^5$ лет	β^-	—	$1,01 \cdot 10^{-1}$	^{99}Ru стаб.
^{101}Tc	14,2 мин	β^-	$3,33 \cdot 10^{-1}$	$4,77 \cdot 10^{-1}$	^{101}Ru стаб.
^{104}Tc	18,2 мин	β^-	1,95	1,60	^{104}Ru стаб.

По химическим свойствам технеций похож на рений. Значения стандартных электродных потенциалов: пары Тс (VI)/Тс (IV) 0,83 В, пары Тс (VII)/Тс (VI) 0,65В, пары Тс (VII)/Тс (IV) 0,738В. В электрохимическом отношении технеций лежит между марганцем и рением. Степени окисления от 0 до +7, наиболее устойчивая +7.

Металлический технеций не растворяется в холодной и горячей воде и разбавленной HCl. В отличие от рения, он нерастворим также в смеси H₂O₂ и раствора NH₄OH, но легко растворяется в царской водке и азотной кислоте с образованием ТсО₄⁻. При горении технеция в кислороде образуется желтый высший кислотный оксид Тс₂О₇. Семиокись технеция образуется также при выпаривании NH₄ТсО₄ досуха, при добавлении к раствору пертехната концентрированной серной кислоты и последующей дистилляции, или при окислении металлического технеция царской водкой и выпаривании полученного раствора. Тс₂О₇ – сильно гигроскопическое твердое вещество желтого цвета; т. пл. 119,5°; т. кип. 311°; обладает очень слабыми парамагнитными свойствами; хорошо растворяется в воде, диоксане. Раствор Тс₂О₇ в воде — технециевая кислота НТсО₄. При выпаривании её образуются темно-коричневые кристаллы, хорошо растворимые в воде.

Технеций в степени окисления +7 проявляет координационное число 4, образуя тетраэдр ТсО₄⁻. Этот ион устойчив в водных растворах. НТсО₄ представляет собой темно-красные гигроскопичным кристаллы, хорошо растворимые в воде. По силе технециевая кислота находится в ряду: HClO₄ > HMnO₄ > НТсО₄ > HReO₄. Соли указанных кислот изоморфны. Растворимость солей каждой из этих кислот уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона. Поэтому для них характерно образование трудно растворимых солей с такими катионами, как Cs⁺, Tl³⁺, [(C₆H₅)₄P]⁺, [(C₆H₅)₄As]⁺.

При растворении Тс₂О₇ в концентрированных водных растворах аммиака образует пертехнат аммония NH₄ТсО₄ – негигроскопичные кристаллы розового цвета.

Важными соединениями технеция (VII) являются Тс₂О₇ и Тс₂S₇, которые используются в технологии и аналитической химии технеция. Тс₂О₇ образуется при сгорании металлического технеция в кислороде. Тс₂S₇осаждается при действии H₂S на кислые растворы технеция (VII).

Пертехнат-ион устойчив в кислых и щелочных растворах; лишь в 12 н. растворе HCl переходит в ТсCl₆²⁻. Медь, никель, свинец и олово в кислых растворах восстанавливают ТсО₄⁻ до металла. Соли технециевой кислоты - пертехнаты (пертехнат натрия NaТсО₄, пертехнат калия КТсО₄, пертехнат серебра AgТсО₄). Пертехнаты щелочных металлов обладают значительной термической устойчивостью. Так, например, КТсО₄ плавится при 540° и разлагается при 1000°. В настоящее время получено большое

количество различных пертехнатов; их растворимость в воде больше растворимости аналогичных соединений рения.

При электролизе раствора технециевой кислоты выделяется диоксид TcO_2 , который при нагревании в кислороде превращается в Tc_2O_7 . Взаимодействуя со фтором, Tc образует золотисто-желтые кристаллы гексафторида технеция TcF_6 в смеси с пентафторидом TcF_5 . Получены оксифториды технеция $TcOF_4$ и TcO_3F . Хлорирование технеция дает смесь гексахлорида $TcCl_6$ и тетрахлорида $TcCl_4$. Синтезированы оксихлориды технеция TcO_3Cl и $TcOCl_3$. Известны сульфиды технеция Tc_2S_7 и TcS_2 , карбонил $Tc_2(CO)_{10}$. Изучено большое число цианидных комплексов $Tc(IV)$. Высокие коэффициенты экстинкции этих комплексов позволяют использовать некоторые из них для спектрофотометрического определения технеция. Получены также комплексные соединения технеция с купферроном, гидроксиламином и др. органическими веществами.

Для других степеней окисления технеция характерны реакции диспропорционирования, гидролиза и комплексобразования, играющие важную роль в химии этого элемента. Среди них наиболее устойчивой степенью окисления является +4, соответствующая электронной конфигурации $4d^3$. Характерным соединением технеция в этой степени окисления является TcO_2 , который получается при восстановлении или пиролизе пертехната аммония. Этот оксид более устойчив при нагревании, чем соответствующие оксиды рения и марганца, и возгоняется в вакууме при $900\text{--}1100^\circ\text{C}$. В водных растворах Tc (IV) наиболее устойчив в виде иона $Tc\Gamma^{2-}_6$, где $\Gamma = F, Cl, Br$. Одним из широко используемых методов получения этих соединений является действие концентрированных галогеноводородных кислот на $TcO_2 \cdot nH_2O$. Гексагалогенидтехнаты устойчивы только в растворах концентрированных галогеноводородных кислот; при разбавлении растворов легко гидролизуются (за исключением солей TcF^{2-}_6).

Другие степени окисления технеция менее изучены. Существование их установлено в основном в результате полярографических исследований. $Tc(VI)$ и $Tc(V)$ могут существовать в катионной и анионной формах, причем наиболее устойчивыми являются фториды и хлориды, например TcF_6 , $NaTcF_6$ и др. Соединения $Tc(VI)$ диспропорционируют по схеме: $3Tc(VI) \rightarrow 2Tc(VII) + Tc(IV)$.

Производные технеция, отвечающие низшим степеням окисления, известны только в форме комплексных соединений. Для технеция, так же как и для марганца и рения, характерно образование карбонильных и циклопентадиенильных соединений. Большую роль в получении и изучении химии карбонильных и металлоорганических соединений технеция сыграл метод, основанный на химических последствиях β^- -распада. Этим методом впервые были получены карбонил технеция, катион дибензолтехнеция, а также циклопентадиенильные и хелатные производные этого элемента.

1.3 Выделение и определение

Как указывалось выше, основным источником получения наиболее важных изотопов технеция являются выдержанные растворы продуктов деления урана и облученные дейтонами молибденовые мишени. Поэтому наибольший интерес представляют методы отделения технеция от продуктов деления и от молибдена, а также от рения — специфического носителя технеция.

По степени эффективности методы выделения технеция можно расположить следующим образом: экстракционные > ионообменные > осадительные > дистилляционные > электрохимические. Экстракционные методы основаны на экстракции технеция в форме TcO_4^- органическими растворителями: кетонами, аминами, фосфорорганическими экстрагентами из кислых и щелочных сред. Для селективного извлечения технеция часто применяют также растворы солей тетрафениларсония в хлороформе и нитробензоле. При понижении валентности технеция уменьшается коэффициент распределения; наличие в органической фазе окислителей (например, H_2O_2) способствует его экстракции. Экстракционное отделение технеция от рения основано на более легком восстановлении пертехната по сравнению с перренатом и осуществляется из солянокислых сред метилэтилкетонам или четвертичными аммониевыми и арсониевыми основаниями. При этом технеций переходит в неэкстрагируемые низшие валентные состояния, рений в этих условиях соляной кислотой не восстанавливается и переходит в органическую фазу.

Из смеси продуктов деления урана, технеций может быть выделен экстракцией $Tc(VII)$ из кислой среды трибутилфосфатом, хлороформенным раствором тетрафениларсония и некоторыми другими органическими растворителями. Для отделения технеция от молибденовой мишени удобен хроматографический метод, основанный на поглощении технеция анионитом с последующим вымыванием его из колонки раствором NH_4CNS . В ряде случаев удобны методы выделения технеция, основанные на дистилляции Tc_2O_7 при 550° или TcO_4^- из сернокислой среды в слабом токе воздуха. В качестве носителя технеция используется рений. Методы разделения технеция и рения основаны на различной летучести их хлоридов, на различной растворимости сульфидов в 9н. HCl , неодинаковой устойчивости фталоцианидных комплексов и т.д.

В медицинской практике нашли применения генераторы изотопов технеция. Так технеций (^{99m}Tc), $T = 6$ часов — дочерний нуклид ^{99}Mo , получается при β^- -распаде последнего в специальном генераторе. Для

получения ^{99m}Tc в генераторах используют ^{99}Mo ($^{99}\text{Mo} (\beta^-) \rightarrow ^{99m}\text{Tc} \rightarrow \gamma \rightarrow ^{99}\text{Tc}$), который образуется в ядерных реакторах по реакции (n, γ) или как продукт деления урана. Генератор представляет собой колонку, заполненную сорбентом с прочно фиксированным на нем материнским нуклидом ^{99}Mo . При распаде ^{99}Mo образуется ^{99m}Tc в форме ионов пертехната (TcO_4). При элюировании (промывании) колонки раствором хлорида натрия происходит обмен между ионами хлора и TcO_4 , в результате которого образуется $\text{Na}^+(\text{^{99m}TcO}_4)$. Вымывание ^{99}Tc в раствор составляют не менее 80%. Срок эксплуатации генератора 14 дней.

Для выделения TcO_4^- из смеси продуктов деления и из молибденовых мишеней с успехом используется ионообменный метод с применением сильно основных анионитов. В качестве элюента для технеция могут быть использованы растворы хлорной и азотной кислот концентрацией 3—7 моль/л. Этот метод позволяет также отделить технеций от рения.

Для отделения технеция от продуктов деления могут быть использованы методы его соосаждения с сульфидами тяжелых металлов и трудно растворимыми перренатами и перхлоратами. При наличии в растворе макроколичеств технеция его можно осадить в виде трудно растворимых сульфида (Tc_2S_7) и пертехната цезия или тетрафениларсония. Методы дистилляции основаны на отгонке Tc_2O_7 — HTcO_4 из концентрированных растворов хлорной или серной кислот. Электрохимические методы используются для отделения технеция от рения и молибдена. Они основаны на селективном восстановлении семивалентного технеция до четырехвалентного состояния, в котором он осаждается на катоде в виде TcO_2 . Рений и молибден при этом остаются в растворе.

Для определения технеция используются радиометрический, активационный, масс-спектрометрический, спектрофотометрический, электрохимический и гравиметрический методы.

Значительная удельная бета радиоактивность технеция-99 (массовая активность $6,3 \cdot 10^2$ Бк/мкг) даёт возможность определения технеция радиометрическим анализом; чувствительность этого метода 10^{-8} г. Удобно также определять технеций нейтронно-активационным анализом, основанном на образовании короткоживущего изотопа ^{100}Tc ($T=16$ сек) при облучении медленными нейтронами ^{99}Tc ; чувствительность метода $2 \cdot 10^{-11}$ г. ИК-спектроскопия даёт возможность определять миллиграммовые количества технеция в виде пертехната тетрафениларсония. Для аналитического определения технеция могут использоваться также полярографические методы, основанные на ступенчатом восстановлении Tc(VII) , и методы осаждения, основанные на осаждении сульфида технеция и некоторых труднорастворимых пертехнатов (таллия, серебра, нитрона, тетрафениларсония). В методе нейтронно-активационного анализа производится облучение ^{99}Tc нейтронами. Количество технеция определяется по изотопу ^{100}Tc ($T=15,3$ с), образующемуся по реакции $^{99}\text{Tc}(n, \gamma)^{100}\text{Tc}$. Колориметрически технеций определяется по интенсивности окраски растворов, содержащих TcO_4^- в ультрафиолетовой области (289 и 247 нм). Электрохимические методы включают в себя полярографический анализ [потенциал полуволны восстановления Tc(VII) до Tc(V) в щелочных растворах 0,85 В] и методы кулонометрии при контролируемом потенциале. Весовыми формами технеция являются пертехнаты тетрафениларсония и нитрона, а также гептасульфид.

1.4 Применение

Применение технеция обусловлено как его уникальными свойствами, так и благоприятными ядерно-физическими характеристиками его основного изотопа ^{99}Tc (большой период полураспада, мягкое бета-излучение).

Пертехнат-ион в кислородсодержащих средах (в концентрации несколько миллиграммов на литр) является одним из сильнейших ингибиторов коррозии для малоуглеродистой стали. Краски с примесью технеция препятствуют обрастанию днищ кораблей ракушками. Исключительно антикоррозионная устойчивость технеция и малое сечение активации нейтронами позволяет использовать этот элемент как конструкционный материал в реакторостроении и точном приборостроении. Перспективен в качестве катализатора и сверхпроводящего материала. Высокая температура плавления даёт возможность использовать технеций в высокотемпературных термоэлементах. Ввиду отсутствия γ -излучения ^{99}Tc является β^- - стандартом в радиометрии и дозиметрии. Радионуклид ^{99}Tc можно использовать как постоянный источник β -частиц в различных радионуклидных приборах. Сверхпроводимость технеция и его сплавов позволяет использовать их в качестве конструкционного материала для сверхпроводящих магнитов. Технеций используется также для изготовления высокотемпературных термопар и в качестве катализатора процессов дегидрогенизации спиртов и углеводов. ^{99}Tc используется для приготовления β -источников, применяемых в радиографии и для проверки радиометрических и дозиметрических приборов. ^{99m}Tc широко применяется в качестве радиоактивного индикатора при изучении химии технеция, а также в медицине для диагностики болезней щитовидной железы и урологических заболеваний.

Изотоп ^{99m}Tc применяется в медицинской диагностике (в виде различных фармпрепаратов) в частности для визуализации внутренних органов, изучения функционального состояния щитовидной железы, скенирования щитовидной железы, слюнных желез, сердца и крупных сосудов, скелета, опухолей головного

мозга, при урологических заболеваниях и т.п. Макроагрегаты альбумина применяют для диагностики инфарктов легких.

Используются такие препараты, как ^{99m}Tc – пертехнетат, который проявляет себя в организме подобно йоду. Отличие заключается в том, что ^{99m}Tc - пертехнетат не включается в синтез гормонов, поэтому его можно использовать для определения функции щитовидной железы на фоне применения с лечебной целью препаратов, блокирующих синтез гормонов. В последние годы в радионуклидной диагностике широко используются стандартные наборы реагентов, содержащие ^{99m}Tc и поставляющие его после внутривенного введения в определенный орган. Примером является генератор ^{99m}Tc на основе альбумина крови человека. ^{99m}Tc - ХИДА (ТСК-15) отличается быстрым проходом и высокой концентрацией в желчевыводящих протоках и желчном пузыре, что обуславливает их хорошую визуализацию при минимальной лучевой нагрузке. Критические органы: печень, желчный пузырь и кишечник. Применяется для динамической сцинтиграфии в диагностике желчнокаменной болезни, холецистита, холангита, желчевыводящих путей. ^{99m}Tc - фитон избирательно накапливается в клетках печени и селезенки. При внутривенном введении быстро элиминируется из крови с достижением максимального накопления в печени к 10-15-й мин. Критические органы: печень, селезенка и красный костный мозг. Применяется в диагностике очаговых поражений и цирроза печени. ^{99m}Tc - ДТПА (ТСК) - нефротропный препарат. При внутри венном введении быстро фильтруется клубочками почек и полностью выводится из организма за 24 часа. Максимальная концентрация препарата в почках достигается через 5-6 минут. Критические органы: почки и мочевого пузырь. Применяется для динамической сцинтиграфии почек в изучении клубочковой фильтрации и морфологии почек, мочекаменной болезни, туберкулезе почек, пиелонефрите, сахарном диабете. ^{99m}Tc - цитон - нефротропный препарат, фиксирующийся в проксимальных и дистальных отделах канальцев почек. Максимальная концентрация препарата в почках наступает через 3 часа. Критические органы - почки и мочевого пузырь. Применяется для статической диагностики опухолей и пороков развития почек. ^{99m}Tc - пирофосфат (ТСК-8) накапливается в костях, некротических тканях. Максимальная концентрация в костях достигается через 4 часа. Выводится почками. Критические органы: скелет и почки. Применяется в диагностике метастазов в кости, инфаркте миокарда. ^{99m}Tc -МАО (макроагрегаты альбумина сыворотки человеческой крови) после внутри венного введения задерживаются в капиллярах легких, вызывая их временную эмболию. При внутриартериальном введении МАО фиксируются в капиллярах того органа, который снабжается кровью из данной артерии. Критическим органом являются легкие или исследуемый орган. Применяется для выявления нарушений микроциркуляции артерии, закрытой травмы груди.

1.5 Санитарно-гигиенические аспекты

Технеций не играет никакой биологической роли, но обладает радиотоксичностью. Рассмотрим процессы поступления, распределения и выведения технеция из организма. Величина всасывания технеция из желудочно-кишечного тракта всех соединений равна 0,8. При этом 0,04 технеция задерживается в щитовидной железе, 0,1 в стенках желудка и 0,03 в печени. Остальная часть технеция равномерно распределяется в других органах и тканях. Из органов и тканей (кроме щитовидной железы) 0,75; 0,20 и 0,05 Т. выводятся о $T_{1/2}$, равным соответственно 1,6; 3,7 и 22 сут. Выводится технеций из организма в основном с мочой. Облучение характеризуется относительной равномерностью. Максимальные дозы формируются в желудке, кишечнике, щитовидной железе и слюнных железах. В других органах дозы на порядок ниже.

Гигиенические нормативы технеция следующие: для ^{96m}Tc , ^{99m}Tc класс радиационной опасности Г (период полувыведения более 100 суток), минимально значимая активность (МЗА) = $3,7 \cdot 10^6$ Бк; для ^{99}Tc , ^{97m}Tc , ^{97}Tc , ^{99}Tc группа радиационной опасности В, МЗА = $3,7 \cdot 10^5$ Бк. Для ^{90m}Tc в составе нерастворимого соединения критическим органом являются лёгкие, тогда для категории А (персонал) содержание $4,8 \cdot 10^4$ Бк, а допустимая концентрация радионуклида в рабочей зоне $1 \cdot 10^3$ Бк/л

В организме заражение радиоактивными изотопами технеция диагностируется по γ -излучению от тела и исследованием биосубстратов (кровь, моча, кал). Дезактивация кожных покровов водой с мылом. Рвотные средства (апоморфин 1 % — 0,5 мл подкожно) или промывание желудка. Внутрь йодид натрия 0,2 г, сайодин 0,5 г, тиреостатические препараты (6-метилтиоурацил 0,25 г, мерказолил 0,01 г, перхлорат калия 0,25 г). Обильное питье. Очистительные клизмы. Мочегонные (гипотиазид 0,2 г, фонурид 0.25 г).

2. ПРОМЕТИЙ

Прометий (Promethium), Pm – химический элемент III группы периодической системы входит в цериевую группу лантаноидов, атомный номер 61, атомная масса 145. Радиоактивен; наиболее устойчив изотоп ¹⁴⁵Pm (период полураспада 18 лет). В природе не найден, образуется при делении ²³⁵U в ядерных реакторах (содержание изотопов прометия в неразделённой смеси продуктов деления урана 2,6%) и при испытаниях атомного оружия. Назван по имени мифологического титана Прометея.

Существование элемента с Z = 61 было предсказано Б. Браунером в 1902 г. Поиски этого элемента в природе оказались несостоятельными. С позиций ядерной физики элемент с порядковым номером 61 не должен иметь стабильных изотопов. Идентификация этого элемента по его изотопам, образующимся в результате ядерных реакций, была затруднена близостью химических свойств лантаноидов. Надежное доказательство существования изотопов прометия среди продуктов деления урана было получено в 1945 Дж. Мариинским и Л.Гленденином при использовании ионообменного метода разделения редкоземельных элементов. Были идентифицированы два радиоактивных изотопа элемента № 61 с массовыми числами 147 (T = 2,7 года) и 149 (T = 47 ч).

2.1 Ядерно-физические характеристики изотопов

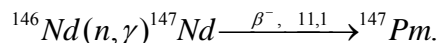
Прометий, подобно другим элементам с нечётными атомными номерами $Z^{неч} \geq 9$, должен был бы иметь один или два β -устойчивых изотопов с нечётными массовыми числами ($M^{неч}$), имеющими промежуточное значение между величинами $M^{неч}$ для β -устойчивых изотопов неодима и самария. Однако $M^{неч}$ у β -устойчивых изотопов неодима и самария идут подряд (¹⁴³Nd, ¹⁴⁵Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁴⁹Sm) и для β -устойчивых изотопов прометия не остаётся незанятых значений. Поэтому ¹⁴⁵Pm и ¹⁴⁷Pm оказываются β -неустойчивыми. (¹⁴⁵Pm с захватом ядром атомного электрона превращается в ¹⁴⁵Nd, а ¹⁴⁷Pm, излучая отрицательный электрон, превращается в ¹⁴⁷Sm). Существует только один элемент (технеций), у которого подобно Прометею, отсутствуют β -устойчивые изотопы. В обоих случаях это связано с особенностями в кривой энергии связи нуклонов в начале заполнения новой ядерной оболочки. Изотопы ¹⁴⁵Pm и ¹⁴⁷Pm находятся в области наибольшей для изотопов прометия ядерной устойчивости, на границе между β^- и β^+ или ε -радиоактивными изотопами. Поэтому они имеют наибольшие значения периодов полураспада (у ¹⁴⁵Pm T=18 лет, у ¹⁴⁶Pm T=2 года, у ¹⁴⁷Pm T=2,64 года). В 1963 обнаружено, что долгоживущий изотоп прометия обладает также слабой радиоактивностью.

Табл. 2. Изотопы прометия

Радионуклид	T _{1/2}	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк.с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
¹⁴¹ Pm	20.9 мин	3Э; β^+	$7,30 \cdot 10^{-1}$	$6,30 \cdot 10^{-1}$	^{141m} Nd радиоакт. ($9,68 \cdot 10^{-4}$) ¹⁴¹ Nd радиоакт. (0,999)
¹⁴² Pm	40,5 с	3Э; β^+	$8,63 \cdot 10^{-1}$	1,36	¹⁴² Nd стаб.
¹⁴³ Pm	265 сут	3Э	$3,15 \cdot 10^{-1}$	$8,45 \cdot 10^{-3}$	¹⁴³ Nd стаб.
¹⁴⁴ Pm	363 сут	3Э	1,56	$1,72 \cdot 10^{-2}$	¹⁴⁴ Nd стаб.
¹⁴⁵ Pm	17,7 года	3Э	$3,11 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	¹⁴⁵ Nd стаб.
¹⁴⁶ Pm	2020 сут	3Э; β^-	$7,53 \cdot 10^{-1}$	$9,63 \cdot 10^{-2}$	¹⁴⁶ Sm радиоакт. (0,359) ¹⁴⁶ Nd стаб. (0,631)
¹⁴⁷ Pm	2,6234 года	β^-	$4,37 \cdot 10^{-6}$	$6,20 \cdot 10^{-2}$	¹⁴⁷ Sm радиоакт.
^{148m} Pm	41,3 сут	β^- ; ИП	1,99	$1,66 \cdot 10^{-1}$	¹⁴⁸ Sm стаб. (0,954) ¹⁴⁸ Pm радиоакт. (0,046)
¹⁴⁸ Pm	5,37 сут	β^-	$5,74 \cdot 10^{-1}$	$7,23 \cdot 10^{-1}$	¹⁴⁸ Sm стаб.
¹⁴⁹ Pm	53,08 ч	β^-	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$3,65 \cdot 10^{-1}$	¹⁴⁹ Sm стаб.
¹⁵⁰ Pm	2,68 ч	β^-	1,38	$7,98 \cdot 10^{-1}$	¹⁵⁰ Sm стаб.
¹⁵¹ Pm	28,4 ч	β^-	$3,06 \cdot 10^{-1}$	$2,97 \cdot 10^{-1}$	¹⁵¹ Sm радиоакт.

Известно более 20 радиоактивных изотопов и ядерных изомеров прометия с массовыми числами от 139 до 154. Среди них достаточно много изотопов с периодами полураспада, превышающими месяцы и даже годы (например, ¹⁴³, ¹⁴⁵-¹⁴⁷Pm). Однако ввиду малой доступности большинства из них единственным изотопом, имеющим практическое значение, является ¹⁴⁷Pm. Этот изотоп имеет период полураспада 2,7 года и является чистым мягким β -излучателем ($E_\beta = 0,225$ МэВ). Максимальная длина пробега β -частиц ¹⁴⁷Pm составляет 0,53 см. Основным источником получения ¹⁴⁷Pm является деление ядер урана; выход его как

продукта деления составляет 2,6%, что позволяет получать данный изотоп в килограммовых количествах. Другим источником получения ^{147}Pm является реакция



2.2 Физические и химические свойства

Электронная конфигурация нейтрального атома прометия отвечает формуле $[\text{Xe}] 5f^5 6s^2$. В соответствии с положением элемента в периодической системе единственной устойчивой степенью окисления прометия является +3. Ближайшие его химические аналоги — соседние с ним лантаноиды неодим и самарий.

Как указывалось ранее, прометий—типичный лантаноид. Химические свойства всех элементов этой группы довольно близки, что обусловлено последовательным заполнением электронами $4f$ -оболочки. Различия в таких характеристиках, как произведение растворимости, константы комплексообразования, экстракции и т. д. для соседних лантаноидов весьма незначительны. Тем не менее, свойства этой группы элементов все же различаются. При этом некоторые свойства изменяются монотонно, что объясняется постепенным уменьшением атомных и ионных радиусов (лантаноидное сжатие). Другие свойства изменяются периодически вследствие периодического характера заполнения $4f$ -орбиталей (внутренняя периодичность). Периодический характер изменения степеней окисления лантаноидов показан ниже:

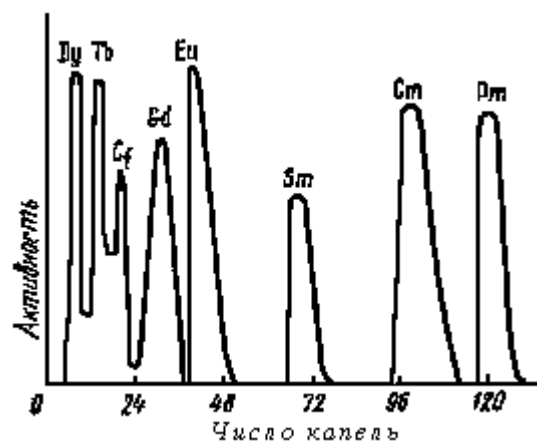
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
+3,+4	+3,+4(+5)	+3	+3	+3,+2	+3,+2	+3	+3,+4	+3(+4)
Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
+3	+3	+3(+2)	+3,+2	+3				

В скобках указаны наименее устойчивые степени окисления.

По химическим свойствам аналог неодима. В соединениях проявляет степень окисления +3. образует соли PmCl_3 , $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3$.

Несмотря на то что для прометия характерна одна устойчивая степень окисления (+3), имеются данные о получении прометия в степени окисления +2 при восстановлении $\text{Pm}(\text{III})$ на ртутном катоде, однако эта степень окисления прометия неустойчива. Металлический прометий получается восстановлением PmF_3 металлическим литием в вакууме. Оксид Pm_2O_3 образуется при прокаливании гидроксида или оксалата прометия. Гидроксид прометия — нерастворимый в воде светло-коричневый аморфный осадок, получается при действии аммиака на растворы солей прометия. Получены растворимые соли прометия — хлорид желтого цвета, нитрат розового цвета, а также некоторые оксигалогениды. К нерастворимым соединениям прометия относятся: PmF_3 , $\text{Pm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, PmPO_4 , $\text{Pm}_2(\text{MoO}_4)_3$, а также соединения типа PmXO_4 , где $\text{X}=\text{As}(\text{V})$, $\text{V}(\text{V})$ и др.

Прометий, как и другие редкоземельные элементы, образует комплексные соединения с большим числом лигандов с координационными числами 7, 8, 9 и 12. Характер связи элемент — лиганд преимущественно ионный. Наиболее важными являются комплексы прометия с органическими кислотами (щавелевой, лимонной, винной, молочной и др.), а также ЭДТА и другими комплексоны. Прочность большинства комплексных соединений возрастает с ростом pH среды.



Исследование состояния прометия в крайне разбавленных растворах методами ультрафильтрации и центрифугирования показывает, что при $\text{pH} < 3$ для него характерно ионное состояние. В области больших значений pH имеет место образование радиоколлоидов и наблюдается значительная адсорбция прометия

Рис. 1. Хроматограмма разделения лантаноидов и актиноидов на катионите Дауэкс-50г12, элюент а-оксиизомасляная кислота (0,4 моль/л, pH 4 - 4,6) на стекле.

Гидролиз $\text{Pm}(\text{III})$ исследовался в растворах с концентрацией элемента 10^{-5} моль/л методом электромиграции; были идентифицированы гидроксокомплексы состава PmOH^{2+} и $\text{Pm}(\text{OH})_2^+$.

2.3 Получение, выделение, определение

Основной трудностью при выделении прометия из смеси продуктов деления является отделение его от несоизмеримо больших количеств соседних редкоземельных элементов, а в ряде случаев и от элементов актиноидов, в частности от америция и кюрия. Важнейшими методами выделения прометия являются

ионообменная хроматография и экстракция. Все хроматографические методы разделения редкоземельных элементов основаны на различии прочности их комплексных соединений с элюентами. Наибольшее распространение получили методы разделения с использованием катионов. Максимальные коэффициенты разделения для элементов цериевой подгруппы получены при элюировании α -оксиизомасляной кислотой и особенно ЭДТА и НТА при $\text{pH} \geq 5$. В качестве примера на рис. 29 представлена хроматограмма разделения элементов лантаноидов и актиноидов на катионите Дауэкс $50 \times 12(400\text{меш})$ при элюировании раствором α -оксиизомасляной кислоты концентрации 0,2 — 0,4 моль/л ($\text{pH} 4 — 4,6$) при температуре 87°C . На хроматографическом методе основано промышленное выделение ^{147}Pm (до нескольких десятков гигабеккерелей). Анионообменные методы выделения прометия менее эффективны.

Особенностью экстракционных методов выделения прометия является необходимость применения многоступенчатых процессов. Это обусловлено близостью и низкими значениями коэффициентов распределения прометия и соседних лантаноидов (1,8 — 2,5). Наиболее широко для выделения прометия методом экстракции используются нейтральные фосфорорганические соединения, в частности ТБФ, фосфорорганические кислоты (например, Д2ЭГФК), амины, а также хелатные производные (особенно ТТА). Коэффициент распределения прометия определяется не только характером экстрагента, но и природой аниона соединения прометия. Эффективность экстракционного процесса разделения может быть повышена введением в систему комплексообразующих веществ (лигандов). При этом выбор системы экстрагент — лиганд должен быть таким, чтобы ход изменения значений коэффициента распределения и констант комплексообразования в ряду разделяемых элементов был обратным. Такому условию удовлетворяют процессы экстракции редкоземельных элементов аминами в присутствии комплексонов.

В аналитической химии прометия и при выделении микроколичеств этого элемента находят применение распределительная хроматография, соосаждение, адсорбция, электрохимические методы и др. Наиболее важным из этих методов является метод распределительной хроматографии с обращенными фазами: при этом в качестве инертных носителей используются фторопласт-4 и кизельгур, на поверхность которых нанесена неподвижная фаза: ТБФ, Д2ЭГФК и др. Из электрохимических методов наиболее эффективным является метод электромиграции, позволяющий отделять микроколичества прометия от макроколичеств неодима. Для выделения прометия используются также процессы соосаждения, основанные на изоморфизме оксалатов и фторидов редкоземельных элементов или на адсорбции прометия на оксидах и гидроксидах металлов. Однако эти методы не являются специфичными и не позволяют отделить прометий от соседних редкоземельных элементов.

Наиболее распространенным методом определения прометия является радиометрический метод. Он основан на измерении бета-радиоактивности препаратов ^{147}Pm . Значительно меньшее применение находят спектрографический, полярографический и масс-спектрометрический методы определения этого элемента.

2.4 Применение

Все области применения ^{147}Pm обусловлены его ядерно-физическими характеристиками (мягкое бета-излучение, отсутствие гамма-фона, большой период полураспада). ^{147}Pm используется в качестве активатора в люминофорных составах с целью увеличения интенсивности их свечения и замедления старения. Срок действия изотопных источников тока на основе ^{147}Pm составляет несколько лет. Используется возможность превращения энергии бета-частиц в световую, которая преобразуется в электрическую с помощью фотоэлементов. Такие источники диаметром около 10 мм и толщиной 2—3 мм характеризуются мощностью ~20 мВт при напряжении 1 В. Они безотказно работают в широких диапазонах температур, давления, влажности и могут быть использованы в космических исследованиях. ^{147}Pm применяется также для приготовления радиоизотопных ионизаторов, используемых для снятия электростатических зарядов для изготовления стандартных бета-источников, в качестве источника радиоактивного излучения в различных моделях толщиномеров, в миниатюрных атомных батарейках и т. д.

2.5 Биологическое действие

Изотоп ^{147}Pm является долгоживущим отравляющим веществом, образующимся при взрыве атомной бомбы.

В организме ^{147}Pm в значительных количествах депонируется в печени (47,9%) и скелете (20%). Коэффициент резорбции из ЖКТ равен $3 \cdot 10^{-4}$. Только 10% введенного ^{147}Pm экскретируется в течение 20 сут $T_{60} > 1000$ сут. Интрахеальное введение крысам доз ^{147}Pm $(14,8-7,4) \cdot 10^5$ Бк/г вызывает гибель животных в сроки от 2 до 8 сут. При подостром течении заболевания $(3,7 \cdot 10^5 - 18,5 \cdot 10^4$ Бк/г) средняя продолжительность жизни колеблется от 50 до 208 сут. Через 6-12 мес после интратрахеального введения ^{147}Pm в количестве $(9,3 - 18,5) \cdot 10^4$ Бк/г в 60-75% случаев развивается ороговевающий рак легких. При введении $(1,85 - 12,58) \cdot 10^4$ Бк/г ^{147}Pm у крыс развивается хроническое лучевое поражение. Преобладают хронические гепатиты, циррозы печени и лейкемии. Отмечаются доброкачественные и злокачественные опухоли мягких тканей и костей.

Для ^{147}Pm и ^{149}Pm группа радиационной опасности В, минимально значимая активность $=3,7 \cdot 10^5$ Бк.

Табл. 3. Гигиенические нормативы для категории А ($\text{ДС}_\text{А}$ – допустимое содержание радионуклида в критическом органе, ПДП – предельно допустимое поступление радионуклида в организм через органы дыхания, $\text{ДК}_\text{А}$ – допустимая концентрация радионуклида в воздухе рабочей зоны).

Радио- нуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	$\text{ДС}_\text{А}$, Бк	ПДП , Бк/год	$\text{ДК}_\text{А}$, Бк/л
^{147}Pm	Р	Кость	$1,5 \cdot 10^6$	$5,9 \cdot 10^6$	2,4
	НР	Лёгкие	$4,4 \cdot 10^5$	$8,9 \cdot 10^6$	-
^{149}Pm	Р	ЖКТ	-	$2,6 \cdot 10^7$	-
	НР	ЖКТ	-	$2,1 \cdot 10^7$	8,1

А организме содержание ^{147}Pm определяется по измерению β -излучения от биосубстратов (моча, кал); в воздухе – методом отбора проб воздуха на фильтр с последующим измерением на β -радиометре.

	84
Po	6
ПОЛОНИЙ	18
(209)	32
	18
	8
6s ² 6p ⁴	2

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

которые образуются во всех трех естественно-радиоактивных семействах в процессе распада эманации (радона, торона, актинона) или их продуктов распада. В процессе распада они превращаются в стабильные или радиоактивные изотопы свинца.

Основным источником ²¹⁰Po в окружающей среде является ²²²Rn, выделяющийся из почвы. Для средних широт Северного полушария средние концентрации ²¹⁰Po составляют 0,12•10⁻³ Бк/м³. Концентрация ²¹⁰Po в почве колеблется в пределах (7,4-22,2)•10⁻² Бк/г в зависимости от типа почвы; в атмосферных осадках — (0,37-9,2)•10⁻² Бк/л; в воде открытых водоемов концентрация ²¹⁰Po в 10 - 100 раз меньше.

Электронная конфигурация атома полония 6s²6p⁴ аналогична конфигурациям селена и теллура.

Полоний (Po)	
Атомный номер	84
Внешний вид	серебристо-серый металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	208,9824 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	176 пм
Энергия ионизации (первый электрон)	813,1 (8,43) кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴
Химические свойства	
Ковалентный радиус	146 пм
Радиус иона	(+6e) 67 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	2,0
Электродный потенциал	Po ← Po ³⁺ 0,56 В Po ← Po ²⁺ 0,65 В
Степени окисления	-2, +2, +4, +6
Термодинамические свойства	
Плотность	9,32 г/см ³

Полоний всегда присутствует в урановых и ториевых минералах. Равновесное содержание полония в земной коре 2•10⁻¹⁴% по массе. В урановых рудах равновесное отношение урана к полонию составляет 1,9х10¹⁰. Это означает, что в урановых минералах полония почти в двадцать миллиардов раз меньше, чем урана (в равновесии с 1 г радия находится 0,2 мг полония).

Содержание полония в земной коре 2•10⁻¹⁵ %. Существуют семь изотопов полония,

<u>Удельная теплоёмкость</u>	0,125 <u>Дж/(К·моль)</u>
<u>Температура плавления</u>	527 <u>К</u>
<u>Теплота плавления</u>	(10) <u>кДж/моль</u>
<u>Температура кипения</u>	1,235 <u>К</u>
<u>Теплота испарения</u>	(102,9) <u>кДж/моль</u>
<u>Молярный объём</u>	22,7 <u>см³/моль</u>

Кристаллическая решётка

<u>Структура решётки</u>	кубическая
<u>Период решётки</u>	3,350 <u>Å</u>

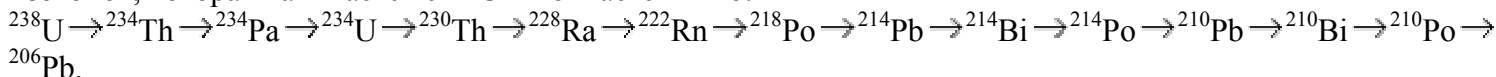
3.1 Изотопы полония

На начало 2006 года известны 33 изотопа полония в диапазоне массовых чисел от 188 до 220. (Полоний - один из самых многоизотопных элементов). Кроме того, известны 10 метастабильных возбуждённых состояний изотопов полония. Наиболее долгоживущий изотоп, ^{209}Po (получен искусственно), имеет период полураспада 102 года.

Наиболее долгоживущий из природных изотопов полоний-210 (природный радионуклид) – практически чистый альфа-излучатель ($T=138,401$ дня), образующийся в радиоактивном ряду урана-238 (выход γ -квантов составляет $1,1 \cdot 10^{-3}\%$). Он является одним из продуктов долгоживущего активного осадка радона. Превращение ^{210}Po в ^{206}Pb происходит в результате α -распада



В подавляющем количестве случаев ^{210}Po распадается на основное состояние ^{206}Pb с испусканием альфа-частиц с энергией 5.3 МэВ, и только ничтожная доля (0.00122%) ядер ^{210}Po распадается на возбужденное (803 кэВ) состояние ^{206}Pb , которое распадается с испусканием гамма-квантов. Обнаружить сопутствующее такому альфа-распаду гамма-излучение можно только в прецизионном эксперименте. Изотоп ^{210}Po является не только самым долгоживущим среди естественных, т.е. существующих на Земле, а не полученных искусственным путем, изотопов полония, но и самым распространенным. Он постоянно образуется за счет цепочки распадов изотопов, которая начинается с ^{238}U и кончается ^{206}Pb .



Таким образом, источником получения полония-210 может служить активный осадок радона, накапливающийся в старых радоновых ампулах.

Период полураспада ($T_{1/2}$) ^{238}U 4.5 миллиарда лет. В естественной урановой смеси ^{238}U более 99%. Для количества ядер (N) изотопов урана (^{238}U) и полония (^{210}Po) в естественной смеси и их периодами полураспада ($T_{1/2}$) справедливо соотношение

$$\frac{N(^{238}\text{U})}{N(^{210}\text{Po})} = \frac{T(^{238}\text{U})}{T(^{210}\text{Po})}$$

Аналогичные соотношения справедливы для всех изотопов цепочки последовательных распадов, т.к. они находятся в *вековом равновесии*, когда количество распадов в единицу времени у всех изотопов одинаковое. В 1 тонне урановой руды содержится 100 микрограмм полония. В основном это ^{210}Po . Всех других естественных изотопов полония еще меньше (и на много). Полоний можно выделить из урановых руд при обработке отходов уранового производства. Однако для того, чтобы получить заметное количество полония, пришлось бы обработать немыслимое количество таких отходов.

Кроме ^{210}Po еще два искусственно-радиоактивных изотопа полония имеют относительно большие периоды полураспада - это ^{208}Po ($T=2.898$ лет) и ^{209}Po ($T=102$ лет). Эти изотопы можно получить, используя бомбардировку ускоренными в циклотроне пучками альфа-частиц, протонов или дейтронов мишеней из свинца или висмута. Все остальные изотопы полония имеют периоды полураспада от 8.8 дней (^{206}Po) до долей микросекунды (Табл.).

Некоторые изотопы полония, входящие в радиоактивные ряды урана и тория, имеют собственные (устаревшие) наименования:

Изотоп	Название	Обозначение
^{210}Po	Радий F	RaF

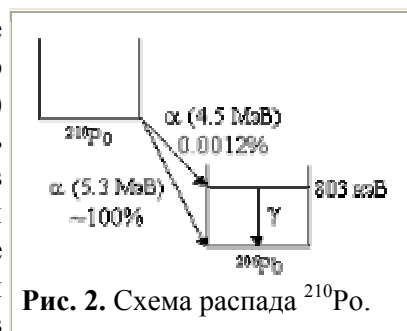


Рис. 2. Схема распада ^{210}Po .

²¹¹ Po	Актиний С'	AcC'
²¹² Po	Торий С'	ThC'
²¹⁴ Po	Радий С'	RaC'
²¹⁵ Po	Актиний А	AcA
²¹⁶ Po	Торий А	ThA
²¹⁸ Po	Радий А	RaA

Радионуклиды полония входят в состав естественных радиоактивных рядов:
²¹⁰Po (*T* = 138,376 суток), ²¹⁸Po (*T* = 3,10 мин) и ²¹⁴Po (*T* = 1,643·10⁻⁴ с) — в ряд ²³⁸U;
²¹⁶Po (*T* = 0,145 с) и ²¹²Po (*T* = 2,99·10⁻⁷ с) — в ряд Th;
²¹⁵Po (*T* = 1,781·10⁻³ с) и ²¹¹Po(*T*= 0,516 с) — в ряд ²³⁵U

Табл. 4. Изотопы полония.

Изотопы полония			
A	T _{1/2}	Тип распада	Радиоактивный ряд
190	2.53 мс	α, ЭЗ 0.1%	
191	22 мс	α	
192	33.2 мс	α≈ 99.5%,ЭЗ ≈ 0.5%	
194	0.392 с	α	
195	4.64 с	α75%,ЭЗ 25%	
196	5.8 с	α≈ 98%,ЭЗ ≈ 2%	
197	1.4 м	ЭЗ 56%, α44%	
198	1.87 м	α57%,ЭЗ 43%	
199	4.58 м	ЭЗ 92.5%, α7.5%	
200	10.9 м	ЭЗ 88.9%, α11.1%	
201	15.3 м	ЭЗ 98.4%, α1.6%	
202	44.7 м	ЭЗ 98.08%, α1.92%	
203	36.7 м	ЭЗ 99.89%, α0.11%	
204	3.53 ч	ЭЗ 99.34%, α0.66%	
205	1.66 ч	ЭЗ 99.96%, α0.04%	
206	8.8 д	ЭЗ 94.55%, α5.45%	
207	5.80 ч	ЭЗ 99.98%, α0.02%	
208	2.898 г	α, ЭЗ	
209	102 г	α99.52%,ЭЗ 0.48%	
210	138.376 д	α	²³⁸ U
211	0.516 с	α	²³⁵ U
212	0.299 мкс	α	²³⁶ U
213	3.65 мкс	α	²³⁷ Np
214	164.3 мкс	α	²³⁸ U

215	1.781 мс	α, β^- 0.00023%	^{235}U
216	0.145 с	α	^{236}U
217	1.47 с	$\alpha > 95\%, \beta^- < 5\%$	^{237}Np
218	3.10 м	$\alpha 99.98\%, \beta^- 0.02\%$	^{238}U
219	2 м	$\alpha?, \beta^-?$	

Табл. 5. Ядерно-физические характеристики некоторых наиболее распространённых изотопов полония.

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерий радионуклид (выход)
			характеристическое γ -и аннигиляционное излучение	β^- излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
^{203}Po	36,7 мин	$3\beta; \beta^+$	1,64	$1,60 \cdot 10^{-1}$	^{203}Bi радиоакт. (0,9989)
^{205}Po	1,8 ч	$3\beta; \beta^+; \alpha$	1,55	$5,75 \cdot 10^{-2}$	^{205}Pb радиоакт. ($1,40 \cdot 10^{-3}$) ^{205}Bi радиоакт. (0,999)
^{207}Po	350 мин	$3\beta; \beta^+$	1,32	$5,05 \cdot 10^{-2}$	^{207}Bi радиоакт.
^{210}Po	138,38 сут	α	$8,50 \cdot 10^{-6}$	$8,18 \cdot 10^{-8}$	^{210}Pb стаб.
^{211}Po	0,516 с	α	$7,79 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$	^{211}Pb стаб.
^{212}Po	0,305 мкс	α	—	—	^{212}Pb стаб.
^{213}Po	4,2 мкс	α	—	—	^{213}Pb радиоакт.
^{214}Po	164,3 мкс	α	$8,83 \cdot 10^{-5}$	$8,19 \cdot 10^{-7}$	^{214}Pb радиоакт.
^{215}Po	0,001780 с	α	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$6,30 \cdot 10^{-6}$	^{215}Pb радиоакт.
^{216}Po	0,15 с	α	$1,69 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-7}$	^{216}Pb радиоакт.
^{218}Po	3,05 мин	$\beta^-; \alpha$	$9,12 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	^{218}Pb радиоакт. (0,9998) ^{218}At радиоакт. ($2,0 \cdot 10^{-1}$)

3.2 Физические и химические свойства

Полоний - серебристый металл, светящийся в темноте, легкоплавкий и сравнительно низкокипящий; температуры его плавления и кипения соответственно 254 и 962 °С.

Сопоставление свойств полония со свойствами серы, селена и теллура, с одной стороны, и висмута, свинца и таллия — с другой, показывает, что металлический полоний по своим физическим свойствам скорее напоминает элементы, соседние по периоду (Bi), чем по группе (Te). Подавляющее большинство исследований химического поведения полония в растворах проводилось с микроколичествами ^{210}Po . Это обусловлено тем, что исследования с большими количествами этого элемента осложнены сильным авторадиилизом (массовая активность ^{210}Po составляет $1,7 \cdot 10^{14}$ Бк/г). Специфическим носителем при изучении поведения микроколичеств полония является теллур. Однако следует учитывать, что в наибольшей степени аналогия в химическом поведении этих двух элементов проявляется в случае ковалентных соединений (оксианионы, элементоорганические соединения и др.). Более основной характер полония по сравнению с теллуrom определяет некоторое различие в поведении их ионных форм. Особенно это сказывается в склонности полония к комплексообразованию с многими лигандами, для которых комплексообразование с теллуrom нехарактерно. В этом отношении полоний занимает промежуточное положение между теллуrom и висмутом, и часто отделить полоний от висмута труднее, чем от теллура.

Чистый полоний имеет две аллотропных модификации: низкотемпературная α -форма с кубической решеткой, и высокотемпературная β -форма с ромбической решёткой. Фазовый переход из одной формы в другую происходит при 36 °С. Интересно, что при комнатной температуре свежеприготовленный полоний находится в высокотемпературной форме. Его подогревает собственное излучение – выделение тепла происходит в самом образце при испускании полонием α -частиц. По внешнему виду полоний похож на любой самый обыкновенный металл. По легкоплавкости - на свинец и висмут. По электрохимическим свойствам - на благородные металлы. По оптическому и рентгеновскому спектрам - только на самого себя. А по поведению в растворах - на все другие радиоактивные элементы: благодаря ионизирующему излучению в растворах, содержащий полоний, постоянно образуются и разлагаются озон и перекись водорода.

Наиболее применимыми методами получения металлического полония являются термическое разложение сульфида полония в вакууме при 500—700° С или вакуумная возгонка с поверхности электродов из благородных металлов, на которые полоний выделяется электролизом.

Атомный диаметр полония 3,38А, атомный объём 22,1-22,5 (А)³, плотность 9,392 г/см³ (чуть меньше, чем у свинца), т.пл. 254°, т.кип. 962°, теплота парообразования 24,597 ккал/моль. Давление пара полония в интервале 438-745о определяется уравнением:

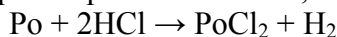
$$\lg p = \frac{-5377}{T} + 7,2345$$

Термический коэффициент линейного расширения 2,35*10⁻⁵. Удельное электросопротивление для α- и β-форм при 0°С соответственно равно (мкОм.см) 42 и 44.

По химическим свойствам полоний - прямой аналог серы, селена и теллура. Он проявляет валентности 2-, 2+, 4+, 6+, что естественно для элемента этой группы. Наиболее устойчивым из них является Ро⁴⁺. Полоний хорошо адсорбируется на различных материалах, особенно на металлах. Обладает амфотерными свойствами. Образует коллоидальные гидроксиды или основные соли в щелочных, нейтральных или слабокислых растворах.

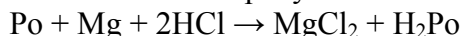
Элементарный полоний окисляется на воздухе. Известны диоксид полония (РоО₂)_х и монооксид полония РоО. С кислородом полоний быстро реагирует при нагревании, образуя при 250° двуокись РоО₂. В индикаторных количествах получены кислотный триоксид полония РоО₃ и соли полониевой кислоты, не существующей в свободном состоянии— полонаты К₂РоО₄. С галогенами при нагревании полоний даёт тетрагалогениды РоГ₄. С водородом и азотом не взаимодействует. При нагревании металлического полония с металлами образуются полониды, изоморфные с соответствующими теллуридами. Металлический полоний растворяется в азотной и соляной кислотах.

Металлический полоний медленно растворяется в 2н НСl, образуя раствор Ро(II),

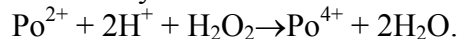


Катион Ро²⁺ окрашен в розовый цвет. Он под действием собственного излучения окисляется и переходит в Ро(IV).

При растворении полония в соляной кислоте в присутствии магния образуется полонород:



Процесс окисления сложен. Есть предположение, что полоний окисляется перекисью водорода, образующейся в растворах под действием α-излучения:

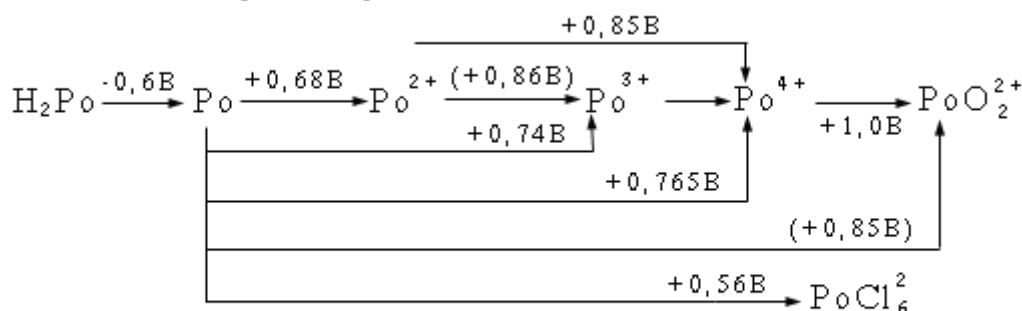


Металлический полоний легко растворяется в концентрированной (но не разбавленной) азотной кислоте с выделением оксидов азота.

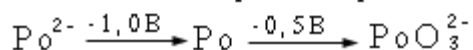
Известны следующие оксиды полония: РоО, РоО₂ и РоО₃. Из них наиболее устойчивым является РоО₂. Соответствующий этому оксиду гидроксид трудно растворим в воде и обладает амфотерными свойствами. При растворении РоО₂ в щелочах образуются полонаты: РоО(ОН)₂ + 2КОН = К₂РоО₃ + 2Н₂О а при растворении в минеральных и некоторых органических (например, уксусной, щавелевой и др.) кислотах — соответствующие соли полония (IV). Получены также галогениды полония (II) и (IV), растворимые в избытке галогеноводородных кислот. Соединения типа РоГ₄ образуются прямым синтезом из элементов, а соединения РоГ₂ — термическим разложением галогенидов Ро(IV).

Согласно современным представлениям устойчивость полония В различных степенях окисления может быть представлена схематически:

в кислотных растворах:



в щелочных растворах:



Данная схема позволяет предсказать степень окисления полония в растворе при действии различных окислителей и восстановителей. Однако следует учитывать, что в растворах галогеноводородных кислот, уксусной, щавелевой и некоторых других органических кислот полоний образует прочные комплексные соединения, в которых он находится в наиболее характерной степени окисления +4. Кроме того, для Ро (IV) характерно образование устойчивых гидросокомплексов. В растворах других кислот, таких, как азотная,

соединения, в которых он находится в наиболее характерной степени окисления +4. Кроме того, для Ро (IV) характерно образование устойчивых гидросокомплексов. В растворах других кислот, таких, как азотная,

серная, хлорная, для которых нехарактерно образование комплексов с полонием, имеет место диспропорционирование Po(IV) с образованием соединений двух- и шестивалентного полония.

В водных растворах в области $pH > 1$ все соли и комплексные соединения полония гидролизуются. При значениях $pH 4,5 - 5$ образуется гидроксид полония (IV), растворимый при $pH 12$. Склонность к гидролизу и комплексообразованию наряду с повышенной сорбируемостью гидролизных форм полония осложняет изучение химии этого элемента.

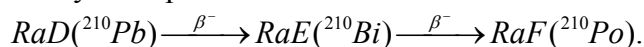
Валентность -2 проявляется в образовании H_2O и соответствующих полонидов. Валентное состояние +2 проявляется в образовании галогенных и некоторых других солей (например, сульфидов). Четырёхвалентному состоянию полония отвечают двуокись PoO_2 , галогениды PoX_4 и др. соли. Химические свойства PoO_2 аналогичны свойствам TeO_2 . При взаимодействии PoO_2 с кислотами образуются соли Po(IV). Двуокись полония растворима в воде, соляной кислоте, ацетоне и некоторых др. кетонах. Гидроокись полония вероятной формулы $PoO(OH)_2$ получается при добавлении раствора NH_3 или $NaOH$ к кислому раствору свежеполученных $PoCl_4$ или $PoBr_4$; трудно растворима в воде и растворах $NaOH$, легко растворяется в разбавленных кислотах.

Получено большое число комплексных соединений 4-валентного полония общей формулы $Me[PoX_6]$, где Me-K, Rb-K, Rb, Cs, NH_4 , X – галоген; гексахлорополониты цезия, рубидия, калия и аммония жёлтого цвета, изоморфны аналогичным солям Te. Известно большое число полоний- органических соединений типа R_2PoX_2 , $RPoX_3$ и R_3PoX , где R – органический радикал. 4-валентный полоний даёт большое число комплексных соединений с органическими растворителями: ацетоном, изопропиловым эфиром, метилизобутилкетон, трибутилфосфатом и др.

Подобно теллуру полоний образует элементоорганические соединения следующих типов: PoR_2 , PoR_4 , PoR_3X , PoR_2X_2 и $PoRX_3$, где R – алкил или арил, X – галоген. Впервые органические производные полония (II) и (IV) были получены В. Г. Хлопиным и его учениками методом специфических носителей. Большую роль в синтезе полонийорганических соединений сыграл также метод, основанный на процессах β -распада ^{210}Bi в составе различных органических соединений этого элемента (см. ч. IV).

3.3 Получение

Изотоп ^{210}Po может быть выделен из урановых руд как побочный продукт при добывании радия. Обычно ^{210}Po получают из долгоживущего радиоактивного изотопа свинца ^{210}Pb ($T=23,3$ года):



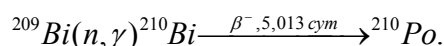
Выделяют полоний из солей радия и старых радоновых ампул экстракцией, ионным обменом, хроматографией или возгонкой. Сначала извлекают RaD , который и выдерживают для накопления полония. Часто для целей экстракционного выделения полония используется хорошая растворимость хелатных комплексов этого элемента в органических растворителях (например, соединения с ТТА, дитизоном).

Для разделения RaD и Po либо проводят анодное выделение полония на платине, либо осаждение PbS сероводородом, а также кристаллизацию бромидов из концентрированных растворов HBr . Извлечение может быть проведено экстракцией из солянокислой среды органическими растворителями (ацетилацетоном, трибутилфосфатом и др.). Часто для целей экстракционного выделения полония используется хорошая растворимость хелатных комплексов этого элемента в органических растворителях (например, соединения с ТТА, дитизоном).

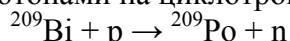
Металлический Po получают термическим разложением в вакууме сульфида PoS или диоксида $(PoO_2)_x$ при $500^\circ C$.

Для выделения полония из больших количеств облученного висмута используются вакуумная сублимация, а также методы, основанные на процессах экстракции или соосаждения полония с носителями из расплавленного висмута. Процесс экстракции полония из расплавленного висмута при $400-500^\circ C$ гидроксидом натрия в инертной атмосфере является технологическим способом извлечения его из облученного висмута. За две последовательные экстракции этим методом удастся извлечь 99,5% полония. Методы ионообменного отделения полония от других элементов, в частности от теллура, основаны на образовании устойчивых ацидокомплексов типа PoX^{2-}_6 . Для этой цели могут быть использованы как катиониты, так и аниониты.

На практике в граммовых количествах нуклид полония ^{210}Po синтезируют искусственно, облучая природный ^{209}Bi нейтронами в ядерных реакторах. Получившийся ^{210}Bi за счет β -распада превращается в ^{210}Po :



^{209}Po получают бомбардировкой висмута протонами на циклотроне по реакции:



Однако при этом образуется ^{209}Pb ($T=3,3$ час) - одна из самых трудноудаляемых примесей к полонию.

Основным методом определения полония является радиометрический, основанный на регистрации α -излучения ^{210}Po . Массы полония более 1 мкг могут быть определены с помощью γ -счета (Π - $10^{-3}\%$ распада ^{210}Po , $E_\gamma = 0,803$ МэВ) или калориметрически (удельное тепловыделение ^{210}Po составляет около 140 Вт/г). Преимущества этих методов определения полония заключаются в том, что они не требуют разрушения образца.

3.4 Применение

Радиоактивные источники ^{210}Po используются как в научных исследованиях, так и в технике.

Во время работы над Манхэттенским проектом по созданию атомной бомбы (США) полоний-бериллиевый нейтронный источник предполагалось использовать в качестве запала атомной бомбы. Нейтроны в таком источнике получаются в результате взаимодействия альфа-частиц от распада ^{210}Po с бериллием, реакция $^9\text{Be}(\alpha, n)$. Однако в последствии от такого решения отказались.

Полоний применяют для изготовления компактных и очень мощных не обладающих γ -излучением источников нейтронов. Для этого его сплавляют с элементом, имеющим изотопы с высоким сечением (α, n)-реакции, например, с бериллием или бором. Это герметичные металлические ампулы, в которые заключена покрытая полонием-210 керамическая таблетка из карбида бора или карбида бериллия. Такие нейтронные источники легки и портативны, совершенно безопасны в работе и очень надежны. Например латунная ампула диаметром два и высотой четыре сантиметра ежесекундно дает до 90 миллионов нейтронов. Полоний-бериллиевые генераторы нейтронов используются в качестве источников энергии в космических исследованиях. Изотопные генераторы электроэнергии на ^{210}Po успешно применяли на спутниках связи «Космос-84» и «Космос-85».

Удельное энерговыделение полония велико – 140 Ватт/г. Капсула содержащая 0.5 г полония нагревается до 500°C. (1 см³ ^{210}Po выделяет 1320 Вт тепла). Эта мощность весьма велика, она легко приводит полоний в расплавленное состояние, поэтому его сплавляют, например, со свинцом. И хотя эти сплавы имеют заметно меньшую энергоплотность (150 Вт/см³), тем не менее более удобны к применению и безопасны. Такие сплавы используются для создания в термоэлектрических источниках, которые в частности применяются в космических аппаратах. Например у советского лунохода для обогрева приборного отсека находился полониевый обогреватель.

Полоний также используется в устройствах для снятия статического электричества. В некоторых устройствах такого рода может содержаться полоний с активностью до 500 мкКи (около 0.1 микрограмм). Этого количества теоретически достаточно, чтобы убить 5000 человек.

Полоний-210 может послужить в сплаве с литием-6 веществом, которое способно существенно снизить критическую массу ядерного заряда и послужить своего рода ядерным детонатором. Поэтому полоний является стратегическим металлом, должен очень строго учитываться, и его хранение должно быть под контролем государства ввиду угрозы ядерного терроризма.

Полоний также применяется в электродных сплавах автомобильных свечей зажигания для уменьшения напряжения возникновения искры, а также для α -активационного анализа. Небольшие количества полония используют для изучения радиационно-химических процессов в жидкостях под действием α -излучения на живые организмы.

3.5 Санитарно-гигиенические аспекты

При работе с полонием приходится соблюдать особую осторожность - это один из самых опасных радиоэлементов. Хотя полоний-210 излучает только альфа-частицы, брать его руками нельзя, результатом будет лучевое поражение кожи и, возможно, всего организма: полоний довольно легко проникает внутрь сквозь кожные покровы. Элемент №84 опасен и на расстоянии, превышающим длину пробега альфа-частиц. Его соединения саморазогреваются, переходят в аэрозольное состояние и заражают воздух. Поэтому работают с полонием лишь в герметичных боксах.

Максимальная допустимая дозовая нагрузка на организм при попадании ^{210}Po внутрь всего 0.03 мкКи ($6.8 \cdot 10^{-12}$ г). При одинаковом весе ^{210}Po в $2.5 \cdot 10^{11}$ раз токсичнее, чем синильная кислота. Попадая в организм человека, полоний через ток крови распространяется по тканям. Полоний выводится из организма в основном вместе с калом и мочой. Больше всего его выводится в первые несколько дней. За 50 дней выводится около половины попавшего в организм полония. Наличие полония у зараженных им людей идентифицируется по слабому гамма-излучению выделений. Попадание внутрь организма человека одной стотысячной миллиграмма полония в 50% случаев приводит к летальному исходу. Полоний весьма летучий металл, на воздухе за 45 часов 50% его испаряется при температуре 55°C.

Удельная активность ^{210}Po составляет 4,5 кюри/мг, что соответствует 10^{13} распадов/мин.мг, а максимальное количество ^{210}Po , допустимое для организма человека - 0,02 мккюри, т.е. работа с миллиграммовыми количествами полония опасна. В экспериментах с полонием необходимо учитывать также радиационные эффекты, происходящие под действием α -излучения: разложение растворителя, разрушение

частиц твёрдого осадка, увеличение хрупкости и разрушение стекла. Кроме того, при хранении образцов полония в запаянных ампулах в них происходит нарастание давления гелия (гелий, выделяемый источником полония в 1 кюри, оказывает давление на стенки капилляра объёмом 0,3 мм³, равное 0,4 атм).

ПДК в водоемах и в воздухе рабочих помещений 11,1·10⁻³ Бк/л и 7,41·10⁻³ Бк/м³.

При работе с открытыми и жидкими препаратами полония существует реальная возможность выделения газообразных летучих продуктов. Особенно опасными для загрязнения окружающей среды являются различные операции, связанные с возгонкой металлического полония, а также с переработкой галогенидов и гидрида.

При работе электростанций, работающих на органическом топливе, например, угле и сланце, с летящей золой в атмосферу поступают естественные радионуклиды, в том числе полоний. Сланцевые и угольные электростанции равной мощности обуславливают эквивалентную дозу облучения легких у жителей окрестных районов в пределах 0,01—0,2 мЗв/год, что составляет не более нескольких процентов естественного фона. Основной вклад в дозу на легкие за счет выбросов электростанций вносит ²¹⁰Po, а естественное облучение в основном формируется за счет коротко-живущих продуктов распада ²²²Rn.

В среднем за сутки в организм человека с пищей поступает 3,7·10⁻²—3,7·10⁻¹ Бк ²¹⁰Po. В регионах, где человек потребляет пищу морского происхождения, а также питается мясом северных оленей (карибу) наблюдается повышенное поступление ²¹⁰Po в организм: 2,2 - 11,1 Бк/сут. Курение увеличивает поступление ²¹⁰Po в организм человека, поскольку радионуклид переходит в воздушную среду при температуре сгорания табака. В сигарете содержится 7 (3 — 24) мБк ²¹⁰Po. Из этого количества при курении в пепле остается 3 мБк, а в табачный дым переходит 4 мБк. При этом в легких курильщика, выкуривающего 10—60 сигарет в сутки, создаются концентрации ²¹⁰Po 1,66 мБк/г, что выше, чем у некурящих в 7—9 раз, и соответствует дозам 0,027—0,04 мГр/год. Поступление ²¹⁰Po при курении в 10 раз выше, чем плутония, даже в период максимальных выпадений последнего.

В зубах и других костях жителей РФ содержание ²¹⁰Po составляет 1,9 Бк/кг. Клетки костной поверхности за счет ²¹⁰Po получают дозу 29·10⁻⁶ в Гр/год, клетки костного мозга — 3,9·10⁻⁶ в Гр/год. Общее содержание ²¹⁰Po в организме человека составляет 18,5 Бк, из них 11,8 Бк в костях, 6,3 Бк в мягких тканях. На долю пищевого поступления приходится 2,78 Бк, а 85 % общего содержания ²¹⁰Po обусловлено распадом ²¹⁰Pb. У пастухов, питающихся мясом северных оленей, во всех тканях ²¹⁰Po содержится в 10 раз больше. Коэффициент всасывания ²¹⁰Po из ЖКТ при поступлении его в составе белков составляет 0,43, с минеральными солями — 0,33; наименьшая величина получена при поглощении ²¹⁰Po лишайниками — 0,125. Величина всасывания из ЖКТ человека равна 0,2.

Табл. 6. Средние тканевые дозы, обусловленные излучением ²¹⁰Po, при нормальном и повышенном поступлении радионуклида (в мГр/год).

Группа населения	Гонады	Легкие	Костный мозг	Костные клетки
<i>Регионы с нормальным поступлением</i>				
Некурящие	0,006	0,003	0,007	0,015
Курящие	0,009	0,009	0,009	0,022
<i>Регионы с повышенным поступлением</i>				
Питающиеся мясом северных оленей (карибу)	0,06	0,04	0,05	0,075

Основное количество полония фиксируется в поверхностном слое кожи толщиной 500 мкм. Депо этого излучателя в коже являются придатки, в частности волосные фолликулы. Через кожные покровы человека за первые сутки всасывается 2 % нанесенного полония. К исходу суточной экспозиции отложение ²¹⁰Po в организме резко возрастает и достигает 0,21%. При повреждении кожного покрова резорбция ²¹⁰Po усиливается. Всасывание ²¹⁰Po через ссадины увеличивается в 40 раз, из кожных мышечных ран — в 750 раз по сравнению с резорбцией через неповрежденную кожу. Еще интенсивнее ²¹⁰Po всасывается из мышечной ткани (20% общего количества в течение первого часа). При ожоге I и II степени за 1 ч контакта радионуклида всасывается в 6 раз больше, чем за это же время через неповрежденную кожу, что обусловлено активной гиперемией участка ожога. При ожоге II степени поступление полония в организм увеличивается в 2 раза. При ожоге III степени поступление полония в организм резко снижается (0,0015 % нанесенного количества или 11% величины всасывания через интактную кожу).

Наибольшее количество ²¹⁰Po (на 1 г ткани) наблюдается в почках, крови и лимфатических узлах. Полоний элиминируется с калом в 10—20 раз больше, чем с мочой. При поступлении с пищей ²¹⁰Po наибольшая экскреция с мочой наблюдается через 24 ч, с калом — через 3 сут. Из всего поступившего полония доли 0,1; 0,1; 0,1 и 0,7 переносятся в печень, почки, селезенку и все другие ткани соответственно. Из организма человека ²¹⁰Po выводится с T₆=80 сут.

Коротко остановимся на токсическом действии полония. Для животных ²¹⁰Po - один из наиболее токсичных радионуклидов. При введении полония собакам в количестве 1,85—6,66 кБк/г у животных

развивается острая лучевая болезнь с гибелью через 10 -25 сут. При введении полония в количестве 0,092 кБк/г развивается хроническое поражение, также приводящее к 100% гибели животных через 6—12 мес. При введении ^{210}Po в количествах, вызывающих острое или подострое течение лучевой болезни, состояние животных в первые дни (5—7 сут) не отличается от нормального. В дальнейшем они становятся вялыми, снижается аппетит, падает масса тела. Часто отмечаются поносы со слизью или примесью крови и рвота, появляется сильная жажда. У животных развиваются светобоязнь, конъюнктивит, ринит с кровянистыми выделениями; на коже, слизистой оболочке рта и конъюнктиве глаз обнаруживаются точечные кровоизлияния; шерсть теряет блеск, становится взъерошенной. Собаки перестают ухаживать за собой. В финальной части заболевания собаки лежат неподвижно, не реагируют на раздражение, отказываются от пищи, теряют в массе до 30—40 % по отношению к исходной и погибают.

При хроническом (в течение 6 мес) введении собакам ^{210}Po в количестве $3,7 \cdot 10^{-5}$ кБк/г к концу 1 и 2 мес. отмечены небольшое снижение массы тела, кишечные расстройства, дистрофические нарушения. Введение ^{210}Po в количестве $3,7 \cdot 10^{-7}$ кБк/г не приводит к каким-либо выраженным клиническим нарушениям. К числу отдаленных последствий относят циррозы печени, нефросклерозы, дисгормональные нарушения, гиперплазия передней доли гипофиза, щитовидной железы, а также опухоли толстого кишечника, семенников, предстательной железы, надпочечников, подкожной клетчатки, гипофиза, щитовидной железы, молочных желез и матки. У животных с циррозами печени возникают аденомы и аденокарциномы печени, исходящие из эпителия ложных желчных путей. При подкожном введении собакам ^{210}Po в количестве 74 кБк/кг опухоли почек развиваются у 20% животных со средним латентным периодом 9,9 лет и кумулятивной дозе около 5,3 Гр. У 2 из 20 собак обнаружен рак мочевого пузыря. Риск развития рака почек у собак составляет $380 \cdot 10^{-6} \text{ сГр}^{-1}$. Поступление ^{210}Po через дыхательные пути обуславливает возникновение опухолей легких. Основной тип опухолей — плоскоклеточный рак (50 % случаев).

Гигиенические нормативы определяют правила работы с полонием. Для ^{210}Po группа радиационной опасности А, минимально значимая активность (МЗА) = $3,7 \cdot 10^3$ Бк.

Табл.7. Предельно допустимы концентрации ^{210}Po для категории А (Р -растворимое соединение, НР – нерастворимое соединение, ДСА - допустимое содержание радионуклида в критическом органе, ПДП - предел годового поступления радионуклида в организм, ДКА - допустимая концентрация радионуклида в воздухе рабочей зоны).

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДСА, Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
^{210}Po	Р	Селезенка	$4,1 \cdot 10^1$	$2,4 \cdot 10^4$	—
		Почки	$8,1 \cdot 10^1$	$2,2 \cdot 10^4$	—
		Кость	$7,4 \cdot 10^2$	$3,1 \cdot 10^5$	—
	НР	Легкие	$2,7 \cdot 10^2$	$0,9 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^{-3}$

При оценке влияния ^{210}Po на здоровье персонала основное внимание обращают на исследование наиболее чувствительных к действию полония органов, их функционального состояния, к числу которых относят прежде всего печень и почки. Обязательным является тщательное исследование крови. Накопление в организме ^{210}Po в количествах, превышающих допустимые, является основанием для выведения человека из условий, где он может подвергаться дополнительному воздействию радионуклида.

При работе с закрытыми источниками γ -излучения мощность дозы за защитой не должна быть выше 0,014 мЗв/ч. В этом случае при 36-часовой рабочей неделе и постоянном пребывании в помещении экспозиционная доза не превышает 0,5 ПДД, т. е. 0,025 Зв/год. На расстоянии 0,5 м такую мощность дозы создает источник ^{210}Po активностью 2590 ГБк. При работе с источниками ^{210}Po активностью меньше указанной можно не принимать мер по защите от γ -излучения. Источник ^{210}Po активностью 7,4 ГБк на расстоянии 0,5 м создает мощность дозы, равную среднему космическому фону $4,0 \cdot 10^{-8}$ Гр/ч. Удельная активность составляет $1,66 \cdot 10^5$ ГБк/г.

Неотложная помощь включает дезактивацию кожи водой с мылом, затем 5 % раствором унитиола или 5% раствором оксатиола, пастой-47. При попадании ^{210}Po на кожу или в рану в количествах, не поддающихся дезактивации, показано иссечение пораженных участков. Внутрь - противоядие от тяжелых металлов (antidotum metallorum — 50 мл). Питье молока, слизистые отвары, яичный белок.

Лекция 10. ХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: аstat, радон и франций

АСТАТ

- 1.1 Изотопы астата**
- 1.2 Физические и химические свойства**
- 1.3 Получение и определение астата**
- 1.4 Применение астата**
- 1.5 Биологическое действие**

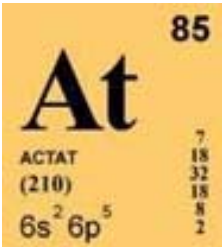
РАДОН

- 2.1 Изотопы радона**
- 2.2 Физические и химические свойства.**
- 2.3 Получение и аналитическое определение**
- 2.4 Применение**
- 2.5 Радон в окружающей среде**
- 2.6 Санитарно-гигиенические аспекты**

ФРАНЦИЙ

- 3.1 Изотопы франция**
- 3.2 Физические и химические свойства**
- 3.3 Биологическое действие**

1. АСТАТ



Астат (Astatium), At (От греч. *αστατος* — неустойчивый) – радиоактивный химический элемент VII группы периодической системы элементов, атомный номер 85, массовое число наиболее долгоживущего изотопа 210. Астат — наиболее тяжелый элемент группы галогенов.

Астат под названием экаиода предсказан Д. И. Менделеевым. Впервые получен Д. Корсоном, К. Мак-Кензи и Э. Сегре в 1940 (по реакции $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$). В природе астат впервые был обнаружен в 1943 австрийскими учеными Карликом и Бернертом. Он входит в составе природных радиоактивных рядов (самый устойчивый из них ^{219}At).

1.1 Изотопы астата

Наиболее долгоживущие изотопы ^{210}At (T=8,1 ч, распадается К-захватом (99%) и испускает α-частицы) и ^{211}At (T=7,21 ч, распадается К-захватом (59,1%) и испускает α-частицы). Короткоживущие изотопы астата являются членами радиоактивных семейств ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th и ^{237}Np .

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Отметим, что ^{211}At обладает способностью, известной в радиохимии под названием «разветвленного распада». Сущность явления состоит в том, что некоторые из атомов этого изотопа подвергаются одному типу распада, а другие - другому, причем в конечном результате этих распадов выделяются альфа-частицы.

Известно 24 изотопа астата с массовыми числами от 196 до 219. Наиболее важными из них являются: ^{209}At (T = 5,5 ч), ^{210}At (T = 8,1 ч) и ^{211}At (T = 7,2 ч). Все эти изотопы распадаются путем электронного захвата и альфа-распада и являются самыми долгоживущими изотопами этого элемента. Они получают при облучении висмута альфа-частицами по уравнению реакции $^{209}\text{Bi}(\alpha, xn)\text{At}$, а также при облучении тория и урана протонами высоких энергий. В качестве материала мишени используются металлы или оксиды этих элементов, впрессованные в медные подложки. Самый короткоживущий изотоп астата — ^{214}At ($2 \cdot 10^{-6}$ с). Массовая активность ^{211}At составляет $7,4 \cdot 10^{13}$ Бк/мг

Табл.1. Изотопы астата.

Массовое число	Период полураспада	Форма и энергия излучения, МэВ
202	43 с	К—з; α, 6,50
203	102 с	К—з; α, 6,35
203	420 с	К—з; α, 6,10
204	1500 с	К-з
205	1500 с	К—з; α, 5,90
206	0,108 сут	К—з
207	6480 с	К-з (90%); α (10%), 5,75
208	0,262 с	К—з
208	6120 с	К-з (>99 %), α (0,5 %), 5,65
209	0,229 с	К-з(95%),α(5%),5,65;γ
210	0,345 сут	К-з(>99 %), α (0,17 %), 5,519 (32%); 5,437 (31%); 5,355 (37 %); γ, 0,25; 1,15; 1,40
211	0,3 сут	К-з (59 1 %); α (40,9 %); 5,862 γ, 0,671
212	0,25 с	α

213	-	α , 9,2
214	$\sim 2 \cdot 10^{-6}$ с	α , 8,78
215	10^{-4} с	α , 8,00
216	$3 \cdot 10^{-4}$ с	α , 7,79
217	0,018 с	α , 7,02
218	1,5—2,0 с	α (99%), 6,63; β (0,1 %)
219	5,4 с	α (97%), 6,27; β (3%)

Наиболее редкий элемент среди всех, обнаруженных в природе. ^{115}At , ^{216}At , ^{218}At и ^{219}At образуются в крайне незначительных количествах при радиоактивном распаде урана и тория в природных условиях (0,02 %). В поверхностном слое земной коры толщиной 1,6 км содержится 70 мг астата. Постоянное присутствие астата в природе связано с тем, что его короткоживущие радионуклиды (^{215}At , ^{218}At и ^{219}At) входят в состав радиоактивных рядов ^{235}U и ^{238}U . Скорость их образования постоянна и равна скорости их радиоактивного распада, поэтому в земной коре содержатся неизменные количества этих атомов. Общее содержание астата в слое земной коры толщиной 1,6 км оценивается в 69 мг.

Табл.2. Ядерно-физические характеристики самых распространённых изотопов астата

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
^{207}At	1,8 ч	3β ; α	1,31	$7,62 \cdot 10^{-2}$	^{203}Bi радиоакт. (0,1)
^{211}At	7,21 ч	3β ; α	$3,91 \cdot 10^{-2}$	$5,89 \cdot 10^{-3}$	^{207}Bi радиоакт. (0,417) ^{210}Po радиоакт. (0,583)
^{215}At	0,1 мс	α	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$8,82 \cdot 10^{-6}$	^{211}Bi радиоакт.
^{216}At	0,3 мс	α	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$9,05 \cdot 10^{-4}$	^{212}Bi радиоакт.
^{217}At	0,03 с	α	$3,08 \cdot 10^{-4}$	$3,66 \cdot 10^{-5}$	^{213}Bi радиоакт.
^{218}At	2 с	α	$6,72 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-2}$	^{214}Bi радиоакт.

1.2 Физические и химические свойства

Нейтральный атом астата в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $[\text{Xe}] 4f^{14} 5f^{10} 6s^2 6p^5$. Электронная конфигурация внешних оболочек $5f^{10} 6s^2 6p^5$. Первая и вторая энергия ионизации равны соответственно 9,2 эВ и 18,2 эВ. Радиус атома 0,144 нм, ионные радиусы (нм) ионов астата: $\text{At}^{-1}=0,227$, $\text{At}^{5+}=0,057$, $\text{At}^{7+}=0,063$. Электроотрицательность 1,96. Потенциалы ионизации (эВ): 9,2; 20,1. Сродство к электрону $\sim 2,8$ эВ. Связь между атомами ковалентная неполярная. В весовых количествах астат не выделен; опыты с микроколичествами этого элемента показали, что астат проявляет с одной стороны, свойства неметалла и сходен с иодом, с другой – свойства металла и сходен с полонием и висмутом (скорее всего астат – всё же металл). В химических соединениях астата может проявлять степени окисления -1, +1, +3, +5 и +7. Наиболее устойчива из них -1.

Астат (At)	
Атомный номер	85
Внешний вид	Нестабильный, радиоактивный галоген
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	209,9871 а.е.м. (г/моль)
Энергия ионизации (первый электрон)	916,3 (9,50) кДж/моль (эВ)
Электронная	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$

конфигурация	
Химические свойства	
Ковалентный радиус	(145) пм
Радиус иона	(+7e) 62 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	2,2
Электродный потенциал	$\text{At}_2 \rightarrow 2\text{At}^-$ 0,2 В
Степени окисления	7, 5, 3, 1, -1
Термодинамические свойства	
Температура плавления	575 К
Температура кипения	610 К

Температура плавления астата 300 °С, температура кипения 334 °С. Молярная энтропия S в зависимости от температуры:

T, К	298	500	1000	1500	2000	2500	3000
S, Дж/(моль.К)	121,42	151,73	321,92	337,61	348,46	357,09	364,21

Удельная теплоемкость астата при температуре 298 К $C_p = 139,55$ Дж/(кг·К). Стандартная энтальпия диссоциации молекул At_2 при 298 К равна 109 кДж/моль. Удельная теплота плавления астата при 298 К равна 113,642 кДж/кг, удельная теплота сублимации при 298 К равна 430,62 кДж/кг. Давление пара p астата в зависимости от температуры:

T, К	238	263	296	338	396	479
p, Па	$12,936 \cdot 10^{-8}$	$12,936 \cdot 10^{-6}$	$12,936 \cdot 10^{-4}$	$12,936 \cdot 10^{-2}$	12,936	$2,936 \cdot 10^2$

Давление пара астата при температуре плавления равно $48,118 \cdot 10^3$ Па.

Энергия атомизации астата равна 90,85 кДж/моль. Приведенный термодинамический потенциал Фт в зависимости от температуры:

T, К.	298	500	1000	1500	2000	2500	3000
Фт, Дж/(моль·К)	121,42	128,07	204,98	246,77	270,88	287,25	299,52

Астат не имеет ни изотопных носителей, ни достаточно удовлетворительного специфического носителя. Являясь наиболее тяжелые галогеном, он должен обладать свойствами последних. Однако электроположительные свойства астата проявляются более резко, чем у иода. Положение осложняется тем, что химия следовых количеств иода сильно отличается от химии его макроколичеств.

Подобно йоду, астат возгоняется (сублимируется) при комнатной температуре, растворим в органических растворителях, концентрируется в щитовидной железе. Как чистый металл астат ведет себя удивительно: возгоняется в молекулярной форме из водных растворов. Такой способностью не обладает ни один из известных элементов. Астат легко экстрагируется органическими жидкостями растворителях и легко ими экстрагируется. По летучести немного уступает йоду, но также может легко отгоняться.

Газообразный астат хорошо адсорбируется на металлах (Ag, Au, Pt). Десорбция астата происходит при нагревании металлов до 500 °С на воздухе или в вакууме. Благодаря этому удаётся выделить астат (до 85%) из продуктов облучения висмута путём их вакуумной дистилляции с поглощением Астат серебром или платиной. $\text{At}(0)$ сорбируется на стекле из разбавленных азотнокислых растворов.

Химические свойства астата очень интересны и своеобразны; он близок как к йоду, так и к полонию, т. е. проявляет свойства и неметалла (галогена) и металла. Такое сочетание свойств обусловлено положением астата в периодической системе: он является наиболее тяжёлым (и следовательно, наиболее «металлическим») элементом группы галогенов. Подобно галогенам астат даёт нерастворимую соль AgAt ; подобно йоду окисляется до 5-валентного состояния (соль AgAtO_3 аналогична AgJO_3). Однако, как и типичные металлы, Астат осаждается сероводородом даже из сильно кислых растворов, вытесняется цинком из сернокислых растворов, а при электролизе осаждается на катоде.

Соединения астата со степенью окисления —1 являются сильными восстановителями, со степенью окисления +5 — сильными окислителями. Все соединения астата обладают амфотерными свойствами.

Наиболее изученной степенью окисления астата является —1. Астатид-ион проявляет наибольшее сходство со свойствами иодид-иона. Астат в степени окисления —1 образуется в кислых и щелочных растворах $\text{At}(0)$ в присутствии сильных восстановителей (SO_2 , H_3AsO_3 , Na_2SO_3 в щелочном растворе и др.). В отличие от иодид-иона астатид количественно сорбируется из кислых растворов на поверхности серебра и таллия. В этой степени окисления астат изоморфно соосаждается с иодидами одновалентных серебра и таллия и не экстрагируется органическими растворителями. Работа с At в степени окисления —1 должна проводиться с большой осторожностью из-за возможности образования летучих астатидов.

Астатид-ион получается при восстановлении элементарного астата сернистой кислотой или водородом. Из растворов астат полностью удаляется соосаждением с AgJ, TIJ и PbJ₂. Ион AtO⁻ получается при окислении бромом или бихромат-ионом и менее эффективно – азотной кислотой и 3-валентным железом. Подобно астатид-иону, AtO⁻ соосаждается с AgJ. Персульфат-ион и гипохлориты окисляют астат в AtO₃⁻, который количественно осаждается с AtJO₃. Астат хорошо экстрагируется из 0,01 н. HNO₃ бензолом и четырёххлористым углеродом с коэффициентом распределения, соответственно 200 и 90, а также диизопропиловым эфиром.

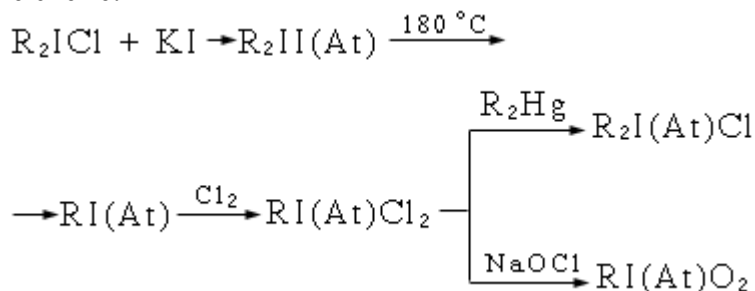
В положительных степенях окисления астат образует кислородсодержащую форму, которую условно обозначают как A⁺⁺ (астат-тау-плюс). При действии на водный раствор астата водородом в момент реакции образуется газообразный астатоводород HAt. Астат в водном растворе восстанавливается SO₂ и окисляется Br₂.

Однозначно установлено существование астата в водных растворах в виде однозарядного положительного иона. Астат в этой форме образуется в растворах сильных кислот в присутствии таких окислителей, как K₂Cr₂O₇, Na₂S₂O₈, XeF₄. Существование положительного иона астата доказано результатами экспериментов по электромиграции. Величина заряда определена методом ионного обмена. Однако химическая форма этого иона окончательно не установлена. Наиболее вероятно, что однозарядный ион астата представляет собой устойчивый аквакомплекс состава [At(H₂O)]⁺, аналогичный по строению катиону [I(H₂O)]⁺. Образование этого комплекса возможно при реакции гидролитического диспропорционирования элементарного астата (иода) по схеме: X₂ + H₂O = [X(H₂O)]⁺ + X⁻. Образование иона [At(H₂O)]⁺ более вероятно, чем аналогичного аквакомплекса иода. Астат в степени окисления +1 соосаждается с труднорастворимыми солями цезия (I), таллия (I) и серебра (I), сорбируется сульфокатионитами. Однако такое поведение астата в форме одновалентного катиона не исключает возможности существования его и в форме AtO⁺, в которой астат находится в степени окисления +3. Положительный ион астата проявляет четкую тенденцию к комплексообразованию с бихромат-, хлорид-, нитрат- и сульфат-ионами. Важным свойством однозарядных катионов астата в растворах галогеноводородных кислот является способность образовывать хорошо экстрагируемые органическими растворителями анионные комплексы состава [AtX₂]⁻ и [AtOX₂]⁻. В процессе гидролиза в слабощелочных средах эти комплексы разлагаются по схемам:



Астат в степени окисления +5 и +7 находится в форме астат-ионов AtO₃⁻ и перастатат-ионов AtO₄⁻. Эти формы образуются в горячих щелочных растворах при действии XeF₂ на At (—1) и At(0) соответственно. Кроме того, AtO₃⁻ может быть получен при окислении At(0) в горячих щелочных растворах KClO, а также хлорамином В и периодатом. В кислых растворах (pH < 1) AtO₄⁻ неустойчив и переходит в AtO₃⁻.

Астат в степенях окисления +1, +3 и +5 способен образовывать многочисленные элементарорганические соединения. Элементарорганические производные At (III) и (V) состава RAtCl₂, R₂AtCl, RAtO₂ (где R — фенильный или *n*-толильный радикалы) были получены с использованием иода в качестве специфического носителя по одной и той же схеме:



At⁺ является астатирующим агентом при электрофильном замещении водорода и галогенов в бензоле и его производных. Этим методом были получены *o*-, *m*- и *n*-астатпроизводные бензола, а также ряд фармацевтических препаратов, меченных астатом (гамма-глобулин, тирозин и др.). Большой вклад в химию астаторганических соединений внес метод, основанный на способности «горячих» атомов астата, образующихся при распаде ²¹¹Rn, вступать в реакции с различными органическими соединениями, в среде которых возникают такие атомы астата. Так, при распаде ²¹¹Rn в среде жидких предельных углеводородов были получены алкиластатиды нормального и разветвленного строения.

1.3 Получение и определение астата

Астат получают облучением металлических висмута или тория α-частицами высокой энергии с последующим отделением астата соосаждением, экстракцией, хроматографией или дистилляцией.

В соответствии с методами получения астата его приходится отделять от больших количеств облученного висмута, урана или тория, а также продуктов деления и глубокого расщепления. В облученной α-частицами висмутовой мишени практически не содержатся радиоактивные примеси других элементов.

Поэтому основная задача выделения астата сводится к сбросу макроколичеств висмута из расплавленной мишени путем дистилляции. Астат при этом либо адсорбируется из газовой фазы на платине или на серебре, либо конденсируется на стекле или замороженных растворах, либо поглощается растворами сульфита или щелочи. Другие методы выделения астата из висмутовой мишени основаны на экстракции или соосаждении астата после растворения мишени.

Основным методом выделения астата из облученных урана и тория является газотермохроматография. В этом случае астат испаряется из мишени во время сгорания металлов в кислороде и адсорбируется из газового потока на серебре, золоте или платине. Другим методом выделения астата из ториевых и урановых мишеней является сорбция его на металлическом теллуре из солянокислых растворов в присутствии восстановителей с последующей десорбцией слабощелочным роствором. Преимуществом первого метода является его экспрессность (время выделения составляет всего 10 мин). При 310° на серебре концентрируется более 85% астата. Химическое выделение астата можно осуществить путём растворения висмутовой мишени в кислоте с последующим осаждением висмута в виде фосфата, не захватывающего астат. Представляет также интерес экстракция элементарного астата диизопропиловым эфиром из солянокислого раствора.

Единственным методом определения астата является радиометрический. Изотопы ²⁰⁹, ²¹⁰, ²¹¹At могут быть определены как по α-активности, так и по γ- или рентгеновскому K, L-излучению. В биологических исследованиях используется также автордиографический метод определения астата по α-излучению ²¹¹At.

1.4 Применение астата

В промышленных масштабах он не выпускается. ²¹¹At применяют в физиологических исследованиях и в качестве радиофармацевтического средства. Это обусловлено тем, что астат, подобно йоду, концентрируется в щитовидной железе. Преимуществом его перед йодом является малый период полураспада и локальное воздействие α-частиц и электронов Оже. Радиобиологическое действие α-частиц астата на щитовидную железу в 2,8 раза сильнее β-частиц иода. При этом следует учесть, что с помощью иона роданида можно надежно вывести астат из организма.

1.5 Биологическое действие

Астат — летучее вещество, имеет резкий запах, вдыхание его даже в небольших количествах вызывает сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистых оболочек. Более значительное количество астата может вызвать сильное отравление.

У морских свинок астат подобно йоду накапливался в щитовидной железе. Через сутки в щитовидной железе содержится 10% введенного количества ²¹¹At. При одновременном введении животным ²¹¹At и ¹³¹I накопление радионуклидов в железе составляет 1:4. В железе астат связан с белками. У крыс ²¹¹At и ¹³¹I примерно в одинаковых количествах секретируется с молоком. У человека резорбцию ²¹¹At принимают равной 100 %. Из этого количества в щитовидной железе депонируется 4 % активности. Т₆ из всего организма равен 10 сут.

Гигиенические нормативы относят ²¹¹At к группе А радиационной опасности, МЗА = 3,7.10³ Бк.

Табл. 3. Предельные концентрации астата для категории А.

Ра- дио- нук- лид	Состояние радионук- лида в соединении	Критический орган	ДСА, Бк	ПДК Бк/год	ДҚД, Бк/л
²¹¹ At	Р НР	Щитовидная железа	8,5	3,3·10 ⁵	—
		Гонады	0,6	—	1,3·10 ⁻¹
		Лёгкие	1,9·10 ²	1,6·10 ⁶	—

В организме заражение ²¹¹At диагностируется по α-излучению от биосубстратов (моча, кал, слюна, мокроты, рвотные массы, промывные воды) и γ-излучения от щитовидной железы. При работе с радиоактивными изотопами астат. необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ. При поступлении внутрь — рвотные средства (апоморфин 1 % — 0,5 мл подкожно) или промывание желудка. Внутрь иодид натрия 0,2 г, сайодин 0,5 г, тиреостатические препараты (6-метилтиоурацил 0,25, мерказолил 0,01 г, перхлорит калия 0,25 г). Обильное питье. Очистительные клизмы.

2. РАДОН

86

Rn

РАДОН

(222)

6s²6p⁶

8

18

32

18

8

2

Радон (Radon), Rn – радиоактивный химический элемент VIII группы периодической системы элементов, атомный номер 86, атомная масса 222, инертный газ, без цвета и без запаха. Радон — самый тяжелый элемент нулевой (VIIIA) группы периодической системы, единственный из благородных газов, не имеющий стабильных и долгоживущих изотопов.

В 1899 М. Кюри обнаружила, что воздух, в контакте с которым находятся соединения радия, становится радиоактивным. Впервые изотоп эманации – торон, т.е. ²²⁰Rn (Tn) – открыли Э.Резерфорд и Р.Б.Оуэнс в 1899 г. В 1900 Ф.Дорн (и независимо почти одновременно А.Дебьерн) открыл основной изотоп радона ²²²Rn (Rn), т.е. радон. В 1903 А.Дебьерн открыл ²¹⁹Rn (An), т.е. актинон. В 1908 Р.У.Рамзай, Ф.Содди и Грей выделили радон в чистом виде. В 1923 эманация была названа радоном. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов (барн/атом): ²²²Rn 0,72, ²²⁰Rn 0,2.

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Ядра радона постоянно возникают в природе при радиоактивном распаде материнских ядер. Он в ничтожных количествах постоянно присутствуют в земной коре. Радон - один из самых редких элементов. Содержание его в земной коре глубиной до 1,6 км около 115 т. В 1 м³ воздуха при нормальных условиях содержит 7*10⁻⁶ г радона. Средняя концентрация радона в атмосфере 6*10⁻¹⁷ мас%, равновесное

содержание в земной коре 7·10⁻¹⁶% по массе, в морской воде - до 0,001 пкюри/л.

Табл. 4. Некоторые изотопы радона

Радио- нуклид	T _{1/2}	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характери- стическое, γ- и анни- гиляционное излучение	β-излучение, конверсион- ные элект- роны и электроны Оже	
²¹⁸ Rn	35 мс	α	7,56·10 ⁻⁴	1,40·10 ⁻⁵	²¹⁴ Po радиоакт.
²¹⁹ Rn	3,96 с	α	5,58·10 ⁻²	6,30·10 ⁻³	²¹⁵ Po радиоакт.
²²⁰ Rn	55,6 с	α	3,85·10 ⁻⁴	8,91·10 ⁻⁴	²¹⁶ Po радиоакт.
²²² Rn	3,8235 сут	α	3,98·10 ⁻⁴	1,09·10 ⁻⁶	²¹⁸ Po радиоакт.

Ввиду химической инертности радон относительно легко покидает кристаллическую решётку «родительского» минерала и попадает в подземные воды, природные газы и воздух. Поскольку наиболее долгоживущим из четырёх природных изотопов радона является ²²²Rn, именно его содержание в этих средах максимально. Концентрация радона в воздухе зависит в

первую очередь от геологической обстановки (так, граниты, в которых много урана, являются активными источниками радона, в то же время над поверхностью морей радона мало), а также от погоды (во время дождя микротрещины, по которым радон поступает из почвы, заполняются водой; снежный покров также препятствует доступу радона в воздух). Перед землетрясениями наблюдалось повышение концентрации радона в воздухе, вероятно, благодаря более активному обмену воздуха в грунте ввиду роста микросейсмической активности.

2.1 Изотопы радона

В настоящее время известно 34 изотопа радона с массовыми числами от 195 до 228 и периодами полураспада от 10⁻⁶ с до 3,8 сут. Изотопы радона: ²²²Rn – радон, T=3,824 сут, образующийся при альфа-распаде ²²⁶Rn, ряд ²³⁸U; ²²⁰Rn – торон, T=55,6 с, ряд ²³²Th; и ²¹⁹Rn-актинон, T=40 с, ряд ²³⁵U. В одну из побочных ветвей (коэффициент ветвления 2×10⁻⁷) семейства урана-радия входит также очень короткоживущий (T_{1/2}=35 мс) ²¹⁸Rn. Все они — члены естественных радиоактивных рядов, дочерние продукты распада изотопов радия. Распадаясь с испусканием α-частиц, образуют изотопы полония.

Лёгкие изотопы радона (²⁰⁸Rn-²¹²Rn) образуются в реакциях глубокого расщепления при бомбардировке ториевой мишени частицами (в основном – протонами) высокой энергии или по реакциям типа ¹⁹⁷Au(¹⁴N,xn), где x – число нейтронов (обычно больше трёх). Из них наиболее устойчив ²¹¹Rn (электронный захват, β+ и α-распад, T=14,6 ч). Нейтронодефицитные изотопы с массовыми числами до 212 получают в реакциях глубокого расщепления ядер урана и тория высокоэнергичными протонами. Некоторые нейтронодефицитные изотопы радона имеют также возбуждённые метастабильные состояния; таких состояний известно 13. Преобладающие моды распада у лёгких изотопов Rn - альфа-распад, позитронный распад и электронный захват. Начиная с массового числа A=212 альфа-распад становится доминирующим. Тяжёлые изотопы радона (начиная с A=223) распадаются преимущественно посредством бета-минус-распада.

Радиоактивная цепочка радия-226 состоит из многих радиоактивных продуктов распада радия, которые в зависимости от условий хранения (герметичность) и вида радиевых препаратов (жидкие или

твердые) присутствуют в равновесном или неравновесном с радием количествах. Если препарат радия-226 находится в герметично закрытом сосуде (ампуле), то короткоживущие γ -излучающие продукты распада через один месяц приходят в равновесие с радием. Равновесное состояние ^{226}Ra со всеми продуктами распада достигается примерно через 140 лет.


Табл. 5. Ядерные характеристики изотопов радия.

Массовое число	Период полураспада	Тип распада; энергия частиц и γ -квантов, Мэв	Реакция образования изотопов
213	2,7 мин.	α ; $E_\alpha = 6,91$	$^{206}\text{Pb} (12\text{C}, 5\text{n})$; облучение ^{232}Th протонами
219	10^{-3} сек.	α ; $E_\alpha = 8,0$	$^{223}\text{Th} \xrightarrow{\alpha}$
220	0,023 сек.	α (99%); $E_\alpha = 7,46$; $E_\gamma = 0,465$	$^{224}\text{Th} \xrightarrow{\alpha}$
221	30; 28 сек.	α ; $E_\alpha = 6,76$ (30%), 6,67 (20%), 6,69 (34%), 6,59 (8%)	$^{225}\text{Th} \xrightarrow{\alpha}$
222	38; 37 сек.	α (96%); $E_\alpha = 6,36$; γ ; $E_\gamma = 0,325$ (4%), 0,473 (0,007%), 0,52 (0,004%), 0,85 (0,003%)	$^{228}\text{Th} \xrightarrow{\alpha}$
223 (AcX)	11,435; 11.2; 11,7 дня	α ; $E_\alpha = 5,75$ (11%), 5,71 (54%), 3,61 (26%), 5,54 (9%)	Естественный; $^{227}\text{Th} \xrightarrow{\alpha}$
224 (ThX)	3,64 дня	α ; $E_\alpha = 5,68$ (94%), 5,45 (6%); γ ; $E_\gamma = 0,241$ (3,7%), 0,29 (0,008%), 0,41 (0,004%), 0,65 (0,009%)	Естественный; $^{228}\text{Th} \xrightarrow{\alpha}$
225	14,8 дня	β^- ; $E_\beta = 0,36$ (макс.)	$^{229}\text{Th} \xrightarrow{\alpha}$
226	1602; 1622 года, 1617; 1590 лет	α ; $E_\alpha = 4,78$ (95%), 4,60 (6%)	Естественный
227	41,2 мин.	β^- ; $E_\beta = 1,31$ (макс.)	$^{226}\text{Ra} (n, \gamma)$
228 (MsTh ₁)	6,7 года	β^- ; $E_\beta = 0,05$ (макс.)	Естественный; $^{232}\text{Th} \xrightarrow{\alpha}$
229	Короткоживущий	—	$^{228}\text{Ra} (n, \gamma)$
230	1 час	β^- ; $E_\beta = 1,2$ (макс.)	$^{232}\text{Th} (\alpha, 3p\text{n})$

Препараты солей радия испускают нейтроны, образующиеся в результате реакции (α, n) , протекающей на ядрах анионов легких элементов при бомбардировке их α -частицами радия и его дочерних продуктов. Так, RaBr_2 испускает 4—8, RaSO_4 11—21 и RaCl_2 65—120 н/сек-мг. Препараты радия испускают также образующиеся в результате взаимодействия γ -излучения со стенками ампул по реакции (γ, n) фотонейтроны. Энергия этих нейтронов меньше, чем нейтронов реакции (α, n) .

Сечение захвата тепловых нейтронов для реакции $^{226}\text{Ra} (n, \gamma)$ ^{227}Ra составляет 23 барна. Сечение деления радия-226 нейтронами с энергией 2—23 МэВ лежит в пределах $\sigma = 0,5\text{—}37$ мбарн. Сечения реакций $^{226}\text{Ra} (n, 2p)$ и $^{226}\text{Ra} (n, 3n)$ под действием нейтронов с энергией 14,5 МэВ равны 1,60 и 0,63 барн соответственно. Период

полураспада по спонтанному делению радия-226 составляет не менее 10^{14} лет, что соответствует 0,6 акта деления на 1 г радия-226 в 1 сек.

Радон / Radon (Rn)	
Атомный номер	86
Внешний вид	Прозрачный бесцветный слегка флюоресцирующий газ
	
В сосуде содержится небольшое количество оксида тория. В момент съемки в сосуде находится около 160000 атомов радона, образовавшихся при распаде тория.	
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	222,0176 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	214 пм
Энергия ионизации(первый электрон)	1036,5(10,74) кДж/моль (эВ)

<u>Электронная конфигурация</u>	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
Химические свойства	
<u>Ковалентный радиус</u>	140—150 <u>пм</u>
<u>Степени окисления</u>	+2, +4, +6, +8
Термодинамические свойства	
<u>Плотность</u>	(газ, при 0 С) 9,81 <u>мг/см³</u> ; (жидк., при -62 С) 4,4 <u>г/см³</u>
<u>Удельная теплоёмкость</u>	20,79 <u>Дж/(К·моль)</u>
<u>Теплопроводность</u>	(газ, при 0 С) 0,0036 <u>Вт/(м·К)</u>
<u>Температура плавления</u>	202 <u>К</u>
<u>Теплота плавления</u>	2,7 <u>кДж/моль</u>
<u>Температура кипения</u>	211,4 <u>К</u>
<u>Теплота испарения</u>	18,1 <u>кДж/моль</u>
Кристаллическая решётка	
<u>Структура решётки</u>	Кубическая гранецентрированная

2.2 Физические и химические свойства.

Электронная структура атома радона $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$. Электронная конфигурация внешних оболочек $6s^2 6p^6$. Энергии последовательной ионизации 10,745, 21,4 и 29,4 эВ соответственно. Радиус атома 0,22 нм.

При комнатной температуре радон – газ, состоящий из одноатомных молекул. Спектр радона аналогичен спектру ксенона и др. элементов нулевой группы.

При нормальных условиях плотность газа радона 9,73 кг/м³, жидкого 4,4 г/см³ (при – 62°), твёрдого 4 г/см³ $t_{\text{кип}} = -61,9^\circ\text{C}$. $t_{\text{пл}} = -71^\circ\text{C}$, критическая температура 104,5°С при критическом давлении 6,2 МПа, тройная точка соответствует -71°С и давлению 0,07 МПа. Удельная теплота испарения 73,9 кДж/(кг·К), теплоёмкость $C_p = 90$ Дж/(кг·К) (при 298К и нормальном давлении).

На холодных поверхностях радон легко конденсируется в бесцветную фосфоресцирующую жидкость. Твёрдый радон светится бриллиантово-голубым цветом. Радон мало растворим в воде, хотя несколько лучше, чем другие благородные газы. Растворимость радона в 100 г воды 51,0 мл (0°С) – в 1 объёме воды растворяется 0,507 объёмов радона и 13,0 мл (50°С). В жировой ткани человека растворимость радона в десятки раз выше, чем в воде. Хорошо растворяется в органических жидкостях. Растворимость радона в спиртах и жирных кислотах возрастает с увеличением их молекулярных весов. Газ хорошо просачивается сквозь полимерные плёнки. Легко адсорбируется активированным углем и силикагелем.

Ко времени открытия радона, типичного представителя благородных газов, существовало мнение, что элементы этой группы химически инертны и не способны образовывать истинные химические соединения. Известны были лишь клатраты, образование которых происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса. К их числу относятся гидраты ксенона, криптона и аргона, которые получают сжатием соответствующего газа над водой до давления, превышающего упругость диссоциации гидрата при данной температуре. Для получения аналогичных клатратов радона и обнаружения его по изменению упругости пара потребовалось бы практически недоступное количество этого элемента. Новый метод получения клатратных соединений благородных газов был предложен Б.А.Никитиным и состоял в изоморфном соосаждении молекулярного соединения радона с кристаллами специфического носителя. Изучая поведение радона при процессах соосаждения его с гидратами сернистого газа и сероводорода, Никитин показал, что существует гидрат радона, который изоморфно соосаждается с $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Масса радона в этих опытах составляла 10^{-11} г. Аналогично получены клатратные соединения радона с рядом органических соединений, например с толуолом и фенолом.

Исследования химии радона возможны лишь с субмикросколичествами этого элемента при использовании в качестве специфических носителей соединений ксенона. Следует, однако, учитывать, что между ксеноном и радоном находится 32 элемента (наряду с $5d$ -, $6s$ - и $6p$ -происходит заполнение $4f$ -орбит), что определяет большую металличность радона по сравнению с ксеноном.

Радон химически инертен, непосредственно реагирует только с F_2 . Первое истинное соединение радона — дифторид радона — было получено в 1962 вскоре после синтеза первых фторидов ксенона. RnF_2 образуется как при непосредственном взаимодействии газообразных радона и фтора при 400°С, так и при окислении его дифторидом криптона, ди- и тетрафторидами ксенона и некоторыми другими окислителями. Дифторид радона устойчив до 200°С и восстанавливается до элементарного радона водородом при 500°С и

давлении H_2 , равном 20 МПа. Идентификация дифторида радона осуществлена путем изучения его сокристаллизации с фторидами и другими производными ксенона. С фтором радон при высоких температурах образует соединения состава RnF_n , где $n = 4, 6, 2$. Так, дифторид радона RnF_2 является белым нелетучим кристаллическим веществом (сублимируется при 250°). Фториды радона могут быть получены также под действием фторирующих агентов (например, фторидов галогенов). При гидролизе тетрафторида RnF_4 и гексафторида RnF_6 образуется оксид радона RnO_3 . Получены также соединения с катионом RnF^+ . Подтверждением образования соединений радона в высших валентных состояниях является эффективная сокристаллизация ксенатов и радонатов бария.

Радон даёт молекулярные соединения определённого состава, в образовании которых значительную роль играют силы Ван-дер-Ваальса. Эти соединения отвечают формулам $\text{Rn} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Rn} \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Из них первые два изоморфны аналогичным соединениям сероводорода. Последнее – гексагидрат радона изоморфно $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В настоящее время эти вещества относят к группе клатратных соединений или соединений включения. На использовании изоморфизма основан метод количественного выделения радона из смеси с другими благородными газами. Кроме того, исходя из общей устойчивости галогенидов благородных газов, должны быть устойчивыми некоторые галогениды: RnF_2 , RnF_4 , RnF_6 и RnCl_4 . Фториды восстанавливаются водородом при 500° , давая элементарный радон.

2.3 Получение и аналитическое определение

Радон получают обычно из солей радия. В равновесии с 1 г радия-226 при 0° и 760 мм рт. ст. находится $0,66 \text{ мм}^3$ радона-222. Образующаяся при этом газовая смесь (в которой радон составляет 1:500000) содержит также гелий, гремучую смесь (продукт действия радиоактивного препарата на воду), пары воды, CO_2 и углеводороды (продукты разложения вакуумной смазки).

Попытки выделения радона из неорганических солей радия показали, что даже при температуре, близкой к температуре плавления, радон из них полностью не извлекается. Высокой эманлирующей способностью обладают соли органических кислот (пальмитиновой, стеариновой, капроновой), а также гидроксиды тяжелых металлов. Для приготовления высокоэманлирующего источника соединения радия, как правило, соосаждается с бариевыми солями указанных органических кислот или гидроксидами железа и тория. Эффективным является также выделение радона из водных растворов солей радия. Обычно растворы радия оставляют на некоторое время в ампуле для накопления радона; через определенные промежутки времени радон откачивают. Выделение радона после очистки, как правило, осуществляется физическими методами, например, адсорбцией активированным углем с последующей десорбцией при 350°C .

Техника получения и дальнейшей очистки радона должна включать строгие меры предосторожности, исключающие утечку газа: несмотря на свою химическую инертность, радон является одним из наиболее токсичных и опасных ядов, что обусловлено его радиоактивными свойствами. Для получения радона через водный раствор любой соли радия продувают воздух, который уносит с собой образующийся при радиоактивном распаде радия радон. Далее воздух тщательно фильтруют для отделения микрокапель раствора, содержащего соль радия, которые могут быть захвачены током воздуха. Радон извлекают сорбированием на пористых телах или химическими методами. Радон получают также кипячением или откачиванием растворов солей радия, в которых элемент накапливается в результате распада радия.

Методы очистки радона от примесей основаны на его химической инертности. Кислород и большая часть водорода удаляются из газовой смеси пропусканием её над медью или окиси меди при повышенной температуре. Пары органических веществ окисляются при прохождении газов над нагретым бихроматом свинца, а пары воды поглощаются фосфорным ангидридом. CO_2 и пары кислот удаляются щёлочью, после чего радон замораживается жидким азотом, а гелий и водород откачиваются. Удобный метод очистки радона основан на связывании примесей барием. Он заключается в следующем: в откачанный колокол вводится газовая смесь, содержащая радон; в колоколе между электродами находится 0,5 г металлического бария. После введения радона в колокол барий нагревают до его испарения. При этом вода, CO_2 и некоторые другие примеси связываются барием, а радон вымораживается в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Очищенный радон собирается либо в капилляре, либо на охлаждённых металлических поверхностях.

Помимо физических методов улавливания радона (адсорбционные, криогенные и др.), эффективное выделение радона из газовой смеси может быть достигнуто путем превращения его под действием окислителей в нелетучую химическую форму. Так, радон практически количественно может быть поглощён солями состава ClF_2SbF_6 , BrF_2SbF_6 , O_2SbF_6 и некоторыми жидкими фторогалями в результате образования нелетучих солей состава RnF^+X^- , где X^- — сложный анион.

Выделение искусственно получаемых изотопов радона, в основном ^{211}Rn ($T = 14 \text{ ч}$), связано с отделением его от материала мишени — тория и сложной смеси продуктов реакций глубокого отщепления.

Определение изотопов радона, находящихся в естественных радиоактивных рядах, производится с большой чувствительностью по α -излучению, испускаемому ими самими и их короткоживущими продуктами радиоактивного распада. Приборы для измерения изотопов радона называются эманометрами

Применение специальных камер для определения ионизации, вызываемой измеряемым радиоактивным газом, даёт возможность наиболее полно использовать его α -излучение. Ионизационная камера с определяемым радоном для измерения его радиоактивности присоединяется к высокочувствительному электрометру. Радиоактивность короткоживущих изотопов радона (торон, актинон) измеряют при непрерывном продувании воздуха через источник эманации и ионизационную камеру. Наиболее перспективным методом измерения малых количеств радона является α -сцинтилляционный метод. Эманационный сцинтилляционный счётчик представляет собой фотоэлектронный умножитель, к которому с помощью оптического ввода присоединена специальная камера для измерения эманации.

Исторически первым и наиболее распространённым является радиометрический метод определения радона по радиоактивности продуктов его распада и сравнению ее с активностью эталона. Изотоп ^{222}Rn может быть определен и непосредственно по интенсивности собственного α -излучения. Удобным методом определения радона в воде является экстракция его толуолом с последующим измерением активности толуольного раствора с помощью жидкостного сцинтилляционного счетчика. При концентрациях радона в воздухе значительно ниже предельно допустимых определение его целесообразно проводить после предварительного концентрирования путем химического связывания подходящими окислителями, например BrF_2SbF_6 , O_2SbF_6 и др.

Измерение концентрации радона в рудниках обычно проводят отбором проб в подземных выработках с последующим измерением их на поверхности. Пробы отбирают в сцинтилляционные баллоны или откаченные металлические контейнеры. В качестве коллектора используют также активированный древесный уголь. Для непрерывного определения концентрации радона в руднике применяют стационарную и переносную аппаратуру. Воздух непрерывно прокачивается в прибор через соответствующий фильтр (обычно в ионизационную камеру) и в каждый момент ионизация регистрируется либо на стрелочном приборе, либо компьютером. Измерение дочерних продуктов радона в воздухе проводят для оценки облучения, регулирования проветривания и т.д. Выбор метода зависит от цели измерения, а также от требуемой быстроты, чувствительности и точности.

2.4 Применение

В лечебных целях при различных, преимущественно хронических, заболеваниях применяют радоновые ванны, а также орошение и ингаляции, терапевтический эффект которых связан с радиационным воздействием всосавшегося радона и продуктов его распада. Нижний предел концентрации радона для отнесения вод к радоновым — 185-370 Бк/л. В отечественной бальнеотерапии по концентрации радона выделяют следующие разновидности радоновых вод: очень слаборадоновые (185-740 Бк/л), слаборадоновые (744-1480 Бк/л), радоновые средней концентрации (1481-2960 Бк/л), высокорадонные (2961-4440 Бк/л), очень высокорадонные (более 4450 Бк/л). Радонотерапия (разновидность альфа-терапии) — один из видов лучевой терапии с использованием очень малых доз излучения. Основным действующим фактором является α -излучение радона и его короткоживущих дочерних продуктов. При лечении радоновыми ваннами в основном облучается кожа, при питье — органы пищеварения, при ингаляциях — органы дыхания.

Радоновые ванны (т.е. ванны из воды естественных источников, содержащих радон, или воды, искусственно насыщенной радоном) издавна занимают заметное место в арсенале курортологии и физиотерапии. Растворенный в воде радон оказывает положительное воздействие на центральную нервную систему, на многие функции организма. Радоновые ванны используются при лечении ряда заболеваний, связанных с обменом веществ, при заболеваниях суставов и периферической нервной системы, сердечно-сосудистых, кожных, ревматизма, радикулита и т.д. Радоновые ванны — эффективное средство лечения многих заболеваний — сердечно-сосудистых, кожных, а также нервной системы. Иногда радоновую воду прописывают и внутрь — для воздействия на органы пищеварения. Эффективны также радоновые грязи и вдыхание обогащенного радоном воздуха.

Для радоновых ванн и гинекологических орошений применяют обычно радоновые воды концентрацией радона 1480—2960 Бк/л (концентрация естественных радоновых вод может быть и ниже) при температуре 34—37 °С. Продолжительность процедуры 5—20 мин. При лечении детей содержание радона в воде должно быть не выше 1,5 кБк/л. Доза радона на курс питьевого лечения — 37—111 кБк в сутки. В этом случае основная лучевая нагрузка приходится на группу внутренних органов и тканей (мЗв/курс): верхние отделы желудочно-кишечного тракта 13—16, жировые ткани 28, селезенка 12, почки 11, печень 4,4 и надпочечники 3,7. Весь организм в среднем получает 0,9 мЗв/курс.

В сельском хозяйстве радон используется для активации кормов домашних животных, в металлургии в качестве индикатора при определении скорости газовых потоков в доменных печах, газопроводах. В геологии измерение содержания радона в воздухе применяется для поиска месторождений урана и тория, а также для измерения плотности и газопроницаемости горных пород. Засасывая воздух из буровых скважин с разных горизонтов, по содержанию радона определяют свойства горных пород на больших глубинах. По эманационным аномалиям геофизики судят о содержании радиоактивных руд в различных участках земной

коры. Измерение повышения концентрации радона подземных водах, находящихся близ эпицентра землетрясения, обеспечивает эффективный прогноз землетрясений.

Хорошие адсорбционные способности радона позволяют использовать его для декорирования неоднородностей поверхности материалов. Эманирование – выделение радона твердыми телами, содержащими материнский элемент, зависит от температуры, влажности и структуры тела и меняется в очень широких пределах. Отсюда большие возможности эманационного метода исследования твердых веществ и твёрдофазных превращений в промышленности и науке. Эманационный метод основан на измерении зависимости скорости выделения радона от физических и химических превращений, происходящих при нагревании твердых веществ, содержащих радий. Радон используется как зонд в диффузионно-структурном анализе, используемом для дефектоскопии конструкционных материалов. Радоновыми индикаторами испытывают герметичность. Радон помогает следить за ходом технологических процессов в производстве таких несходных материалов, как сталь и стекло. Радон применяется также при изучении диффузии и явлений переноса в твердых телах, при исследовании скорости движения и обнаружения утечек газов в трубопроводах.

2.5 Радон в окружающей среде

Радон вносит основной вклад в естественную радиоактивность атмосферного воздуха и уровни облучения окружающей среды и человека за счет естественных источников радиации. Природный радон, образующийся в радиоактивных рудах, постоянно поступает в гидросферу и атмосферу. Среднее объемное содержание Р. в атмосфере $6 \cdot 10^{-18} \%$.

Табл. 6. Изменение концентрации радона и торона с высотой на уровне моря.

^{222}Rn		^{220}Rn	
Высота, м	Содержание, %	Высота, м	Содержание, %
0,01	100	0	100
1	95	5	70
10	87	10	50
100	69	25	20
1000	38	50	5
7000	7	100	0,5

Радон встречается во многих материалах, откуда он может частично диффундировать в окружающую среду. Наибольшее содержание ^{222}Rn и ^{220}Rn наблюдается в приземном слое атмосферы. С увеличением высоты оно уменьшается (Табл. 3).

Концентрация радона в почвенном воздухе колеблется от 2,6 до 44,4 Бк/л. В

нижних слоях почвы содержание элемента заметно возрастает. В окрестностях Петербурга темп поступления радона в атмосферу равен $15,9 \cdot 10^{-10}$ Бк/ч с 1 м^2 почвы. Средняя концентрация радона с продуктами его распада в воздухе составляет $(3,7—11,1) \cdot 10^{-3}$ Бк/л.

Выделение радона из почвы уменьшается при наличии снежного покрова, повышении атмосферного давления и во время ливневых дождей. В суточных изменениях скорости эманирования, отличающейся по величине в два раза, максимум приходится на ночное время, минимум — на полуденное. Растворимость радона в воде представляет обратную функцию температуры. Чем выше температура окружающей среды, тем меньше радона в воде и наоборот.

Концентрация радона на высотах, начиная с 0,1 км над уровнем моря и до высот в 2—3 км, колеблется от $3,7$ до $37 \cdot 10^{-4}$ Бк/л, но на больших высотах не превышает $3,7 \cdot 10^{-4}$ Бк/л. Концентрация радона на уровне земной поверхности в воздухе континентальных областей равна примерно $37 \cdot 10^{-4}$ Бк/л, в прибрежных районах и на островах — $3,7 \cdot 10^{-4}$ Бк/л, над океаном и в арктических областях — $0,37 \cdot 10^{-4}$ Бк/л.

Содержание радона в природных водах колеблется в широких пределах. В обычных питьевых и речных водах содержится около 3,7 Бк/л, в морской воде — 1,11 Бк/л. Концентрация 0,37 Бк/л характерна для озер и рек, концентрация 3,7—370 Бк/л — для грунтовых вод. Более высокие концентрации радона наблюдаются в водах некоторых минеральных курортов. Концентрацию порядка 37 Бк/л часто определяют в водопроводной воде из артезианских скважин. Если считать, что человек потребляет в день 0,3 л воды, содержащей 37 Бк/л ^{222}Rn , то расчетная поглощенная доза для желудка равна примерно 0,02 мГр/год, а доза для облучения всего тела в 100 раз меньше.

Антропогенными источниками поступления ^{222}Rn в атмосферный воздух являются растения и грунтовые воды (менее 10 ЭБк/год), природный газ (около 100 ТБк/год), сжигаемый каменный уголь (около 10 ТБк/год), образование этого радионуклида в домах (примерно 10 ПБк/год). К локальным источникам поступления ^{222}Rn в атмосферу можно также отнести геотермальные энергетические станции, добычу фосфатов, вулканическую активность. Концентрация радона в помещениях в 4—6 раз выше, чем в атмосферном воздухе. Основная часть радона в помещениях накапливается из строительных материалов. Радиоактивность подвального воздуха в 8—25 раз выше радиоактивности атмосферного воздуха. Радон может распространяться на большие расстояния от мест своего образования и накапливаться в атмосфере зданий. Как показали многочисленные исследования, объемная активность радона в воздухе жилых помещений может изменяться от нескольких Бк/м до 100000 Бк/м.

Средняя концентрация радона для всех изолированных помещений составляет 0,16 Бк/л, в США по нормативу — 0,15 Бк/л.

Табл. 7. Эквивалентные равновесные концентрации радона и мощность эквивалентной дозы в жилых домах различных стран (коэффициент равновесия равен 0,5):

Страна	Здание, помещение	Эквивалентная равновесная концентрация, Бк/м ³	Мощность эффективной эквивалентной дозы, мЗв/год
Австрия (Зальцбург)	Среднее значение	12	0,7
Венгрия	Изолированные квартиры	20	1,2
Великобритания	Дома на одну семью	15	0,92
Великобритания	Среднее значение	13	0,79
Дания	Подвальное помещение, толстые строительные элементы	4,8	0,3
Канада	Типичные канадские дома	17	1,0
Норвегия	Квартиры, кроме первого этажа	11	0,7
Польша	Среднее значение	26	1,6
СССР	Среднее значение	6—17	0,36—1,0
	Квартиры, кроме первого этажа	4,8	0,29
	Дома на одну семью и квартиры в первых этажах	16	0,98
США (Нью-Джерси, Нью-Йорк)	Среднее значение	15	0,92
Финляндия	Квартиры, кроме первого этажа	17	1,0
ФРГ	Среднее значение для 32 домов	8,1	0,5
Швеция	Среднее значение	60	3,7
Разные страны	В основном каменные дома и жилые помещения в многоквартирных домах	18	1,1

В процессе распада радон образует несколько твердых радиоактивных дочерних продуктов в виде частиц очень малых размеров (около 10⁻⁴ мкм). Физические характеристики образующегося радиоактивного аэрозоля влияют на задержку и распределение в дыхательной системе α-излучающих радионуклидов. Для урановых рудников характерна концентрация порядка 3,7 Бк/л.

Средняя концентрация ²¹⁰Pb в приземных слоях атмосферы Северного полушария составляет примерно 0,5 мБк/м³. Соотношение активности ²¹⁰Pb/²¹⁰Po, содержащегося в почве, равно 0,2. С вдыхаемым воздухом в организм человека в среднем поступает 4,0 и 0,8 Бк/год ²¹⁰Pb и ²¹⁰Po соответственно. При температуре сгорания табака оба радионуклида становятся летучими. Около 10% ²¹⁰Pb и 20% ²¹⁰Po,

содержащихся в табаке сигарет, попадают в легкие человека вместе с основной струей дыма. Годовое поступление ²¹⁰Pb и ²¹⁰Po в легкие человека, выкуривающего одну пачку сигарет в сутки, составляет 16 и 60 мБк соответственно. С продуктами питания в организм людей, проживающих в районах с нормальным радиационным фоном, в среднем в год поступает по 40Бк ²¹⁰Pb и ²¹⁰Po. В районах Крайнего Севера России и приарктических районах Северного полушария (Швеции, Норвегии, Финляндии, Канады, Аляски) поступление этих радионуклидов в организм коренных жителей значительно выше вследствие миграции ²¹⁰Pb и ²¹⁰Po по специфической северной экологической цепочке.

Страна	Годы	Средняя концентрация дочерних продуктов Р., РУ	Средняя годовая экспозиция по дочерним продуктам Р., РУМ	Число горняков, получивших более 4 РУМ *
<i>Урановые рудники</i>				
Франция	1971	0,18	—	—
	1972	0,17	—	—
	1973	0,18	—	—
	1974	0,13	—	—
	1975	0,11	—	—
	1978	—	2,0	140
США	1979	—	1,4	51
	1975	0,71	5,68	—
	1976	0,58	4,64	—
	1977	0,51	4,08	—
Италия	1975	≤1	—	—
Канада				
карьер	1978	—	0,72	9
	1979	—	0,74	1
Аргентина				
рудник	1977—1979	—	2,4	—
	1980	—	2,4	8
карьер	1980	—	0,12	0
<i>Неурановые рудники</i>				
Финляндия	1972—1974	0,2—0,4	—	—
	1975—1977	—	0,38	—
Италия	1975	0,01—0,6	—	75
Норвегия	1972	0,07	0,64	—
	1980	0,05	0,45	—
Швеция	1970	—	4,8	2000
	1974	—	2,1	360
	1975	—	1,9	270
	1976	—	1,7	225
	1977	—	1,6	475
	1978	—	0,9	270
	1979	—	0,7	0
	1980	—	0,7	0
Великобритания	1968	0,01 **	—	—
	1976	—	2—3 **	560
угольная промышленность				
национальная	1981	—	0,12	—
частная	1981	—	0,24	—
другие рудники кроме угольных	1981	—	2,60	94
США	1975	0,31	—	—
	1976	0,22	—	—
	1977	0,12	—	—

Максимально допустимая экспозиция во многих странах. ** Типичное значение для больших национализированных шахт. *** На основании измерений примерно в 80 % всех неугольных рудников.

Табл. 8. Концентрации дочерних продуктов радона в урановых и неурановых рудниках

Некоторые страны при нормировании дочерних продуктов радона используют единицы РУ и РУМ. РУ (рабочий уровень) является единицей концентрации в 1 л воздуха любого сочетания короткоживущих дочерних продуктов ²²²Rn, при котором суммарная энергия α-излучения полного распада до ²¹⁰Pb (скрытая энергия) равна 1,3·10⁵ МэВ. Это значение соответствует «скрытой энергии» короткоживущих дочерних продуктов радона, равновесных с 3,7 Бк ²²²Rn. РУМ (рабочий уровень —

месяц) представляет собой единицу облучения, являющуюся результатом экспозиции при 1 РУ в течение 1 мес. (имеется в виду рабочий месяц, равный 170 ч).

Радон тяжелее воздуха и поэтому скапливается в подвальных помещениях, на нижних этажах зданий, в шахтах и т. п. Присутствует в воздухе зданий, выполненных из любых строительных материалов (в деревянных — в меньшей, в кирпичных и особенно бетонных — в большей степени). В настоящее время во многих странах проводят экологический мониторинг концентрации радона в домах, так как в районах геологических разломов его концентрация иногда превышает допустимые нормы. ПДК радона в воздухе помещений 100 Бк/м³. Предельно допустимое поступление радона через органы дыхания равно 146 МБк/год.

2.6 Санитарно-гигиенические аспекты

Радон сильно токсичен, что связано с его радиоактивными свойствами. При распаде радона образуются нелетучие радиоактивные продукты (изотопы Po, Bi и Pb), которые с большим трудом выводятся из организма. Поэтому при работе с радоном необходимо использовать герметичные боксы и соблюдать меры предосторожности.

Главный источник поступления в организм человека эманации и короткоживущих продуктов их распада — воздух (особенно воздух предприятий, где добывают и перерабатывают радиоактивные руды); второстепенные источники — питьевая вода, распад изотопов радия, инкорпорированного в скелете, радоновые процедуры, применяемые в медицинских учреждениях. Основной путь их проникновения в организм — органы дыхания, но в зависимости от обстановки (например, при питье радоновой воды), эту роль может выполнять ЖКТ и очень редко — при приеме радоновых ванн — кожа. Суточное поступление с пищей продуктов распада радона колеблется от $(22—26) \cdot 10^{-2}$ Бк для жителей юга России до $(74—148) \cdot 10^{-2}$ Бк для оленеводов Крайнего Севера.

Изотопы радона — инертные газы, и поэтому распределение их в организме существенно отличается от поведения их продуктов распада. Радон легко растворяется в крови, воде и других жидкостях организма, значительно лучше растворяется в жирах, что обуславливает эффективное поглощение его жировыми тканями при поступлении в организм. Концентрация изотопов радона в крови после достижения стационарного состояния (практически через 1 ч после начала ингаляции для ²²²Rn и около 5 мин для ²²⁰Rn) определяется их содержанием в воздухе и не зависит от времени экспозиции, составляя для ²²²Rn примерно 30—45% концентрации во вдыхаемом воздухе. При ингаляции ²²⁰Rn это значение равно 4% для человека и 30 % для крысы.

При ингаляции радон распределяется сравнительно равномерно во всем теле, за исключением жира, надпочечников и костей. Доза за счет радона составляет 1% дозы, создаваемой дочерними продуктами распада радона. При питье воды преимущественное накопление радона происходит в ЖКТ, жировой ткани и мозге. В первые 10—15 мин после введения наблюдается резкое увеличение содержания радиоактивности во всех органах и тканях, при этом основная часть ее быстро выделяется из организма с выдыхаемым воздухом. Через 2—3 ч в большинстве органов и тканей остаются лишь следы радона и продуктов его распада. Радон может проникать в организм и через неповрежденную кожу. При приеме обычной радоновой ванны продолжительностью 20 мин в организм через кожу проникает и накапливается (в основном свыше 90% в жировых тканях) около 0,5% радона содержащегося в ванне; на коже в отсутствие активного перемешивания воды относительно тела оседает около 2% содержащихся в ванне продуктов распада.

Выведение радона из организма независимо от способа введения осуществляется главным образом через легкие (90% общего количества при ингаляции, 60% — после купания), а также через кожу (около 40 % после купания) и отчасти с мочой (0,1 — 0,25%). Около 90% радона выделяется из организма человека за 1 ч, полностью — за 6—7 ч. Т₆ ²²⁰Rn из крови составляет 4,5 мин, поэтому почти весь торон распадается прежде, чем вновь попадает в легкие. Концентрация ²²⁰Rn в воздухе легких из-за небольшого Т₆ никогда не достигает его концентрации в атмосфере.

Короткоживущие продукты распада изотопов радона, попадая в ЖКТ (с водой, пищей, в процессе самоочищения легких и т. д.), практически не достигают его стенок и распадаются в его содержимом и слизистом отделяемом, не поступая в кровь. При поступлении в ЖКТ долгоживущих продуктов распада резорбция их в кровь зависит от химических свойств вещества, физиологического состояния пищеварительного тракта, состава пищевого рациона и т. д. Резорбция ²¹⁰Po из ЖКТ принята равной 6, ²¹⁰Pb — 8, ²¹⁰Bi — 1 %. Коэффициенты всасывания радиоактивных изотопов с неповрежденной кожи малы по сравнению с соответствующими значениями для ЖКТ и легких. Проницаемость хлорида ²¹⁰Po через кожу человека составляет около 2 % в сутки, нитрата ²¹⁰Po - 0,16 % за 8 ч.

Из короткоживущих продуктов распада изотопов радона достигнуть других органов могут только ThB (²¹²Pb) и ThC (²¹²Bi). Распределяются эти изотопы, попавшие в кровяное русло при ингаляции, неравномерно, их содержание в различных органах 5-часовой ингаляции различается до 30 раз. С прекращением ингаляции наблюдается снижение содержания ThB и ThC в легких и селезенке, тогда как в других органах и тканях происходит дальнейшее их накопление, связанное с их перераспределением в организме.

Распределение долгоживущих продуктов распада радона, как и других радионуклидов, определяется их химическими и физико-химическими свойствами. ^{212}Pb накапливается в значительных количествах в костях, зубах и ногтях человека; ^{210}Bi в основном концентрируется в печени, почках и легких. ^{210}Po обнаруживается практически во всех органах и тканях, но значительные его количества определены в печени, мышцах, крови и почках. Выведение его осуществляется преимущественно через ЖКТ и почки, причем 0,9 ^{210}Po экскретируется с калом и только 0,1 с мочой; T_b соответственно равны 37 и 35,7 сут. Средний $T_{эфф}$ ^{210}Po из всего организма составляет 37 сут.

Среди радиоактивных ядов радон – один из самых опасных. Уже через час после введения в кровь кролику сравнительно небольшой дозы радона, 10 микроюри, количество лейкоцитов в крови резко сокращается. Затем поражаются лимфатические узлы, селезенка, костный мозг. 26-суточное вдыхание радона в концентрации 37 Бк/л вызывает гибель мышей через 22—30 сут. На вскрытии: истощение, атрофия внутренних органов, лимфатических узлов; дегенерация почек и печени. Однократная ингаляция радона в концентрации 133 МБк/л в течение 5 мин вызывает 100 % гибель мышей через 40 сут. У животных развиваются токсическая пневмония, лейкоцитоз; перед гибелью — лимфопения. При 4-часовой ингаляции радона в концентрации 2,96 МБк/л у крыс отмечены отек легких, очаговая эмфизема, поражение бронхов; в отдаленные сроки — развитие новообразований. После вдыхания радона из 58 мышей, погибших за 2 года, у 18 обнаружены рак и аденома легких, аденома щитовидной железы, генерализованный лимфаденоз.

Попадая в организм человека, радон способствует процессам, приводящим к раку лёгких. Распад ядер радона и его дочерних изотопов в легочной ткани вызывает микроожог, поскольку вся энергия альфа-частиц поглощается практически в точке распада. Особенно опасно (повышает риск заболевания) сочетание воздействия радона и курения. Радионуклиды радона обуславливают более половины всей дозы радиации, которую в среднем получает организм человека от природных и техногенных радионуклидов окружающей среды.

Исторически впервые рак легких был обнаружен в конце XIX века у шахтеров рудников Шнееберга и несколько позднее — Яхимова (Иоахимсталя), находившихся соответственно на территории современных Германии и Чехии. Более чем в 50 % случаев (до 60—80%) причиной их смерти был рак легких, преимущественно бронхогенного типа. Наблюдавшаяся смертность в 30—50 раз превышала ожидаемую. Характерно, что возраст горняков на момент смерти от рака легких в большинстве случаев не превышал 50—55 лет, а заметная доля их умирала даже моложе 40 лет. Латентный период — время от начала работы в руднике до смерти от рака легких — составлял в Шнееберге 15—18 лет, в Яхимове—13—25 лет. Концентрация радона в рудниках колеблется в пределах 10—700 кБк/м³.

Широкую известность получили данные 1964 г. по «радоновому» раку легких у горняков флюоритовых рудников Ньюфаундленда, где из 750 горняков 30 человек умерло от рака легких, т. е. в 40 раз выше ожидаемого количества, причем средний возраст умерших составил 48 лет при среднем возрасте на момент смерти по этой причине мужского населения 64 года. К 1977 число умерших от рака легких горняков этой группы достигло 78 человек, минимальный латентный период при этом составлял 12 лет, средний — 23 года. На ряде урановых рудников провинции Онтарио (Канада) в группе 8,5 тыс. горняков за период 1955—1972 отмечены 42 случая смерти от рака легких, в группе 15 тыс. горняков — 81 случай, что оказалось соответственно в 3 и 2 раза выше ожидаемого количества, причем выявленные случаи заведомо составляют лишь некоторую часть от их полного числа за указанный период.

По данным различных эпидемиологических исследований, относительный риск рака легких у шахтеров колеблется от 4 до 21. Превышение частоты рака легких у шахтеров связано главным образом с кумулятивной дозой. Показано усиливающее действие курения в возникновении рака легких. Установлено, что латентный период рака легких у курящих шахтеров на 3—12 лет короче, чем у некурящих. Экспозиция радона в жилых помещениях ответственна за 1-10 % рака легких в генеральной популяции.

Базальные клетки бронхиального эпителия являются клетками-мишенями, повреждение которых приводит к развитию бронхиального рака. В связи с этим проводятся оценки доз, которые получают именно эти клетки при ингаляции коротко-живущих продуктов распада радона и других α -излучающих радионуклидов (^{234}U , ^{238}U , ^{239}Pu и ^{241}Am). Доза в трахеобронхиальной области существенно зависит от возраста, понижаясь с его увеличением. Максимальная доза приходится на возраст 6 лет. Относительный риск возникновения рака легкого от облучения продуктами распада радона у детей в возрасте до 10 лет выше, чем у взрослых.

Исследования, выполненные в разных странах, показывают, что медианное значение эквивалентной равновесной концентрации дочерних продуктов радона в воздухе жилых помещений составляет 8—25 Бк/м³. Это означает, что эквивалентная доза в бронхиальном эпителии приблизительно в 10 раз выше доз от всех природных источников радиации в других органах и тканях человека. Вклад облучения легких в эффективную эквивалентную дозу от всех источников составляет 40—50 %. Удвоение частоты раков легких по сравнению с необлученным населением следует ожидать у людей, облучающихся в течение жизни

дочерними продуктами радона при их концентрации в воздухе жилых помещений, равной 300—500 Бк/м³. Предполагают, что 20% раков бронхов обусловлены воздействием радона и продуктами его распада.

Для работников категории А значения ПДП и ДКА ²¹⁹Am, ²²⁰Th и ²²²Rn (без продуктов их распада) равны 146 МБк/год и 55,5 Бк/л соответственно; значения ПДП и ДКА для короткоживущих продуктов распада этих радионуклидов при любом сдвиге равновесия определяют следующим образом:

ПДП
 $0,1Q_{RaA} + 0,5Q_{RaB} + 0,4Q_{RaC} = 2,78 \text{ МБк/год}; 0,9Q_{ThB} + 0,1Q_{ThC} = 0,22 \text{ МБк/год};$
 $0,94Q_{AcB} + 0,06Q_{AcC} = 4,88 \text{ МБк/год}.$

ДКА
 $0,1 C_{RaA} + 0,5C_{RaB} + 0,4C_{RaC} = 1,11 \text{ Бк/л}; 0,9C_{ThB} + 0,1C_{ThC} = 0,0877 \text{ Бк/л}, 0,94C_{AcB} + 0,06C_{AcC} = 1,77 \text{ Бл/л},$ где Q и C соответственно поступление (Бк/год) и усреднённая за год концентрация (Бк/л).

Табл. 9. Нормативы МАГАТЭ для радона и торона.

Радионуклид	ПГП, Бк	ПКВ *, Бк/м³	ПГЭ, Бк·ч/м³
²²² Rn ²²⁰ Th + ²¹⁶ Po	$3,6 \cdot 10^8$ $6 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^6$ $2,5 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^8$ $5 \cdot 10^8$

* Среднюю скорость дыхания принимают равной 1,2 м³/ч в течение рабочего периода (2000 ч в год).

Указанные выше значения ПДП и ДКА в единицах «скрытой энергии» (энергии, выделяющейся при полном распаде коротко живущих дочерних продуктов ²²²Rn до ²¹⁰Pb, ²²⁰Th до ²⁰⁸Pb, ²¹⁹Ac до ²⁰⁷Pb) соответствуют 9,6 - 10¹⁰ МэВ/год и 3,8·10⁴ МэВ/л. Для категории Б правые части приведенных выше

соотношений и значения «скрытой энергии» должны быть уменьшены для ПГП в 10 раз, для ДКБ — в 30 раз. Годовой предел эффективной эквивалентной дозы для работающих составляет 0,05 Зв. Это значение рекомендовано на основе концепции риска с учетом линейной зависимости доза—эффект. Исходя из этого, индивидуальная годовая экспозиция по дочерним продуктам ²²²Rn должна быть ограничена таким же уровнем риска, как и риск, соответствующий пределу эффективной дозы 0,05 Зв при использовании пересчетного коэффициента риска также от требуемой быстроты, чувствительности и точности.

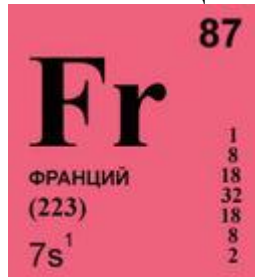
Применение фильтрующих респираторов эффективно защищает дыхательные пути от проникновения в организм дочерних продуктов распада радона. Защита в среднем составляет 84%. Правильное использование эффективного фильтра (обладающего низким сопротивлением) может обеспечить коэффициент защиты 10—20. В этих условиях облучение дочерними продуктами радона составит 10 % рассчитанного без использования защиты в виде респиратора.

Определенные типы противогазных коробок, содержащих около 900 см³ сухого активированного угля, удаляют 96—99 % поступающего радона в течение 1 ч. Защита от радона, обеспечиваемая активируемым углем, увеличивается с понижением температуры и снижается с возрастанием скорости потока воздуха, влажности и содержания воды в угле. Уголь может быть регенерирован пропусканием через него сухого воздуха.

При работе с радоном необходимо использовать герметичные боксы и соблюдать меры радиационной безопасности.

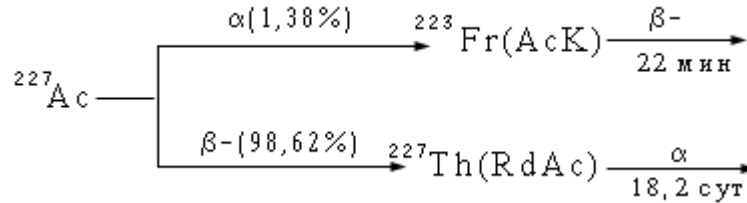
Неотложная помощь требует срочно вывести пострадавшего из загрязненной атмосферы. Свежий воздух, вдыхание карбогена. Промывание полости рта и носоглотки 2% раствором NaHCO₃.

3. ФРАНЦИЙ



Франций (лат. Francium), Fr, химический элемент I группы периодической системы Менделеева, атомный номер 87, атомная масса 223,0197, наиболее тяжелый элемент группы щелочных металлов

Назван по имени Франции, родины М. Перей, открывшей (по радиоактивности) элемент (открытие – 1939; присвоение названия - 1964) среди продуктов распада ряда ^{235}U . М. Перей удалось доказать, что ядра ^{227}Ac в 12 случаях из 1000 испускают α -частицы и при этом переходят в ядра элемента №87 с массовым числом 223, который и выделила Перей (AcK). Франций образуется при α -распаде ^{227}Ac по схеме



Один из редчайших и наименее устойчивых из всех радиоактивных элементов, встречающихся в природе.

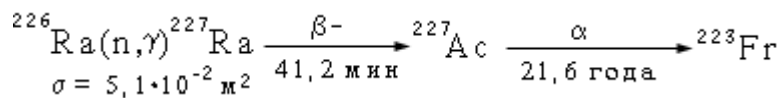
3.1 Изотопы франция

Известно более 25 изотопов франция с массовыми числами от 203 до 229; все они очень неустойчивы (периоды полураспада от 22 мин до $5 \cdot 10^{-3}$ с). Из них ^{223}Fr и ^{224}Fr встречаются в природе, являясь членами естественных радиоактивных семейств ^{235}U и ^{232}Th . Наиболее долгоживущий β -радиоактивный ^{223}Fr ($T_{1/2} = 21,8$ мин, испускает β -лучи, $E_{\text{макс}} = 1,2$ МэВ и α -частицы с пробегом в воздухе 3,5 см) – член одной из побочных ветвей радиоактивного ряда урана-235 и может быть выделен из природных урановых минералов. Другой важный изотоп франция ^{222}Fr (α , ЭЗ)* и имеет период полураспада 19,3 мин. ^{212}Fr может быть получен в результате реакций глубокого расщепления урана и тория протонами высоких энергий.

$^{227}\text{Ac} \rightarrow ^{223}\text{Fr}$ 1,4 процента, сопровождается α -излучением

$^{227}\text{Ac} \rightarrow ^{227}\text{Th}$ 98,6 процентов, сопровождается β -излучением

Наиболее важным источником ^{223}Fr являются препараты актиния, получающиеся при нейтронном облучении радия по схеме



Периодическая система элементов																	
Н																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Его старое название— «актиний К» (AcK). Как член радиоактивного ряда ^{235}U , ^{223}Fr в ничтожных количествах присутствует в природе, причём 1 атом Fr приходится на $3 \cdot 10^{18}$ атомов природного урана. В равновесии с 1 кюри ^{227}Ac находится $2,5 \cdot 10^{-8}$ г ^{223}Fr . Согласно расчёту, в поверхностном слое Земли толщиной 1,6 км содержится около 24,5 г Fr. По оценкам, его равновесное содержание в земной коре равно 340 г. Кроме того, в одной из побочных ветвей радиоактивного ряда тория содержится франций-224 с периодом полураспада 3,0 минуты. Его равновесное содержание в земной коре составляет лишь 0,5 г. Микроскопические количества ^{223}Fr и ^{224}Fr могут быть химически выделены из минералов урана и тория. Другие изотопы франция получают искусственным путём с помощью ядерных реакций. Изотопы Франция образуются при реакциях глубокого отщепления на тории, а также в реакциях многозарядных ионов, ускоренных до высоких энергий, с различными элементами, например $^{197}\text{Au}(^{16}\text{O}, \text{xn})^{213}\text{Fr}$, $^{203}\text{Tl}(^{12}\text{C}, \text{xn})^{215}\text{Fr}$, $^{208}\text{Pb}(^{11}\text{B}, \text{xn})^{219}\text{Fr}$. ^{221}Fr является продуктом распада ряда нептуния.

3.2 Физические и химические свойства

Нейтральный атом франция в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $[\text{Rn}]7s^1$. В соответствии с этим единственной степенью окисления франция является +1.

Свойства франция изучены недостаточно из-за невозможности выделения весовых количеств. Химически самый активный из всех щелочных металлов - похож по свойствам на цезий. Всегда сокристаллизуется с его соединениями. Плотность Fr может быть 2,5 г/см³, температура плавления 8—11 С (экстраполяция по щелочным металлам), кипения 640—660 С

Все химические свойства франция изучены радиохимическими методами с использованием цезия в качестве специфического носителя. Массы франция в этих опытах не превышают 10⁻¹⁵ г (массовая активность ²²³Fr составляет 1,7·10¹⁵ Бк/мг). В соответствии с положением в периодической системе франций должен иметь более отрицательный стандартный потенциал E⁰_{Me/Me+}, чем цезий. Поэтому он может быть выделен только на ртутном катоде. Однако амальгама франция очень неустойчива и разлагается через несколько минут после выключения тока.

Конфигурация внешней электронной оболочки атома франция. 7s¹, атомный радиус 2,77 Å, атомный объём 80,5-98 см³/г-атом, радиус иона Fr⁺ 1,81 Å. Плотность 2,48 г/см³, t_{пл}-8-11°, t_{кип}=6490-679°С, потенциал ионизации Fr⁰→Fr⁺→Fr²⁺ 3,98 и 21 эВ, соответственно. Во всех соединениях франций проявляет степень окисления +1. Оптический спектр Fr⁺ состоит из широкого дублета в красной и тесного дублета в фиолетовой области спектра. Энтальпия образования газообразного иона Франция 106,8 ккал/моль. В растворах франций ведёт себя как типичный щелочной металл, по свойствам он больше всего напоминает цезий. Почти все соли франция хорошо растворимы в воде; при кристаллизации франций изоморфно осаждается с гетерофосфорновольфрамовой и гетерофосфорномолибденовой кислотами из сильно кислых растворов HCl и HNO₃, с перхлоратом, пикратом, тартратом, гексахлорплатинатом и др. солями цезия, а также кобальтонитритом натрия и цезия из углекислого раствора.

Табл. 10. Некоторые изотопы франция

Радио- нуклид	T _{1/2}	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характери- стическое, γ- и анни- гиляционное излучение	β-излучение, конверсион- ные элект- роны и электроны Оже	
²¹⁹ Fr	21 мс	α	3,49·10 ⁻³	3,50·10 ⁻⁴	²¹⁵ At радиоакт.
²²⁰ Fr	27,4 с	α	1,22·10 ⁻²	2,72·10 ⁻²	²¹⁶ At радиоакт.
²²¹ Fr	4,8 мин	α	3,10·10 ⁻²	9,81·10 ⁻³	²¹⁷ At радиоакт.
²²² Fr	14,4 мин	β ⁻	—	7,31·10 ⁻¹	²²² Ra радиоакт.
²²³ Fr	21,8 мин	β ⁻	5,88·10 ⁻²	3,91·10 ⁻¹	²²³ Ra радиоакт.

Франций / Francium (Fr)	
Атомный номер	87
Внешний вид	радиоактивный щелочной металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	223,0197 а.е.м. (г/моль)
Электронная конфигурация	[Rn] 7s ¹
Химические свойства	
Радиус иона	(+1e) 180 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	0,7
Электродный потенциал	Fr←Fr ⁺ -2,92 В
Степени окисления	+1
Термодинамические свойства	
Температура плавления	300 К
Теплота плавления	15 кДж/моль
Температура кипения	950 К
Кристаллическая решётка	
Структура решётки	Кубическая

Являясь самым активным щелочным металлом, франций проявляет пониженную способность к комплексообразованию и гидролизу. Большинство солей франция хорошо растворимы в воде. К трудно растворимым соединениям франция относятся перхлорат, пикраткобальтинитрит, хлороплатинат и некоторые другие соли, которые изоморфно соосаждаются с аналогичными солями цезия. Из сильно кислых растворов франций количественно выделяется с гетерополикислотами состава $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ и $H_7[P(W_2O_6)] \cdot nH_2O$.

Среди галогенидов франция наиболее изучен хлорид. Важным свойством хлорида франция является его летучесть; температура начала возгонки $FrCl$ составляет в воздухе $225^\circ C$, в вакууме $110^\circ C$. Поведение хлоридов Франция и цезия при различных температурах позволило создать методы разделения этих элементов в виде летучих хлоридов.

Франций получают в микроколичествах, выделяя его из смеси) продуктов распада ряда актиноурана, облученных препаратов радия, из смеси продуктов глубокого расщепления тория или других тяжелых элементов. Достаточно сложной проблемой является также отделение франция от его специфического носителя цезия.

Независимо от пути получения франция первой стадией его выделения чаще всего является соосаждение с гетерополикислотами. Дальнейшая очистка производится методами ионного обмена и распределительной хроматографии. Метод ионного обмена с применением катионитов КУ-1 и Дауэкс-50 с успехом используется как для выделения франция из продуктов распада ряда актиноурана (рис. 30), так и для отделения франция от цезия (рис. 31). В качестве элюентов используются растворы HCl различной концентрации. Отделение этим методом Франция от тяжелых щелочных металлов основано на увеличении коэффициента распределения с уменьшением радиуса гидратированного иона в ряду $Rb < Cs < Fr$.

В последнее время выделение франция осуществляется методом экстракционной хроматографии, основанным на экстракции тетрафенилбората франция нитробензолом, нанесенным на силикагель. Франций и цезий элюируются из колонки растворами соляной или азотной кислот различной концентрации.

Отделение франция от других природных радиоактивных элементов (Ac , Th и др.) можно провести экстракционными или хроматографическими методами. Отделение Франция от актиния достигается осаждением последнего аммиаком, сульфидом аммония, карбонатом натрия или фтористоводородной кислотой, с использованием лантана, как носителя. Франций при этом остаётся в растворе, из которого он концентрируется (после добавления в качестве носителя цезия).

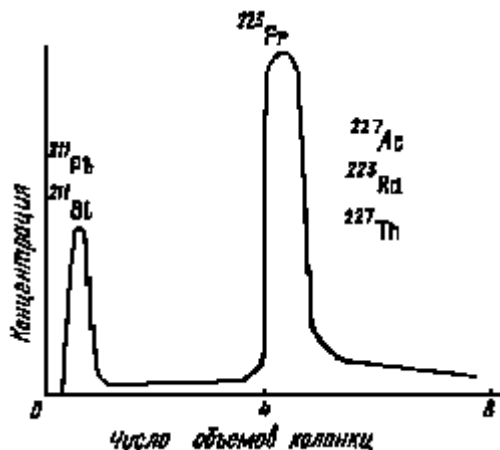


Рис. 1. Хроматограмма разделения ^{223}Fr от ^{227}Ac и продуктов его распада на катионите Дауэкс-50х4, элюент HCl (1 моль/л)

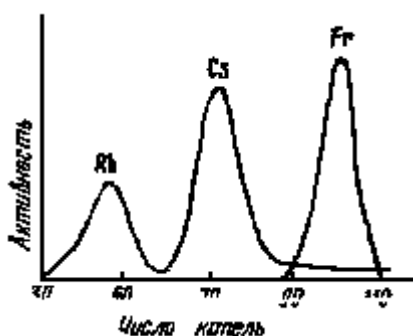


Рис. 2. Хроматограмма разделения рубидия, цезия и франция на катионите КУ-1: элюент HCl (5,5 моль/л)

Для получения препаратов франция без носителя охлаждённый исходный раствор насыщается HCl , осадок удаляется. К раствору добавляется 3-4 капли 0,4 М кремнефосфорновольфрамовой кислоты, осадок промывается холодной концентрированной HCl и растворяется в воде. Раствор помещается в ионообменную колонку с смолой Дауэкс-50. Колонка промывается холодной водой, после чего франций вымывается концентрированной HCl . Разделение занимает меньше 0,5 часа и франций получается 95%-ной чистоты. Франций может быть выделен также электрофорезом на бумаге при потенциале 80 в/см или методом хроматографии на бумаге. В последнем случае полоска с нанесённым на неё препаратом актиния выдерживается в течение 15 мин в атмосфере водяного пара. Последующее хроматографирование в 10%-ном растворе карбоната аммония приводит к перемещению франция с фронтом растворителя. Удаление франция с хроматографической бумаги производится путём обработки её дистиллированной водой.

Количественное определение франция осуществляют измерением его радиоактивности. ^{212}Fr определяют сцинтилляционным методом по α -активности. ^{223}Fr преимущественно регистрируют по β^- -излучению ($E_\beta = 1,15 \text{ МэВ}$).

Франций нашел практическое применение в биологии при изучении распределения щелочных металлов в организме животных. Было показано, что он фиксируется в злокачественных опухолях в начальный период заболевания. Это наряду с крайне малым временем жизни изотопов франция делает его перспективным для ранней диагностики раковых заболеваний. ^{223}Fr , как дочерний продукт распада ^{227}Ac , применяется для количественного определения актиния в природных объектах (по β -излучению дочернего ^{223}Fr), а также для исследования миграции ионов тяжёлых щелочных металлов в биологических объектах. FrCl используется для обнаружения раковых опухолей.

3.3 Биологическое действие

МАГАТЭ для изотопов франция в условиях 40-часовой рабочей недели ($f_1=1$) рекомендует следующие нормативы, представленные в **Табл. 11**.

Табл. 11. Гигиенические нормативы по работе с францием

Ра- дио- нук- лид	Состояние радионук- лида в соединении	Критический орган	ДСА, Бк	ПДК Бк/год	ДҚА, Бк/л
^{222}Fr			$2 \cdot 10^7$		$7 \cdot 10^3$
^{223}Fr			$2 \cdot 10^7$		$1 \cdot 10^4$

В организме определение содержания изотопов франция проводят по γ -излучению от тела и β^- , γ -излучению от биосубстратов (моча, кровь, кал). При работе с радиоактивным францием необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ. Неотложная помощь включает дезактивацию рук и лица водой с мылом, моющими порошками «Эра», «Астра». Внутрь в качестве сорбентов — бентонит 20,0:200,0; ферроцин 1,0:100,0 с последующим вызыванием рвоты (апоморфин 1% — 0,5 мл подкожно) или обильное промывание желудка. Мочегонные (фонурит 0,25 г, гипотиазид 0,2 г). Слабительные, очистительные клизмы.

Лекция 11. ХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: актиний и радий

АКТИНИЙ

1.1 Изотопы актиния

1.2 Физико-химические свойства

1.3 Физиологические характеристики

РАДИЙ

2.1 Изотопы радия

2.2 Радий в окружающей среде

2.3 Физические и химические свойства

2.4 Выделение и производство радия

2.5 Качественный и количественный анализы

2.6 Применение

2.7 Поступление, распределение и выведение из организма

2.8 Токсическое действие

2.9 Санитарно-гигиенические аспекты

1. АКТИНИЙ

89

Ас

АКТИНИЙ

(227)

6d¹7s²

2

9

18

32

18

8

2

Активный (от греч. aktis, род. падеж aklinos - луч, сверкание, сияние; лат. Actinium), Ac, - 98-ой радиоактивный элемент главной подгруппы III группы периодической системы элементов. Является "родоначальником" семейства актиноидов. Ближайшим химическим аналогом его является лантан.

Открыт в 1899 французским ученым А. Дебьерном в отходах переработки урановой руды и, независимо от него, в 1908 – Ф.Гизелем. И Дебьерн и Гизель открыли элемент №89 не по его собственному излучению, а по излучению дочерних продуктов: по сути дела, они наблюдали излучение изотопа уже известного тория.

Содержание в земной коре около 6·10⁻¹⁰% по массе. Постоянное присутствие ²²⁷Ac и менее устойчивого актиния ²²⁸Ac в земной коре связано с их вхождением в состав радиоактивных рядов ²³⁵U и ²³²Th. Скорость образования этих радионуклидов равна скорости их радиоактивного распада, поэтому в земной коре содержатся постоянные количества этих атомов.

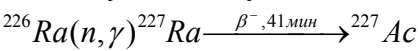
Количество получающегося актиния настолько мало, что этот элемент определенно входит в десятку редчайших элементов Земли. Во всех земных минералах содержится лишь 2600 т актиния, а радия – 40 -50 млн т.

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

1.1 Изотопы актиния

Известно 19 изотопов актиния, три из них встречаются в природе. Наиболее долгоживущий изотоп - β-радиоактивен (99%β и 1,2%α) ²²⁷Ac (T = 21,773 года, ряд ²³⁵U). Изотопы актиния ²²⁷Ac и ²²⁸Ac (называемый также **мезоторий II**, Ms Th II, T=6,13 часа, массовая активность 7,95·10¹⁰ Бк/мкг, ряд ²³²Th), ²²⁵Ac с периодом полураспада около 10 суток. входят в состав природных радиоактивных рядов. Средняя энергия α-излучения ²²³Ac, ²²⁴Ac, ²²⁵Ac, ²²⁶Ac, ²²⁷Ac равна соответственно 6,55; 6,2·10⁻¹; 5,86; 3,3·10⁻⁴; 6,91·10⁻² МэВ/(Бк·с).

Содержание актиния в земной коре очень мало (6·10⁻¹⁰%), выделять его из природных руд сложно, поэтому миллиграммовые количества ²²⁷Ac получают искусственно, облучая радий нейтронами:



Большинство изотопов актиния получено при бомбардировке тория различными частицами.

Активный(As)	
Атомный номер	89
Внешний вид	тяжёлый, серебристо-белый, радиоактивный металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	227.0278 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	188 пм
Энергия ионизации (первый электрон)	665.5(6.90) кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Rn] 6d ¹ 7s ²
Химические свойства	
Радиус иона	(+3e) 118 пм
Электроотрицательность (по	1.1

Полингу)	
<u>Электродный потенциал</u>	As←As ³⁺ -2.13В As←As ²⁺ -0.7В
<u>Степени окисления</u>	3
Термодинамические свойства	
<u>Температура плавления</u>	1320 К
<u>Теплота плавления</u>	(10.5) кДж/моль
<u>Температура кипения</u>	3470 К
<u>Теплота испарения</u>	(292.9) кДж/моль
<u>Молярный объём</u>	22.54 см ³ /моль
Кристаллическая решётка	
<u>Структура решётки</u>	кубическая гранцентрированная
<u>Период решётки</u>	5.310 Å

Табл.1. Изотопы актиния

Радионуклид	T _{1/2}	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое γ- и аннигиляционное излучение	β-излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
²²³ Ac	2,2 мин	α	6,26·10 ⁻³	1,48·10 ⁻²	²¹⁹ Fr радиоакт.
²²⁴ Ac	2,9 ч	3Э; α	1,98·10 ⁻¹	3,90·10 ⁻²	²²⁰ Fr радиоакт. (0,1) ²²⁴ Ra радиоакт. (0,9)
²²⁵ Ac	10 сут	α	1,79·10 ⁻²	2,17·10 ⁻²	²²¹ Fr радиоакт.
²²⁶ Ac	29 ч	3Э; β ⁻ ; α	1,30·10 ⁻¹	2,87·10 ⁻¹	²²² Fr радиоакт. (6·10 ⁻³) ²²⁶ Th радиоакт. (0,828) ²²⁶ Ra радиоакт. (0,172)
²²⁷ Ac	27,773 года	β ⁻ ; α	2,31·10 ⁻⁴	1,56·10 ⁻²	²²⁷ Th радиоакт. (0,986) ²²³ Fr радиоакт. (1,38·10 ⁻²)
²²⁸ Ac	6,13 ч	β ⁻	9,30·10 ⁻¹	4,60·10 ⁻¹	²²⁸ Th радиоакт.

1.2 Физико-химические свойства

Конфигурация внешних электронных оболочек 6d7s²; энергии последовательной ионизации соответственно равны 6,9; 12,06; 20 эВ. Металлический радиус 0,203 нм, радиус иона As³⁺ 0,111 нм. Значение электроотрицательности 1,00.

В виде металла актиний может быть получен восстановлением его галогенидов щелочными металлами или оксида металлическим торием при высоких температурах. Многие химические соединения актиния получены в весовых количествах. В чистом виде выделены оксид и гидроксид актиния, галогениды и оксигалогениды, а также соли других кислот.

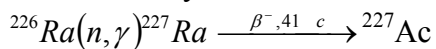
Свободный As - серебристо-белый металл с гранцентрированной кубической решеткой, $t_{пл}$ ок. 1050°C, $t_{кип}$ ок. 3300°C. При обычных условиях он испускает слабое голубоватое свечение, заметное в темноте. Металлический актиний получают двумя способами: восстанавливая AsCl₃ парами калия при 350°C и из трифторида, действуя на него парообразным литием. В последнем случае нужна более высокая температура – за 1000°C, но образцы оказываются более чистыми.

Очень реакционноспособен; легко окисляется на воздухе и растворяется в соляной и азотной кислотах. На воздухе быстро покрывается белой оксидной пленкой As₂O₃, которая препятствует разрушению металла. Гидроксид актиния As(OH)₃ является основанием и приближается по свойствам к щелочноземельным гидроксидам. В соединениях проявляет степень окисления +3 и существует в виде иона As³⁺. В химическом отношении является высшим гомологом лантана, сходство с которым очень велико. Во влажном воздухе актиний легко окисляется с образованием белой окисной пленки, предотвращающей дальнейшее окисление.

Гидроксид актиния $\text{Ac}(\text{OH})_3$ является основанием и приближается по свойствам к щелочноземельным гидроксидам. Гидроксид, фторид, оксалат, фосфат и фторосиликат трудно растворимы в воде. В качестве специфического носителя актиния могут быть использованы $\text{La}(\text{III})$ и $\text{Ce}(\text{III})$. Радиус иона Ac^{3+} больше радиуса La^{3+} , что обуславливает более сильно выраженные основные свойства актиния. Этим объясняется меньшая склонность актиния к гидролизу и комплексообразованию.

Встречается в природе в рудах урана и тория. В тонне урана содержится всего лишь шесть сотых долей грамма актиния. Это наиболее богатый источник актиния. Таким образом, чтобы добыть 1 г актиния, необходимо переработать 16000 т урана, т. е. 1000 вагонов.

Актиний получают в небольших количествах в атомных реакторах при облучения радия нейтронами.



Это позволяет изучить некоторые химические свойства актиния.

Методы получения актиния (см. табл. 5) обуславливают необходимость отделять его от урана и продуктов распада последнего или в случае искусственного получения — от радия. Не менее трудной задачей является отделение актиния от сопутствующих и используемых в качестве носителей редкоземельных элементов. При выделении из урановых руд актиний попадает во фракцию редкоземельных элементов. Отделение от них актиния осуществляется методами экстракции или хроматографии после предварительного концентрирования актиния в этой фракции путем дробной кристаллизации двойных нитратов состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Me}(\text{Ac})(\text{NO}_3)_5]$ (где Me-редкоземельный элемент) или дробного осаждения гидроксидов, оксалатов или фосфатов этих элементов.

Выделение актиния из облученного радия осуществляется путем осаждения последнего в виде RaBr_2 из концентрированных растворов HBr с последующим использованием методов хроматографии и экстракции. Хроматографическое отделение актиния от редкоземельных элементов основано на различии их ионных радиусов. При использовании для этой цели комплексообразовательной ионообменной хроматографии в качестве элюентов применяются растворы солей органических кислот (цитраты, лактаты и др.). Актиний в этом случае вымывается последним. При хроматографическом отделении актиния от Me^{4+} и Me^{2+} с помощью катионита в качестве элюента используются растворы азотной кислоты различной концентрации (радий вымывается раствором HNO_3 концентрацией 4 моль/л, а Ac — 8 моль/л).

Экстракционные методы отделения актиния от редкоземельных элементов основаны на различии коэффициентов экстракции этих элементов ТБФ при различном составе водной фазы. Оптимальным условием экстракции редкоземельных элементов является концентрация HNO_3 в водной фазе 15 моль/л; актиний экстрагируется из растворов низкой кислотности в присутствии значительных количеств высаливателей (нитраты аммония, алюминия и др.). Кроме ТБФ для отделения актиния от радия и продуктов его распада используется также ТТА.

^{227}Ac обладает β -излучением очень малой энергии и поэтому он не может быть определен непосредственной регистрацией активности. Основным методом его определения является измерение радиоактивности продуктов распада ^{227}Ac , находящихся с ним в радиоактивном равновесии. В соответствии со схемой радиоактивного распада ^{227}Ac такими продуктами являются ^{223}Fr и ^{219}Rn . При работе с чистыми препаратами актиния для его определения по ^{219}Rn необходимо выдерживать препарат в течение 3—4 месяцев для установления радиоактивного равновесия между ^{227}Ac и ^{227}Th .

^{228}Ac , используемый в качестве радиоактивного индикатора, обладает жестким β -излучением и определяется радиометрически путем непосредственного измерения интенсивности его излучения.

Смесь ^{237}Ac с бериллием используется для изготовления ампульных источников нейтронов.

Изучение этого элемента еще принесет науке немало нового. Физики, например, до сих пор не могут объяснить, почему самый известный и самый изученный изотоп элемента №89 — актиний-227 имеет непостоянный период полураспада. Полученный из радия искусственным путем или образующийся при альфа-распаде чистого протактиния-231, он имеет период полураспада 21,8 года, а выделенный из актинийсодержащих минералов — намного меньше. Химики продолжают спорить о возможности существования соединений одновалентного актиния. Вроде бы, по существующим представлениям об электронной конфигурации его атома, должны быть такие соединения, а получить их никак не удастся!

Актиний и его соединения токсичны, ПДК в воздухе ^{227}Ac $1,3 \cdot 10^{-6}$ Бк

1.3 Физиологические характеристики

Для актиния характерным является гидролиз при физиологических уровнях pH. Полимеризация и образование комплексов имеют важное значение в поведении этого элемента в организме.

Для всех соединений актиния коэффициент резорбции из ЖКТ человека равен 10^{-3} . Актиний, введенный внутривенно, концентрируется в печени, скелете и в некоторой степени в почках. Из всего поступившего в организм актиния фракции 0,45 и 0,45 перемещаются в минеральную кость и печень соответственно, фракция, поступившая в гонады, составляет $3,5 \cdot 10^{-4}$ для яичек и $1,1 \cdot 10^{-4}$ для яичников. Эти

значения соответствуют фракции 10^{-5} на 1 г ткани гонад. Остальная часть актиния непосредственно выводится из организма. Из минеральной кости А. выводится с $T_6 = 100$ годам, из печени — 40 годам, из гонад — в течение неопределенного времени. После введения ^{227}Ac в равновесии с продуктами распада в виде комплекса с сывороточными белками 40 % введенного количества экскретируется в течение 28 сут, остальная часть с T_6 , равным ~ 700 сут.

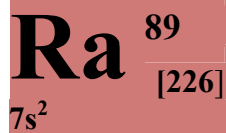
При проникновении свободных ионов актиния в организм они быстро гидролизуются, образуют полимерные формы, взаимодействуя с различными биологическими соединениями, включая белки, аминокислоты, фосфолипиды, гидроокиси, кислоты и др. за исключением комплекса с ДТПА распределение ^{227}Ac мало зависит от химической формы вводимого соединения. ДТПА с триэтилентриаминогексоацетатом (ТТНА) снижают содержание А. в организме на 60 %, но только в том случае, если течение начинается в течение 30 мин после воздействия.

Для ^{227}Ac группа радиационной опасности А, $M3A = 3,7 \cdot 10^3$ Бк, для ^{228}Ac группа радиационной опасности В, $M3A = 3,7 \cdot 10^4$ Бк.

Табл. 2. Гигиенические нормы актиния для категории А

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДСА, Бк	ПДП, Бк/год	ДАА, Бк/л
^{227}Ac	Р	Кость	$2,1 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
		Почки	$7,0 \cdot 10^1$	$1,2 \cdot 10^3$	—
		Легкие	$6,3 \cdot 10^1$	$1,1 \cdot 10^3$	—
^{228}Ac	Р	Печень	$4,4 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^2$	—
	НР	Легкие	$9,2 \cdot 10^1$	$7,4 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^{-4}$

2. РАДИЙ



Радий (лат. Radium), Ra, радиоактивный химический элемент II группы периодической системы (самый тяжёлый элемент главной подгруппы), атомный номер 88, атомная масса 226,0254, аналог бария; относится к щелочноземельным элементам.

Выделен в 1898 в виде солей П. и М. Кюри и Г.Бемоном из урановой смолки (минерал уранинит, месторождение Яхимов, Австрия, теперь Чехия). Эти исследователи

идентифицировали новый элемент в бариевой фракции, получаемой при переработке урановой смоляной руды. Методом дробной кристаллизации хлоридов радия и бария (более 10 000 ступеней), выделенных из 1 т остатков урановой смоляной руды, было получено 90 мг хлорида радия высокой чистоты. Это позволило определить атомную массу радия и изучить его спектр. Установленная аналогия спектров радия и бария, близость атомной массы элемента к значению, предсказанному Д. И. Менделеевым, а также сходство химических форм этих элементов определило положение радия в периодической системе. В ходе выделения радия за поведением нового элемента следили по его излучению, поэтому и назвали элемент от лат. radius — луч.

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
			* La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			** Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

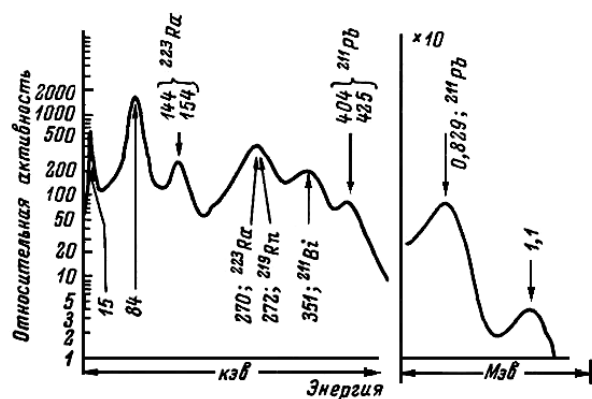


Рис. 1. γ -Спектр радия-223 и продуктов его распада (Масштаб правой ординаты увеличен в 10 раз).

2.1 Изотопы радия

Радий стабильных изотопов не имеет. Известно 25 изотопов радия с массовыми числами от 213 до 230. В природе как члены естественных радиоактивных рядов встречаются 4 изотопа: ^{226}Ra ($T=1617$ лет, ряд ^{238}U), ^{224}Ra (торий-икс, ThX, ^{224}Ra , $T = 3,66$ суток, ряд ^{232}Th), ^{226}Ra и ^{228}Ra (мезоторий-I, MsThI, ($T = 5,76$ лет), ^{223}Ra , аский-икс, AcX, $T=11,43$ сут, ряд ^{235}U). Непосредственный продукт распада радия – радиоактивный газ радон, конечные продукты распада – изотопы свинца и висмута. Радий вместе с продуктами своего распада излучает все три вида радиации – α -, β - и γ -лучи, ^{228}Ra – достаточно мощный природный β -излучатель. Гамма-спектры природных изотопов радия (в равновесии с продуктами распада) приведены на **Рис. 1 - 4**, α - спектр радия-226 – на **Рис.11**.

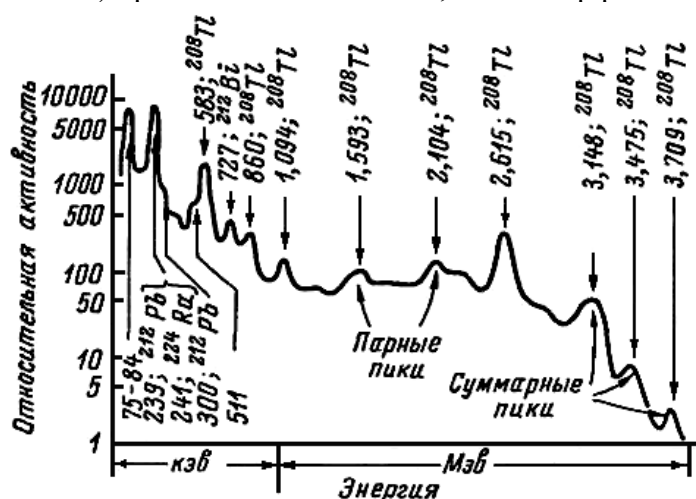


Рис. 2. γ -Спектр радия-224 и продуктов его распада (Составляющие для суммарных пиков ^{208}Tl : $3,148=2,615+0,583$; $3,475=2,615+0,860$; $3,709=2,615+1,094$)

Табл. 3. Некоторые изотопы радия

Радио- нуклид	T _{1/2}	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характери- стическое, γ- и анни- гиляционное излучение	β-излучение, конверсион- ные элект- роны и электроны Оже	
²²² Ra	38 с	α	9,15·10 ⁻³	8,48·10 ⁻⁴	²¹⁸ Rn радиоакт.,
²²³ Ra	11,434 сут	α	1,33·10 ⁻¹	7,46·10 ⁻²	²¹⁹ Rn радиоакт.,
²²⁴ Ra	3,66 сут	α	9,89·10 ⁻³	2,21·10 ⁻³	²²⁰ Rn радиоакт.,
²²⁵ Ra	14,8 сут	β ⁻	1,37·10 ⁻²	1,07·10 ⁻¹	²²⁵ Ac радиоакт.,
²²⁶ Ra	1600 лет	α	6,74·10 ⁻³	3,59·10 ⁻³	²²² Rn радиоакт.,
²²⁷ Ra	42,2 мин	β ⁻	1,66·10 ⁻¹	4,28·10 ⁻¹	²²⁷ Ac радиоакт.,
²²⁸ Ra	5,75 года	β ⁻	4,14·10 ⁻⁹	1,69·10 ⁻²	²²⁸ Ac радиоакт.,

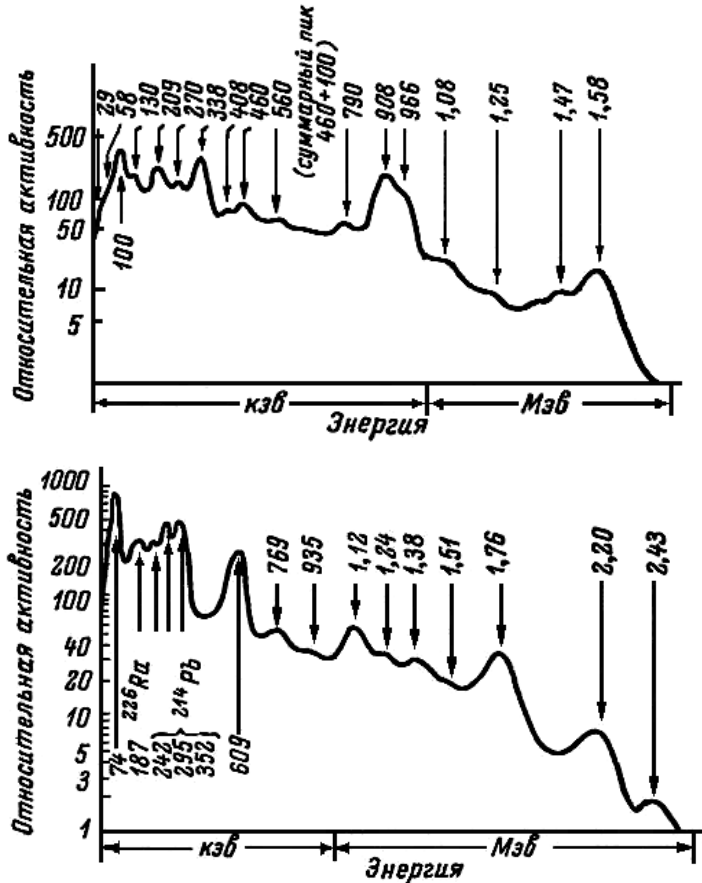
Ядра ²²⁶Ra испускают α-частицы с энергией 4,777 МэВ и γ-кванты с энергией 0,188 МэВ.

Пробег α-частиц ²²⁶Ra в воздухе составляет 3,9 см. Средняя энергия α-излучения ²²²Ra, ²²³Ra, ²²⁴Ra, ²²⁶Ra равна соответственно 6,67; 5,75; 5,78; 4,86 МэВ/(Бк·с).

Рис.3. γ-Спектр радия-228 и актиния-228.

За счет радиоактивного распада ядер ²²⁶Ra и дочерних продуктов распада 1 г Ra выделяет 550 Дж/ч теплоты. Радиоактивность 1 г радия составляет около 3,7·10¹⁰ распадов в 1 с (3,7·10¹⁰ беккерелей или 1 Кюри). При радиоактивном распаде ²²⁶Ra превращается в радон-222. За 1 сутки из 1 г ²²⁶Ra образуется около 1 мм³ Rn. Сечение захвата тепловых нейтронов ²²⁶Ra 20 барн.

Рис. 4. γ-Спектр радия-226 и продуктов его распада (Все пики, кроме указанных для ²²⁶Ra и ²¹⁴Pb, относятся к ²¹²Bi).



Радий(Ra)	
Атомный номер	88
Внешний вид	
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	226,0254 а.е.м. (г/моль)
Энергия ионизации (первый электрон)	509,0(5,28) кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Rn] 7s ²
Химические свойства	
Радиус иона	(+2e) 143 пм

<u>Электроотрицательность</u> (по Полингу)	0,9
<u>Электродный потенциал</u>	$\text{Ra} \leftarrow \text{Ra}^{2+} -2,916\text{В}$
<u>Степени окисления</u>	2
Термодинамические свойства	
<u>Плотность</u>	(5,5) <u>г/см³</u>
<u>Удельная теплоёмкость</u>	0,120 <u>Дж/(К·моль)</u>
<u>Теплопроводность</u>	(18,6) <u>Вт/(м·К)</u>
<u>Температура плавления</u>	973 <u>К</u>
<u>Теплота плавления</u>	(9,6) <u>кДж/моль</u>
<u>Температура кипения</u>	1413 <u>К</u>
<u>Теплота испарения</u>	(113) <u>кДж/моль</u>
<u>Молярный объём</u>	45,0 <u>см³/моль</u>

2.2 Радий в окружающей среде

Радий и его соединения широко распространены в природе и являются одним из основных источников естественного радиоактивного фона. Существуют геохимические провинции с повышенным содержанием радия. Радий обнаружен в травянистых и цветочных растениях, кофе, древесине, морских водорослях и т. д.

До самого последнего времени не были найдены сколь либо значительные месторождения радия, хотя и установлено, что дно океанов богаче радием, чем суша. В урановых рудах, являющихся главным его источником, на 1 т U приходится не более 0,34 г Ra. В верхнем слое земной коры толщиной 1,6 км содержится $1,8 \cdot 10^7$ т ^{226}Ra . Радий принадлежит к сильно рассеянным элементам и в очень малых концентрациях обнаружен в самых различных объектах. Содержание в земной коре $1 \cdot 10^{-10}\%$ по массе. Радионуклиды радия входят в состав природных радиоактивных рядов урана-238, урана-235 и тория-232. Содержание радия в водах океана 20000 т; в верхнем слое земной коры толщиной 1,6 км – $1,8 \cdot 10^7$ т. Чем меньше период полураспада данного радионуклида, тем меньше его содержание в минералах, даже самый долгоживущий, ^{226}Ra , содержится в земной коре в количестве всего одной десятимиллиардной доли процента, обычно в тех же породах, в которых содержится уран.

В природные воды радий переходит за счёт процессов адсорбционного обмена, диффузионного выщелачивания пород и извлечения из некоторых растительных остатков (дело в том, что некоторые растения способны накапливать радий в повышенных количествах). Содержание радия в водах колеблется от 10^{-14} до 10^{-8} г/л, самые высокие его концентрации обнаружены в водах урановых месторождений.

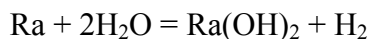
2.3 Физические и химические свойства

Нейтральный атом радия в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $[\text{Rn}]7s^2$. В соответствии с этим единственной степенью окисления радия является +2.

Радий — серебристо-белый блестящий металл, быстро тускнеющий на воздухе из-за образования на его поверхности оксида и нитрида. Решётка кубическая объёмноцентрированная, расчётная плотность 5,5 г/см³. По разным источникам, $t_{\text{пл.}} = 969^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$ около 1500°C . Электронная конфигурация нейтрального атома радия $4f^{14}5s^2p^6d^{10}6s^2p^67s^2$ аналогична конфигурациям других щелочноземельных элементов. На внешней электронной оболочке атома радия находятся 2 электрона (конфигурация $7s^2$). Энергии последовательной ионизации 5,279; 10,147; 34,3 эВ. Металлический радиус атома радия 0,235 нм, радиус иона Ra^{2+} 0,144 нм. Значение электроотрицательности 0,97. Расчётное значение потенциала выделения радия из раствора его солей -1,718 В по отношению к нормальному каломельному электроду. Удельная теплота плавления 37 кДж/кг, теплопроводность 18,6 Вт/(м·К) (при 293К). В соответствии с этим радий имеет только одну степень окисления +2 (валентность II). Более летуч, чем барий, обладает слабыми парамагнитными свойствами: удельная магнитная восприимчивость $+1,05 \cdot 10^{-6}$ (при 20°). Так как барий диамагнитен, то загрязнение радия барием приводит к искажению результатов при определении магнитной восприимчивости. Все соединения радия на воздухе обладают бледно-голубоватым свечением за счёт собственного излучения.

Любые физические и химические свойства радия изучать трудно из-за его очень высокой радиоактивности. Радий непрерывно выделяет теплоту (каждый грамм ^{226}Ra выделяет около 550 дж (130 кал) теплоты в час), и если нет условий для теплоотвода, металл быстро нагревается и может даже расплавиться. Из-за самопоглощения α - и β -частиц, испускаемых при радиоактивном распаде ^{226}Ra и его дочерних продуктов, температура препаратов радия всегда немного выше окружающей среды. Из-за высокой радиоактивности радий и его соединения светятся в темноте. Все соли радия белого цвета, но под действием

собственного излучения быстро желтеют, а затем приобретают коричневую, вплоть до черной, окраску; водные растворы солей радия высокой удельной активности разлагают воду, выделяя из нее водород и кислород.



По химическим свойствам радий больше всего похож на барий, но более активен.

Впервые металлический радий был получен М. Кюри и А. Дебьерном выделением на ртутном катоде при электролизе раствора RaCl_2 с последующим разложением амальгамы радия в токе водорода при нагревании до 700°C .

Амальгама радия может быть получена при взаимодействии амальгамы бария или натрия с водными растворами солей радия. Металлический радий получается также разложением его азида в вакууме при $180\text{--}250^\circ$, восстановлением в вакууме оксида радия алюминием при $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ и др. методами. При восстановлении смеси AgCl , RaSO_4 и CaCO_3 углеродом при высокой температуре образуется сплав радия с серебром. Свежеприготовленный радий серебристо-белого цвета, однако под действием воздуха металл темнеет. В чистом виде радий сохраняется только в вакууме, но воздухе покрывается чёрной плёнкой Ra_3N_2 . Металлический радий энергично разлагает воду с образованием гидроксида $\text{Ra}(\text{OH})_2$ (теплота реакции 90 ккал/моль) и выделением водорода.

При комнатной температуре радий соединяется с кислородом, давая окисел RaO , и с азотом, давая нитрид Ra_3N_2 . С водой радий бурно реагирует, выделяя H_2 , причём образуется сильное основание $\text{Ra}(\text{OH})_2$. Хорошо растворимы в воде хлорид, бромид, иодид, нитрат и сульфид радия, плохо растворимы карбонат, сульфат, хромат, оксалат. Гидроксид $\text{Ra}(\text{OH})_2$ – сильная щелочь. Оксид радия RaO – типичный основной оксид. При сгорании его на воздухе или в кислороде образуется смесь оксида RaO и пероксида RaO_2 . Синтезированы сульфид RaS , нитрид Ra_3N_2 , гидрид RaH_2 , карбид RaC_2 . Хлорид RaCl_2 , бромид RaBr_2 и иодид RaI_2 , нитрат $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ – хорошо растворимые соли. Плохо растворимы сульфат RaSO_4 , карбонат RaCO_3 и фторид RaF_2 . По сравнению с другими щёлочноземельными металлами радий (ион Ra^{2+}) обладает более слабой склонностью к комплексообразованию.

Наиболее важными соединениями радия являются его галогениды: хлорид и бромид.

Хлорид RaCl_2 получается нагреванием сульфата радия в смеси паров соляной кислоты и CCl_4 при температуре красного каления; плотность безводной соли $4,9$; т.пл. 900° ; между 830 и 920° , по-видимому, происходит фазовое превращение. Теплота образования RaCl_2 $\Delta H_{298}^\circ = -4,9$ ккал/моль. Растворимость в воде меньше, чем BaCl_2 , и составляет $24,5$ г в 100 г воды. Дигидрат $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получается растворением карбоната радия в HCl и последующей кристаллизации соли; кристаллизационная вода удаляется при 100° . Бромид RaBr_2 получается нагреванием хлорида радия в газообразном HBr при температуре красного каления; плотность безводной соли $5,78$; т.пл. 728° , при более высокой температуре образуется стекловидная масса, нерастворимая в соляной кислоте; при 900° возгоняется. Известны два кристаллогидрата бромида радия: $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Фторид RaF_2 получается растворением RaCO_3 в HF с последующим упариванием раствора досуха. RaF_2 имеет решётку типа флюорита с периодом $a = 6,369\text{Å}$, плотность $6,75$. При добавлении раствора K_2BeF_4 к горячему раствору RaF_2 в $0,2$ н. HCl образуется белый осадок состава RaBeF_4 . Это одна из немногих солей радия, для которой производился анализ с целью определения состава.

Наименее растворимыми солями радия являются сульфат и карбонат. Сульфат RaSO_4 получается при осаждении из растворов солей радия серной кислотой. Растворимость RaSO_4 в воде $2,1 \cdot 10^{-4}$ г в 100 г воды (при 20°). Значительно лучше RaSO_4 растворяется в щелочных растворах этилендиаминтетрауксусной кислоты. Карбонат RaCO_3 получается осаждением из нейтральных солей радия при действии на них карбоната аммония. Оксид радия может быть получен разложением нитрата и карбоната радия при 1200°C . Сульфид радия получается восстановлением сульфата радия древесным углем при высокой температуре, водородом, оксидом углерода и другими восстановителями. Растворимость сульфида радия в HCl использовалась в различных технологических схемах для перевода радия в раствор.

К труднорастворимым соединениям радия относятся сульфат, фторид, хромат, оксалат, карбонат, фосфат и др. Все соли радия и бария изоморфны. Существенно отметить, что растворимость соединений радия (за исключением гидроксида и нитрата) меньше растворимости соответствующих производных бария. Радий в растворах в основном находится в виде ионов Ra^{2+} . В ряду щелочно-земельных элементов радий проявляет наименьшую склонность к комплексообразованию и гидролизу. По аналогии с барием можно допустить, что ионы радия в растворах не гидролизуются, хотя соответствующие литературные данные отсутствуют.

Известны нерастворимые комплексные соединения радия с алкилендиаминтетрауксусными кислотами ($\text{C}_2\text{--C}_6$), с трилоном Б, с лимонной, яблочной и винными кислотами, а также с анионом нитрилтриуксусной кислоты. Комплекс радона с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты $[\text{RaA}]^{2-}$ образуется при $\text{pH } 5,5\text{--}5,9$ и имеет $\text{pK}_{7,12}$. Состав комплекса радия с нитрилтриуксусной кислотой отвечает формуле $[\text{RaX}]^-$, где X –

анион нитрилтриуксусной кислоты; pK этого комплекса 5,75. Как правило, комплексные соединения радия менее устойчивы по сравнению с аналогичными соединениями бария.

2.4 Выделение и производство радия

Радий выделяют из отходов переработки урановых руд осаждением, дробной кристаллизацией и ионным обменом. Металлический радий получают электролизом раствора $RaCl_2$ с использованием ртутного катода или восстановлением оксида радия RaO металлическим алюминием.

Основная проблема при выделении радия из урановых руд состоит в отделении его от больших количеств урана и продуктов распада радия. Как в производстве, так и в аналитической химии для этого используется сокристаллизация радия с изоморфными солями бария или свинца. При получении препаратов чистого радия необходимо также решать проблему отделения радия от этих двух элементов. Наиболее широко распространенным методом выделения радия из урановых руд является сокристаллизация его с трудно растворимыми солями бария (в основном сульфатом и фторидом). Отделение радия от бария осуществляется методом дробной кристаллизации. Именно на основе этого метода В.Г.Хлопиным была разработана технология выделения радия из бедных урановых руд. При выделении радия из богатых урановых руд более выгодно в качестве специфического носителя использовать нитрат свинца, труднорастворимый в холодных сильноокислых растворах. Свинец и радий остаются в водном растворе после кислотного вскрытия руды кипящей азотной кислотой и экстракции урана и тория трибутилфосфатом. Отделение радия от свинца значительно легче, чем от бария, и основано на различной растворимости хлоридов и сульфидов радия и свинца.

Для выделения радия из природных минералов сульфатные остатки от переработки урановой смоляной руды, после добавления в них в качестве носителя соли бария, превращают в карбонаты кипячением с концентрированным раствором соды и полученный продукт растворяют в разбавленной HCl . Полоний висмут осаждают сероводородом, после чего, добавляя NH_4OH , осаждают актиний и редкоземельные элементы. Затем растворы обрабатывают разбавленной серной кислотой с целью осаждения радия и бария в виде сульфатов, которые вновь переводят в растворимые хлориды.

Одним из удобных и более простых методов выделения радия является следующий: щелочной раствор, полученный после разложения минерала сплавлением с перекисью натрия или смесью $Na_2CO_3 + NaOH$ в железном тигле, вливают в большой объем соляной кислоты, содержащей H_2O_2 . Далее $Ba(Ra)$ осаждают серной кислотой, большую часть раствора декантируют, после чего $Ba(Ra)SO_4$ растворяют в щелочном растворе трилона Б. Для связывания $Fe(III)$ в растворимый комплекс применяется манит или соли винной кислоты. Большим преимуществом этого метода является то, что в нём исключены все операции фильтрования. Большую ценность представляют методы выделения радия, не включающие операций осаждения сульфатов радия и бария. Присутствующий в пробе сульфат-ион может быть удалён превращением его в карбонат.

Отделение радия от бария связано с большими трудностями, поскольку оба этих элемента обладают близкими химическими свойствами. Основные методы разделения радия и бария: 1) дробная кристаллизация или дробное осаждение, основанные на различии растворимости солей обоих элементов, особенно их хлоридов, бромидов, хроматов и йодатов; 2) ионообменные методы, используемые для окончательного отделения радия от бария после предварительного обогащения дробным осаждением или дробной кристаллизацией. Лучшим ионообменным способом отделения радия от других щелочноземельных элементов является поглощение их на сульфостирольных катионитах с последующим элюированием раствором цитрата или ацетата аммония возрастающей концентрации. Вымывание катионов происходит в следующей последовательности: Ca , Ba , Ra . Радий вымывается лишь при концентрации аммония, равной 4М. Использование этого метода затруднительно при работе с большими количествами радия из-за разложения смолы и выделения газа под действием излучения.

При сорбировании бария и радия смолой КУ-2 не из солянокислых растворов, а из 5%-го раствора цитрата аммония (молярное соотношение бария к цитрат-иону отпадает необходимость проводить элюирование раствором переменной концентрации (нарастающей от 0 до 5%). Для разделения бария и радия на смоле КУ-2 оптимальные условия следующие: 5%-й раствор цитрата аммония с pH 8 и скорость элюирования 2 см/мин. Кривые вымывания радия и бария в этих условиях представлены на **Рис. 5**.

В аналитических и препаративных целях, так же как и технологических, с успехом применяется ионообменный метод разделения на катионитах с использованием растворов солей ЭДТА в качестве элюента. Следует отметить высокую стабильность комплексов радия и бария с ЭДТА, что позволяет вымывать их из колонки сравнительно разбавленными растворами ЭДТА.

В качестве элюента используется двуаммонийная соль ЭДТА, которая может быть полностью удалена с подложки в результате прокаливании. Разделение проводят на катионите Дауэкс-50 X8, заполняющем колонку объемом 0,85 мл). При низких значениях pH барий и радий сильно сорбируются смолой. Коэффициент распределения обоих элементов быстро уменьшается с увеличением pH раствора. Барий может

быть легко десорбирован при pH 8,8, в то время как радий прочно удерживается смолой. Коэффициенты распределения (объемные) при этих условиях составляют 1,2 для бария и 9 для радия. Радий может быть удален из колонки при pH = 10, когда его коэффициент распределения становится меньше 1. Хроматограмма смеси бария и радия показана на **Рис.6**.

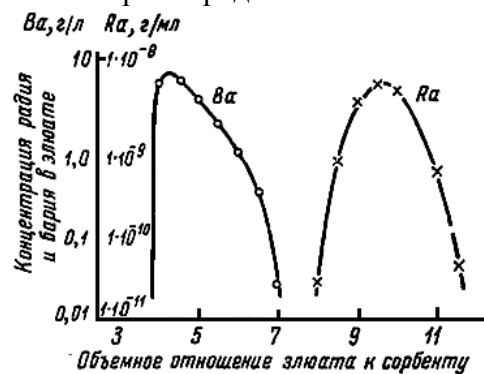


Рис. 5. Разделение радия и бария на ионно-обменной смоле (катионит КУ-2, элюирование цитратом аммония).

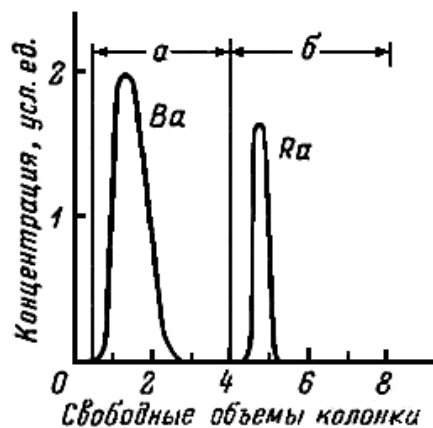
Менее распространены методы отделения радия от бария, основанные на адсорбции на силикагеле, целлюлозе и др. адсорбентах; на электролизе растворов галогенидов радия и бария и др.

От своих дочерних продуктов радий может быть отделён с помощью бумажной электрорадиохроматографии, основанной на различии в миграции элементов в электрическом поле. Радий обладает наибольшей скоростью миграции ($Ra > Pb > Bi > Po$). Эффективное разделение достигается также бумажной хроматографией: 80% ацетона – 10% соляной кислоты – 10% азотной кислоты. Возможны и чисто химические методы отделения радия от дочерних продуктов. Отделение радия от долгоживущего осадка $RaD(^{210}Pb)$ - $RaE(^{210}Bi)$ - $RaF(^{210}Po)$ основано на способности свинца, висмута и полония образовывать прочные комплексы с комплексомом III. Из солянокислого раствора в присутствии ацетатного буфера с pH 4,5-5 и комплексона III сульфат аммония осаждает только радий в форме сульфата (в присутствии в качестве носителя бария). Осадок растворяется в 3-5%-ном аммиачном растворе ЭДТА.

Металлический радий впервые получен М.Кюри и А.Дебьерном в 1910 электролитическим восстановлением 0,1 г хлорида радия с применением ртутного анода и платиново-иридиевого анода. Из образовавшейся при этом амальгамы ртуть удалялась перегонкой в атмосфере водорода при 700°.

Первая полупромышленная установка по производству радия (для медицинских целей), если не считать прибор М. Кюри, была построена Арме де Лилем в 1904 г. вблизи Парижа. Сначала на ней перерабатывались концентраты смоляной руды месторождения Яхимова, затем руды Португалии, карнитовые концентраты из США, позднее — руды с Мадагаскара. Вообще же началом радиевой промышленности считается 1906 г. — год, когда Яхимовский завод был впервые переведен на производство радия. Производительность его в первые годы была около 1 г/год и к 1940 г. достигла 4 г/год. При содержании в смоляной руде 50% U_3O_8 для получения 1 г радия требуется переработать 7 т руды. Полный цикл операций, начиная с добывания руды и кончая получением очищенного хлорида радия, длился 9 месяцев.

В США в 1914 г. в Денвере начал работать завод, перерабатывающий карнитовые руды месторождения штатов Колорадо и Юта. Несмотря на то что США давали 80% всего мирового производства радия, в 1923 г. все предприятия были закрыты, так как не выдержали конкуренции с крупным заводом в Бельгии. Бельгийский завод (Оолен вблизи Антверпена) с 1923 г. перерабатывал концентраты смоляной руды из месторождения в Катанге и к 1925 давал около 95% всей мировой продукции радия. Бельгийский радий доминировал на мировом рынке до 1936 г., т. е. до тех пор, пока в Канаде на базе руды, добываемой в районе Большого Медвежьего озера, не был построен в Порт Хоуп завод. Его производительность к 1939 достигла 86 г/год. Несмотря на то что завод в Порт Хоуп находился на расстоянии около 4000 миль от месторождения и



не был связан с ним железной дорогой, радий, производимый в Канаде, оказался дешевле бельгийского, вследствие чего канадская фирма начала завоевывать мировой рынок. В 1939 г. обе фирмы заключили соглашение об объеме производства каждой из них и совместном установлении цен. С 1934 г. США возобновили производство радия. Однако с этого момента нет данных о производстве радия в Бельгии (можно полагать, что около 60 г/год).

Рис. 6. Хроматограмма смеси радия и бария, полученная на смоле Дауэкс 50x8 при элюировании 0,01 М раствором аммониевой соли. (Объем колонки 0,28x3 см²; t=25°, а – pH=8,8; б – pH 10,5).

В СССР первые препараты радия получены в 1921 В. Г. Хлопиным и И. Я. Башиловым.

Мировой запас радия к 1954 г. составлял 2,5 кг (2500 кюри).

2.5 Качественный и количественный анализы

Среди методов определения радия следует отметить α - и γ -спектрометрические методы эманационный, радиометрический, автордиографический, а также методы изотопного разбавления и активационного анализа.

Самым чувствительным и наиболее распространенным является эманационный метод определения радия по его дочернему продукту - радону. Этот метод целесообразно использовать для определения малых количеств радия в растворах. В тех случаях, когда объемная активность радона меньше чувствительности метода, осуществляют предварительное концентрирование радия. Высокой чувствительностью обладают также сцинтилляционные и γ -спектрометрические методы определения ^{226}Ra (10^{-4} Бк). Предел обнаружения обычных радиохимических методик, оканчивающихся радиометрическим измерением ^{226}Ra , ограничивается величиной 10^{-2} Бк. При определении радия методом изотопного разбавления в качестве носителя используется свинец, а в качестве радиоактивного индикатора ^{223}Ra .

Идентификация радия, и в особенности его изотопов, проводится радиометрическими и радиохимическими методами, отличающимися от химических методов в первую очередь использованием радиоактивного излучения, учетом периодов полураспада радиоэлементов и производных их радиоактивного распада. Для быстрого обнаружения ^{226}Ra в различных объектах, а также в растворах используются α - и γ -спектрометры, с помощью которых можно определять до $10^{-6}\%$ радия без его предварительного выделения.



Рис. 7. Изменение во времени α -активности радона-222 после отделения его от радия.

Естественные, а также некоторые искусственные изотопы радия могут быть обнаружены и надежно идентифицированы почти в любой смеси тяжелых радиоактивных элементов по энергетическому спектру излучения радия или продуктов его распада. γ -Спектры естественных изотопов радия (радия-226, 223, 228 и 224 и продуктов их распада) приведены на Рис. 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Идентификация и обнаружение изотопов радия, как правило, проводится не по их собственному γ -излучению, которое лежит в энергетической области, наиболее плотно заполненной излучением других радиоактивных ядер, а по γ -излучениям короткоживущих продуктов распада, поскольку спектры последних являются более специфическими.

Характерной особенностью α -активных изотопов радия является существование у них газообразного продукта распада — радона. От других естественных радиоактивных элементов радон отличается тем, что он единственный среди них является газообразным. В отличие же от искусственных радиоактивных изотопов благородных газов радон обладает α -активностью. Эти свойства радона позволяют с высокой степенью надежности производить его обнаружение и, следовательно, обнаружение его предшественника — радия. По нарастанию и уменьшению α -активности радоновой фракции, выделенной из образцов в герметичный сосуд, можно установить присутствие того или иного изотопа радия. В первые часы после выделения ^{222}Rn из образца его активность растет до момента наступления равновесия между короткоживущими продуктами распада и радоном. Затем происходит уменьшение активности, определяемое распадом ^{222}Rn ($T=3,823$ дня). Изменение α -активности ^{222}Rn показано на Рис. 7.

Активность ^{220}Rn (торон) и ^{219}Rn (актинон), находящихся в запаянной ампуле, в первый момент времени уменьшается в соответствии с периодом полураспада торона $T=55,3$ сек. и актинона $T=3,92$ сек. По прошествии времени, соответствующего десяти периодам полураспада указанных изотопов радона, активность препаратов спадает в соответствии с $T=10,64$ часа (цепочка ^{224}Ra) и $T=36,1$ мин. (цепочка ^{223}Ra) — периодами полураспада ^{212}Pb и ^{211}Pb соответственно. Активность ^{212}Pb составляет 0,13% от начальной активности ^{220}Rn , а активность ^{211}Pb 0,2% от начальной активности ^{219}Rn .

В тех случаях, когда анализируемая проба содержит смесь изотопов радия, их идентификацию производят, наблюдая за изменением активности газовой компоненты, выделенной из образца, с последующим разложением полученной кривой на ее составляющие в соответствии с постоянными радиоактивного распада λ . По форме кривой изменения активности выделенной порции газа можно определить, содержится ли здесь один изотоп радона, или их несколько. При этом следует иметь в виду, что ^{219}Rn практически полностью распадается менее чем за 1 мин., а ^{220}Rn распадается с $T\sim 1$ мин., так что его активность примерно постоянна только в течение первых минут после выделения.

Несколько сложнее обстоит дело с идентификацией ^{228}Ra , когда он находится в смеси с другими изотопами радия, ввиду того что γ -спектр препаратов ^{228}Ra , полностью относящийся к дочернему ^{228}Ac ($T=6,13$ ч), не имеет видимых отличий и совпадает со спектрами продуктов распада ^{226}Ra и ^{224}Ra . В таких случаях получающийся спектр смеси может быть расшифрован методом разложения, с вычитанием спектра

^{224}Ra , нормированного к пику ^{208}Tl с энергией 2,62 Мэв, и затем спектра ^{226}Ra , нормированного к пику ^{214}Bi с $E=1,76$ Мэв.

В качестве дополнительного приёма при идентификации радиевых изотопов можно рекомендовать выделение радия или дочерних продуктов его распада с последующим наблюдением за γ -спектром, качественно меняющимся во времени.

Изотопы радия могут быть идентифицированы в результате наблюдения за изменением активности радиохимически чистых радия или его продуктов распада. Для выделения радия могут быть использованы широко известные методы соосаждения с сульфатом бария, и в частности из растворов ЭДТА, или соосаждения с хлористым барием из концентрированных растворов соляной кислоты. Для α -излучающих изотопов ^{226}Ra , ^{224}Ra , и ^{223}Ra лучше всего следить за изменением α -активности. Нарастание α -активности радиохимически чистых препаратов ^{226}Ra , ^{224}Ra и ^{223}Ra показано на **Рис. 8**. Обработка подобной кривой методом наименьших квадратов (с учётом известных постоянных распада и вида соответствующих радиоактивных рядов) позволяет определить содержание изотопов радия в смеси.

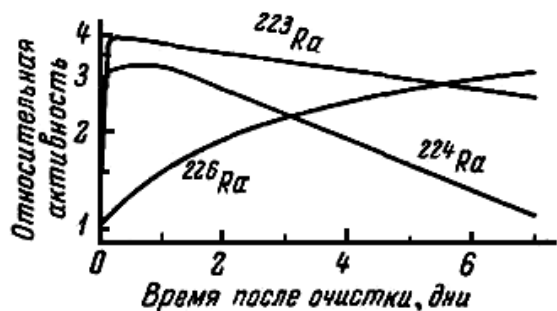


Рис. 8. Изменение во времени α -активности в препаратах радия-223, -224 и -226, полученных в чистом виде.

Наблюдение за β -активностью радиевых препаратов не является столь эффективным способом идентификации, поскольку (β -активность, характеризующая распад некоторых дочерних продуктов, по мере их накопления быстро растёт и наличие небольших количеств β -излучающих примесей сильно искажает форму начальной части кривой накопления.

Активность образцов должна измеряться сразу после выделения и затем в такие моменты, чтобы относительная активность одного момента наступления равновесия, после чего начнется уменьшение активности, определяемое распадом ^{212}Pb . Распад ^{214}Pb и ^{214}Bi после их отделения от ^{226}Ra , находящегося в равновесии с ними, показан на **Рис. 9**. Соответствующие кривые распада для ^{212}Pb и ^{212}Bi (дочерних продуктов ^{224}Ra) даны на **Рис. 10**.

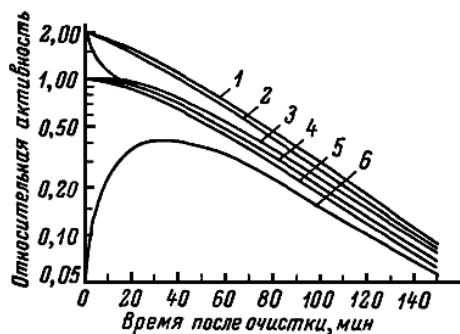
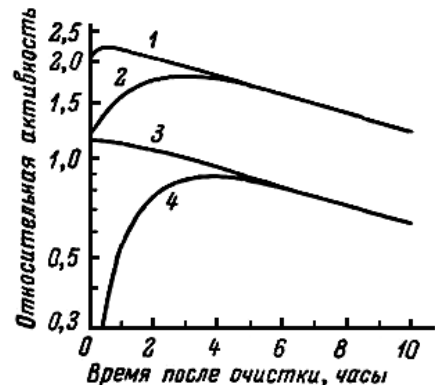


Рис. 9. Накопление и распад полония-218, свинца-214 — продуктов распада радия-226 — после их выделения из равновесного препарата радия. Активность относится к начальной активности радия-226. 1 — общая β -активность; 2 — β -активность свинца-214 и висмута-214; 3 — β -активность свинца-214; 4 — общая α -активность; 5 — α -активность полония-218 и 214; 6 — α -активность полония-214.

Изотопы радия также могут быть обнаружены и идентифицированы γ -спектрометрическим методом или в результате наблюдения за изменением γ -активности продуктов распада. В радиоактивной цепочке ^{226}Ra γ -кванты с энергиями 1,76 и 0,609 Мэв являются наиболее характерными, так как они менее всего перекрываются излучением других γ -активных веществ. γ -Кванты с энергией 2,62 Мэв, испускаемые ^{208}Tl , относящимся к генетической цепочке ^{224}Ra , наиболее жесткие среди всех γ -излучений естественных радиоэлементов и потому являются надежным индикатором присутствия родоначальника данной цепочки. Для идентификации ^{223}Ra может быть использовано γ -излучение ^{211}Pb с энергиями 0,404, 0,425 и 0,829 Мэв. Энергии и квантовые выходы γ -излучения изотопов радия и продуктов их распада даны в работе.

Наилучшим способом идентификации ^{228}Ra является отделение дочернего продукта — ^{228}Ac ($T=6,13$ ч), с регистрацией β -излучения актиниевой фракции. Метод такого разделения основан на соосаждении актиния с несколькими миллиграммами гидроокиси лантана или железа.



Присутствие радия в исследуемом образце подтверждается наличием короткоживущих продуктов распада только в том случае, если они распадаются в исходном образце в соответствии с периодом полураспада материнского элемента. В остальных случаях либо отсутствует материнское вещество, либо дочернее присутствует в количествах, превышающих равновесные.

Рис.10. Накопление и распад свинца-212, висмута-212, полония-212 и таллия-208 — продуктов распада радия-224 — после их выделения из равновесного препарата радия. Активность относится к начальной активности радия-224. 1 — общая β -активность; 2 — β -активность свинца-212; 3 — общая α -активность; 4 — α -активность висмута-212.

α -Излучающие изотопы радия могут быть идентифицированы в смеси многих α -излучателей по энергетическому спектру испускаемых ими и продуктами их распада α -частиц. В экспериментальном отношении получение α -спектра представляет по сравнению с γ -спектроскопией более серьезную задачу. α -Спектр может быть получен с помощью импульсной ионизационной сеточной камеры, пропорционального счетчика, а также с помощью полупроводниковых детекторов, позволяющих получить спектр высокого разрешения. Полученные α -спектры в целях идентификации радиевых изотопов могут быть сопоставлены со спектрами, представленными на **Рис. 11**.

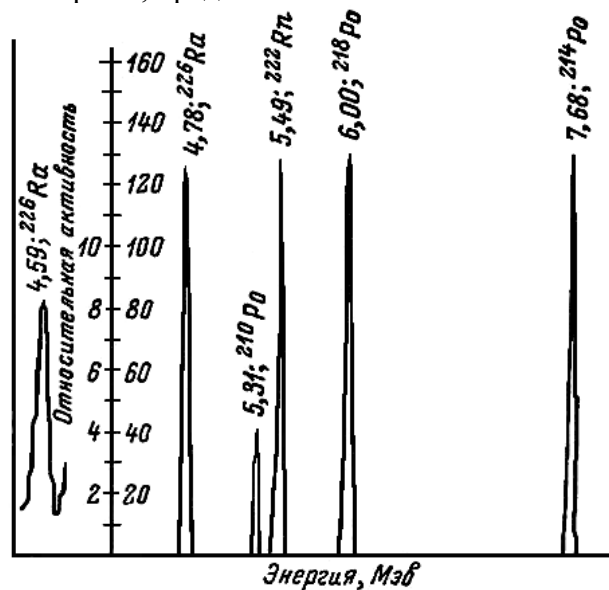
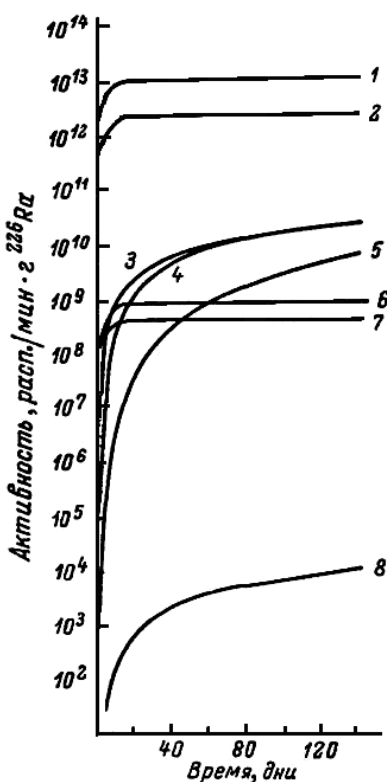


Рис.11. α -Спектр радия-226 и продуктов его распада.

Для количественного определения радия применяются α -счётчики, предназначенные для измерения твёрдых препаратов, например, сцинтилляционный детектор в виде майларовой плёнки с нанесённым на неё слоем сернистого цинка. Чувствительным слоем данный детектор накладывают на подготовленные к измерению радийсодержащий α -препарат, а возникающие сцинтилляции регистрируют через светопроводящую плёнку фотоумножителем.

Изотопы ^{226}Ra , ^{224}Ra и ^{223}Ra имеют большие радиоактивные цепочки распада, в результате чего после выделения этих изотопов в полученных препаратах происходит увеличение активности, которое следует учитывать. В течение первого месяца нарастание α -активности определяется накоплением ^{222}Rn , так как короткоживущие продукты распада радона сравнительно быстро приходят в равновесие с ним (**Рис.12**). Активность ^{210}Po вследствие большого периода полураспада его предшественника ^{210}Pb (19,4 года) возрастает в первые три месяца медленно и, так как она на три порядка меньше общей α -активности, то её можно не учитывать. ^{210}Po приходит в равновесие с радием более чем через 50 лет (**Рис.13**). Через 30 дней после выделения ^{226}Ra общая α -активность в 4 раза превышает начальную.

В случае ^{224}Ra (3,64 дня) α -активность возрастает уже значительно быстрее, так как продукты распада радия являются сравнительно короткоживущими. В результате этого через 15 час после отделения продукты распада ^{224}Ra приходят с ним в равновесие (момент максимальной активности), и затем эта равновесная смесь распадается с периодом полураспада ^{224}Ra . Через 15 час общая α -активность в 3,2 раза больше начальной.



В случае ^{223}Ra равновесие достигается ещё быстрее – через 4 часа после отделения радия, что обусловлено малыми периодами полураспада дочерних веществ ^{223}Ra . Максимальная активность в момент наступления равновесия примерно в 4 раза больше первоначальной и после этого уменьшается с периодом полураспада 11,435. Кривые, характеризующие изменения активности в первые несколько дней после отделения ^{226}Ra , ^{224}Ra и ^{223}Ra от своих дочерних продуктов распада, рассматривались ранее и приведены на **Рис.8**.

Рис.12. Изменение активности радия-226 в первые месяцы после выделения. 1 – общая активность; 2 – ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Po , ^{214}Bi , ^{214}Pb ; 3 – ^{210}Pb ; 4 – ^{210}Bi ; 5 – ^{210}Po ; 6 – ^{210}Ti ; 7 – ^{218}At ; 8 – ^{204}Tl .

2.6 Применение

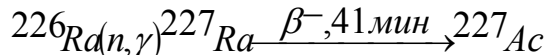
Изучение свойств радия сыграло огромную роль в развитии научного познания, т.к. позволило выяснить многие вопросы, связанные с явлением радиоактивности. В первой половине 20 в. препараты радия были единственными источниками излучения для аппликационного (поверхностного, внутритканевого) и внутритканевого облучения злокачественных новообразований. Дочерний продукт распада радия газ радон (^{222}Rn) нашел применение в бальнеологии. В конце 40-х гг. был создан образец терапевтического аппарата с набором источников радия, дающих кольцевой сходящийся пучок γ -излучения, используемый для близко дистанционного облучения поверхностных опухолей. Однако сейчас в большинстве случаев

выгоднее использовать не радий, а более дешёвые искусственные радиоактивные изотопы др. элементов.

Радий служит источником радона при лечении радоновыми ваннами. В медицине радий применяют для кратковременного облучения при лечении злокачественных заболеваний кожи, слизистой оболочки носа, мочевого пузыря.

В небольших количествах радий расходуется на приготовление нейтронных источников (в смеси с бериллием) и при производстве светосоставов – светящихся красок (в смеси с сульфидом цинка). Радием пользуются в метрологии (радий-226 является одним из основных γ -радиоактивных стандартов, представляющих широкий набор энергий γ -квантов, а также в качестве γ -источника при просвечивании металлических изделий).

^{226}Ra используется как стартовый материал для получения ^{227}Ac путем облучения в реакторе по схеме



с сечением захвата нейтронов радием-226 ~ 20 барн. Актиний-227 используется для изготовления изотопных источников тока. Основные области применения радия обусловлены его проникающим γ -излучением (определение дефектов лития, использование в толщиномерах, при разведке месторождений урана и т. д.). α -излучение радия позволяет использовать этот элемент для снятия статических зарядов

Установлено положительное влияние малых количеств радия на развитие, плодоношение и урожайность многих растений (хлопчатника, подсолнечника, свеклы, моркови, огурцов и др.). Под влиянием малых концентраций радия усиливается ферментативное образование сахарозы в листьях.

2.7 Поступление, распределение и выведение из организма

Радий относится к нуклидам с высокой радиотоксичностью; накапливается преимущественно в костной ткани (около 80% поступившего в организм радия накапливается в костной ткани). Первооткрыватель радия - Пьер Кюри - добровольно подверг себя эксперименту. Он привязывал ампулу с солью радия к руке и убедился в способности вещества вызывать долго не заживающие язвы.

Из естественных радиоактивных изотопов наибольшее биологическое значение имеет долгоживущий ^{226}Ra . Радий неравномерно распределён в различных участках биосферы. Существуют геохимические провинции с повышенным содержанием радия. Накопление радия в органах и тканях растений подчиняется общим закономерностям поглощения минеральных веществ и зависит от вида растения и условий его произрастания. Как правило, в корнях и листьях травянистых растений радия больше, чем в стеблях и органах размножения; больше всего радия в коре и древесине. Среднее содержание радия в цветковых растениях $0,3\text{—}9,0 \cdot 10^{-11}$ кюри/кг, в морских водорослях $0,2\text{—}3,2 \cdot 10^{-11}$ кюри/кг.

Радий поступает в организм через органы дыхания, ЖКТ и неповрежденную кожу. Поступление радия в организм человека с воздухом составляет примерно $1 \text{ фг} \cdot \text{сут}^{-1}$. (1 фг (фемто-г) = 10^{-15} г.) Содержание ^{226}Ra в отдельных компонентах рациона колеблется от 0,1 до 5 пг-кг $^{-1}$. ^{226}Ra обнаружен в большинстве исследованных проб питьевой воды. Его содержание составляет $0,3\text{—}8,0 \text{ пг} \cdot \text{л}^{-1}$ в разных районах мира, за исключением небольшого числа районов с высоким содержанием радия в воде. 90% этого элемента поступает в организм с пищей и 10 % с водой.

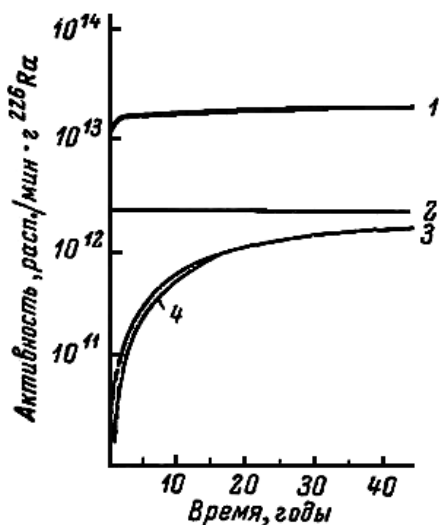


Рис.13. Изменение активности радия-226 в течение многих лет после выделения 1 – общая активность; 2 – ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{216}Po , ^{214}Po , ^{218}Bi , ^{214}Pb ; 3 – ^{210}Pb , ^{210}Bi ; 4 – ^{210}Po .

Среднее поступление ^{226}Ra с жидкостями и пищей $2,3 \text{ пг} \cdot \text{сут}^{-1}$. В ЖКТ радий может попадать с загрязненных рук, при курении, приеме пищи (в пшенице $20\text{--}26 \cdot 10^{-15} \text{ г/г}$, в картофеле $67\text{--}125 \cdot 10^{-15} \text{ г/г}$, в мясе $8 \cdot 10^{-15} \text{ г/г}$), а также с питьевой водой. Суточное поступление в организм человека ^{226}Ra с пищей и водой составляет $2,3 \cdot 10^{-12}$ кюри, а потери с мочой и калом $0,8 \cdot 10^{-13}$ и $2,2 \cdot 10^{-12}$ кюри. Содержание радия в организме человека зависит от района проживания и характера питания.

Данные по условному человеку (в пг): содержание радия в организме человека - 31, в скелете - 27; суточное поступление - 2,3. Радий быстро покидает кровеносное русло, но небольшие количества его длительно циркулируют в крови: через 14 лет после поступления радия в крови циркулировало около 0,03 % элемента, содержащегося в организме. Независимо от химической формы соединения радия при поступлении в организм депонируются в костной ткани. Наблюдения на людях свидетельствуют о том, что 80 % его находится в скелете, по экспериментальным данным на животных — 95—99 %.

В ранние сроки после введения заметные количества этого элемента находятся в мягких тканях. Через 1 ч после инъекции содержание радия в почках крысы 3,45% на 1 г сырой ткани, в подчелюстной слюнной железе 2,02%, в эпифизе бедренной кости 4,82%, в диафизе 1,42%. Однако уже через 1 сут

концентрация радия в костях на 1—2 порядка выше, чем в мягких тканях. Концентрация в костях молодых крыс в 10—20 раз выше, чем у старых животных. При поступлении радия в организм он подобно кальцию отлагается на поверхности костей и в областях костной ткани с интенсивным обменом веществ. В ранние сроки (первые 8 сут) концентрация радия в эпифизе и метафизе бедра в 2,5 - 4 раза выше, чем в диафизе. ^{226}Ra и ^{228}Ra распределяются по всему объему минеральной кости, а ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra и ^{227}Ra — по поверхности кости во все периоды времени после отложения их в скелете. Выявлено два типа распределения радия: образование участков интенсивного отложения — «горячих пятен» и сравнительно равномерное диффузное распределение. «Горячие пятна» содержат в 16 - 218 раз больше радия на единицу костной массы, чем участки диффузного распределения.

^{226}Ra выводится из скелета человека с $T_6=17$ лет, из легких - 180 сут. Выведение радия из организма происходит через ЖКТ. В течение 24—48 ч большая часть принятого с пищей радия выводится с калом, с мочой (5-6%). Выведение радия через почки ограничено из-за реабсорбции его в канальцах.

2.8 Токсическое действие

Большие концентрации радия в организме вредно действуют на животных и человека, вызывая болезненные изменения в виде остеопороза, самопроизвольных переломов, злокачественных опухолей. Содержание радия в почве свыше $10 \cdot 10^{-7}$ — 10^{-8} кюри/кг заметно угнетает рост и развитие растений.

Для животных среднесмертельные количества ^{226}Ra собраны в Табл. 4.

В литературе описано несколько случаев острых поражений человека радием. Одним из признаков радиевой интоксикации является лучевое поражение костной ткани - её деструкция, развитие радиационного остеита, который приводит к повышенной хрупкости и патологическим переломам кости. Радиационный остеит челюстных костей, как правило, осложняется инфекцией и протекает как хронический остеомиелит.

Характерным для поражения радия является патология костного мозга. На вскрытии костный мозг темно-красного цвета, с большим скоплением незрелых стволовых клеток. Такая патология расценивается как первая стадия лучевого остеита. Вторая стадия представляет собою «замещающий фиброз», когда ткань костного мозга замещается фиброзной тканью. Нарушение миелоидной пролиферации наблюдалось у больных, содержащих в организме большие количества радия (10—180 г.) и погибших в течение 3—8 лет после окончания работы с радионуклидом. При опустошении костного мозга в селезенке и печени развиваются очаги экстрамедулярного кроветворения. Наряду с изменениями гемопоэза у работниц радиевых производств нарушается овариально-менструальная функция. Отмечены случаи поражения кожи, ломкости ногтей, выпадения волос у людей, проработавших в контакте с радием 1—2 года. Может развиваться макроцитарная гипохромная анемия, лейкопения, тромбоцитопения. Наряду с жалобами на общую слабость, головную боль, головокружение, боли в сердце у лиц, контактирующих с радием, возникают специфические боли в костях рук и ног, грудине, ребрах, иногда позвоночнике. У таких больных наблюдаются изменения в нервной, сердечно-сосудистой и эндокринной системах, ЖКТ, нарушается обмен веществ.

Табл. 4. Смертельные концентрации радия-226 для мышей и крыс.

Животные	Путь введения	Введенное количество радионуклида, КБк/г	Срок гибели, сут
Мыши	В/в	1,85	360
	»	14,8	120
	»	25,9	30
	»	111,0	10
Крысы	В/б	37,0	30
	В/в	11,1	360
	»	18,5	100
	»	74,0	20
	»	296,0	10
	В/б	37,0	30

Описан случай хронического поражения работницы, занимающейся окраской циферблатов часов. На протяжении 14 мес. в ее организм поступали соли радия. Содержание ^{226}Ra в организме составило 455 КБк. Одиннадцать лет работница была практически здорова. Затем появилась повышенная ломкость костей, через 2,9 и 12 лет она перенесла переломы, через 26 лет наступила полная слепота, имелся перелом ключицы. Через 40 лет после поражения больная скончалась от карциномы сфеноидального

синуса, в организме было обнаружено 281,2 КБк ^{226}Ra .

В отдаленные сроки после поражения радия развиваются злокачественные новообразования, наиболее часто остеосаркомы. При исследовании 1933 красильщиц циферблатов обнаружено 56 случаев остеосарком, 29 - карцином параназальных синусов и воздушных клеток сосцевидного отростка; у 5 человек развились оба типа опухолей. Остеосаркомы наблюдались при кумулятивных дозах от 8,88 (один случай) до 444,4 Гр, а карциномы при дозах от 6,05 до 257 Гр. Необходимо отметить, что карциномы синусов отсутствовали у пациентов, подвергшихся воздействию ^{224}Ra , хотя остеосаркомы были обнаружены.

Минимальная средняя доза в скелете, приводящая к гибели людей от остеосарком при инкорпорации ^{226}Ra и ^{228}Ra , равна или больше 11,6 Гр; ^{224}Ra - 0,9 Гр. Для ^{224}Ra средняя доза в скелете составляет 0,72 Гр, средняя эндо-стальная доза - 6,4 Гр. Остеосаркомы чаще всего возникают из эндостальных клеток, находящихся на расстоянии 10 мкм от поверхности кости. ^{224}Ra практически всю энергию распада отдает на поверхности костных структур, куда первоначально поступают все остеотропные радионуклиды. При инкорпорации

²²⁶Ra значительные количества проникают в минеральные структуры костной ткани, где отсутствуют эндостальные клетки, вследствие чего основная доля энергии α-излучения этого нуклида из-за малого пробега α-частиц в тканях (40 мкм) не реализуется. Доза ²²⁴Ra на эндостальные клетки в 9 раз больше, чем средняя доза на всю кость, в то время как при инкорпорации она составляет приблизительно 2/3 среднего значения. Риск индукции остеосарком при облучении эндостальных клеток при продолжительной инъекции ²²⁴Ra у молодых составляет 25·10⁻⁶ сГр⁻¹, у взрослых — 20·10⁻⁶ сГр⁻¹. Скорость индукции остеосарком радиоактивным ²²⁴Ra у мужчин и женщин одинакова.

При инкорпорации ²²⁶Ra остеосаркомы отсутствовали у людей, в скелете которых аккумулировались дозы, равные и ниже 7 Гр. Минимальный период развития остеосарком при инкорпорации ²²⁶Ra при средних кумулятивных дозах 8,88 Гр для женщин и мужчин составляет 7 и 4 года соответственно.

Радий разрушает не только здоровые ткани, но убивает и злокачественные новообразования, излечивая поверхностный рак кожи. Такие свойства давали надежду на успешную борьбу с болезнью, против которой человек не имел еще действенных средств.

2.9 Санитарно-гигиенические аспекты

Для ²²³Ra, ²²⁴Ra группа радиационной опасности Б, МЗА = 3,7·10⁴ Бк; для ²²⁶Ra, ²²⁸Ra группа радиационной опасности А, минимально значимая активность = 3,7·10³ Бк.

Табл. 5. Нормативы по радю-226 для работников категории А:

Ра- дио- нук- лид	Состояние радионук- лида в соединении	Критический орган	ДСА, Бк	ПДК Бк/год	ДКА, Бк/л
²²³ Ra	Р	Кость	7,4·10 ²	8,1·10 ⁴	—
		Почки	1,6·10 ¹	9,2·10 ⁶	—
²²⁴ Ra	НР	Легкие	5,2·10 ¹	9,9·10 ³	4,1·10 ⁻³
		Кость	7,4·10 ²	2,6·10 ⁵	—
²²⁶ Ra	Р	Почки	1,6·10 ¹	1,8·10 ⁶	—
		Легкие	5,2·10 ¹	3,0·10 ⁴	1,2·10 ⁻²
²²⁸ Ra	НР	Кость	1,9·10 ³	1,4·10 ⁴	—
		Почки	4,1·10 ¹	1,3·10 ⁶	—
²²⁸ Ra	Р	Легкие	1,3·10 ²	2,3·10 ³	9,2·10 ⁻⁴
		Кость	1,1·10 ³	2,0·10 ⁴	—
	НР	Почки	1,3·10 ⁴	4·10 ⁸	—
		Легкие	9,2·10 ¹	1,5·10 ³	6,2·10 ⁻⁴

Содержание радия в питьевой воде строго лимитируется. Так Агентство по Охране Окружающей Среды США (USEPA) установило норму суммарного содержания в воде радия-228 и радия-226 на уровне 5 пКи/л (пикокюри на литр), что соответствует 0.185 Бк/л. Такой уровень активности радионуклида примерно соответствует концентрации в воде на уровне 4.5·10⁻¹¹ г/л.

В российских Нормах Радиационной Безопасности (НРБ - 99) установлены

следующие ограничения по содержанию изотопов радия в воде:

Изотоп	Предельный уровень поступления, Бк/год	Уровень вмешательства, Бк/л
Радий-226	6.7·10 ²	0.5
Радий-228	1.9·10 ²	0.2

В организме заражение радием диагностируется по γ-излучению от тела, выдыхаемому радону, а также α- и β-излучению от крови. Определение ²²⁶Ra в почве, растительности и пищевых продуктах проводят эманационным методом или радиометрическим методом, основанным на выделении суммы изотопов радия в виде сульфата радия—бария и непосредственном измерении α-активности препарата ²²⁸Ra после полного распада ²²⁴Ra. Определение ²²⁸Ra в объектах внешней среды основано на осаждении дочернего актиния ²²⁸Ac и измерении излучения.

Неотложная помощь включает дезактивацию открытых участков кожи водой с мылом, каолиновой пастой с 20% цитратом натрия. Внутрь адсорбар или сернокислый барий 25:200. Рвотные средства (апоморфин 1% — 0,5 мл подкожно) или обильное промывание желудка раствором (3—5%) сернокислого натрия или магния. После очистки желудка назначение слабительных средств: сернокислый натрий или магний 30:200 с указанными адсорбентами.

Лекция 12. ХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: торий и протактиний

АКТИНИДЫ

ТОРИЙ

- 2.1 Изотопы тория**
- 2.2 Торий в природе**
- 2.3 Физические и химические свойства**
- 2.4 Производство тория**
- 2.5 Применение тория**
- 2.6 Физиологические свойства тория**

ПРОТАКТИНИЙ

- 3.1 Изотопы протактиния**
- 3.2 Физические и химические свойства**
- 3.4 Применение**
- 3.5 Биологическая роль**

1. АКТИНИДЫ

Актиниды (от актиний и греч. eidos - вид) (**актиноиды**) – семейство из 14 радиоактивных химических элементов с атомными номерами 90 (Th) – 103 (Lr), расположенных в 7 периоде периодической системы элементов за актинием и относящихся, как и актиний, к III группе. Актиниды следуют за 89-м элементом – актинием, являющимся аналогом лантана.

90 Th 232,038 торий	91 Pa <231> проактиний	92 U 238,03 уран	93 Np <237> нептуний	94 Pu <242> плутоний	95 Am <243> америций	96 Cm <243> кюри	97 Bk <249> берклий	98 Cf <249> калifornий	99 Es <254> эйнштейний
100 Fm <255> фермий	101 Md <256> менделевий	102 No <254> нобелий	103 Lr <257> лоуренсий						

Близки по строению электронных оболочек атомов и химическим свойствам. Первый из них – торий, последний - лоуренсий. Все актиноиды радиоактивны. Первые три актинида - Th, Pa и U - встречаются в природе в заметных количествах; они принадлежат к природным радиоактивным рядам. Остальные актиниды синтезированы искусственно (впоследствии Np и Pu в ничтожных количествах были обнаружены в некоторых радиоактивных рудах). Актиниды характеризуются тем, что в их атомах прерывается заполнение наружных – шестой (группа 6d) и седьмой (после появления группы 7s²) электронных оболочек. В атомах актинидов, как правило, имеется 1 электрон 6d и 2 электрона 7s, а при увеличении атомного номера на 1 новый электрон обычно попадает на оболочку 5f. Название актиниды дано по аналогии с семейством лантанидов, у которых происходит заполнение f-слоя в четвертой электронной оболочке. Число возможных f-электронов (14) определяет число переходных элементов как в VI, так и в VII периодах системы элементов. Сходное строение двух внешних электронных оболочек обуславливает близость химических свойств различных актинидов, а также схожесть химического поведения актинидов и лантанидов.

Замечание. В зарубежной литературе для элементов 90 – 103 и 58 – 71 приняты соответственно наименования «актиниды» и «лантаниды» (суффикс «ид» придает значение «следующий за»). В России более распространены названия «актиноиды» и «лантаноиды», отражающие аналогию (весьма спорную, кстати) рассматриваемых элементов с актинием и лантаном (суффикс «оид» имеет смысл «подобный»).

Вследствие постоянства числа электронов на двух внешних оболочках и возрастания атомного номера положительного заряда ядра имеет место т. н. **актиноидное сжатие**: у нейтральных атомов и ионов актиноидов с одинаковым зарядом при увеличении атомного номера радиус не увеличивается, как это бывает обычно, а несколько уменьшается.

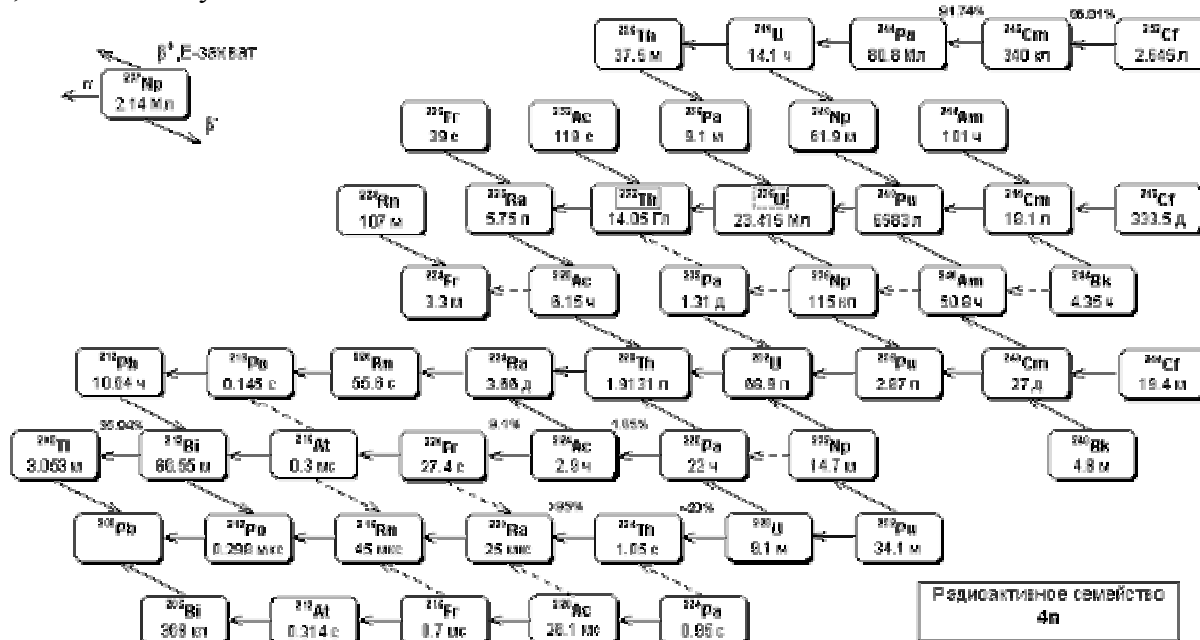


Рис. 1. Радиоактивное семейство 4n (Если доля распада по данному каналу меньше 1%, то он обозначен штриховой линией. Если доля распада больше 1% и меньше 99%, то она указана над соответствующей линией).

Гипотезу о существовании семейства актиноидов, аналогичного семейству лантаноидов, выдвинул впервые в 1942 Г.Т.Сиборг на основе анализа химических свойств элементов с атомными номерами 95-97 и более тяжелых (под руководством и при участии Сиборга открыто 9 актиноидов).

Замечание 1. Если бы уран и заурановые элементы были аналогами не редкоземельных элементов, а W, Re, Os и т.д., то по мере перехода к более тяжелым элементам устойчивость высших валентностей возрастала бы. На самом же деле, наоборот, от U к Am возрастают трудности перехода от низших к высшим валентностям.

Замечание 2. Далеко не все ученые придерживаются концепции актиноидов. Так, известный французский радиохимик М. Гайсинский всегда считал, что ряд химических элементов, для которых трехвалентное состояние — основное начинается с юрия. Он скептически относился к актиноидной теории и группу элементов от 96-го до 103-го называл

С точки зрения радиоактивности, многие изотопы актиноидов объединяются в 4 семейства генетически связанных радионуклидов (Рис.1-4), которые включают естественные ряды урана-238, урана-235, тория и нептуния.

Рассмотрим теперь физические и химические свойства наиболее важных актиноидов.

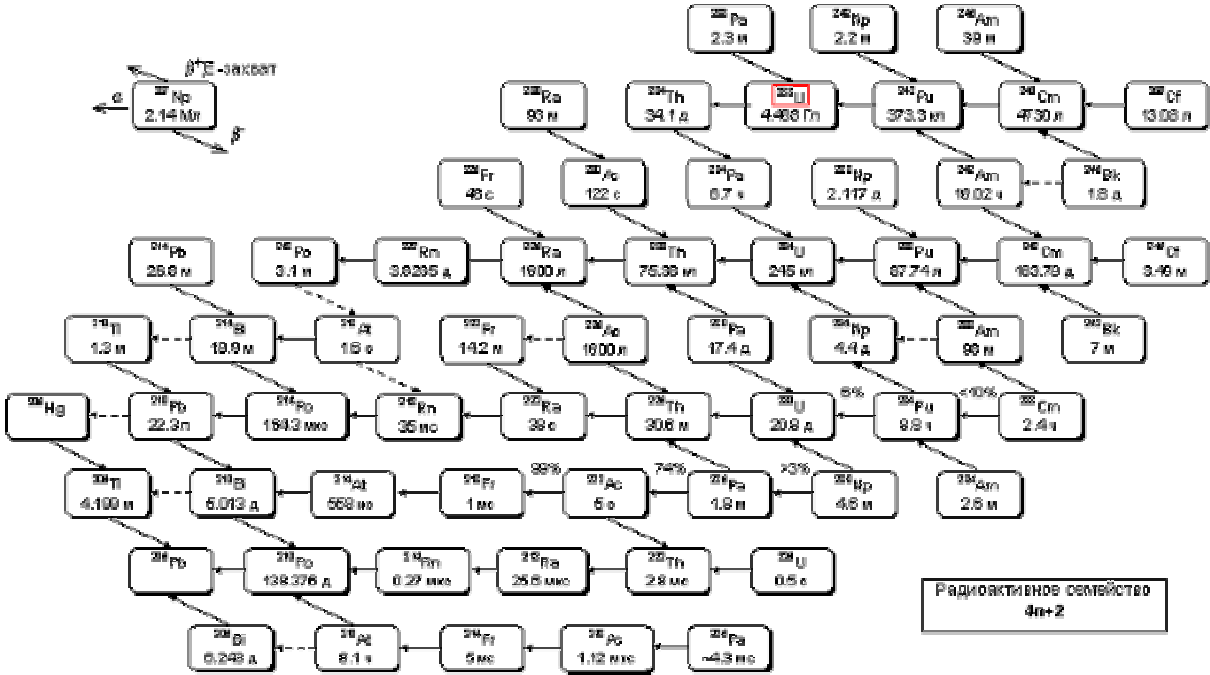


Рис.3. Радиоактивное семейство 4n+2.

Вопрос о положении в периодической системе элементов, расположенных за актинием, до сих пор остается дискуссионным. В настоящее время имеется много доказательств справедливости актиноидной гипотезы (электронные конфигурации атомов, спектры и магнитные свойства актиноидных и лантаноидных элементов, данные о свойствах и положении в периодической системе элементов с $Z < 104$). Однако такое размещение трансактиниевых элементов неоспоримо. Актиниоды по своему химическому поведению занимают промежуточное положение между элементами f - и d -серий. Это объясняется тем, что энергии связи $5f$ - и $6d$ -электронов очень близки, — для перехода $6d \rightarrow 5f$ достаточна энергия, выделяющаяся при обычных химических реакциях. Этим обусловлена трудность отнесения валентных электронов к определенному подуровню для актиноидов Th Cm и большое многообразие у них валентных состояний по сравнению с соответствующими лантаноидами. Последнее определяет двойственность химического поведения легких актиноидов. С одной стороны, они являются аналогами соответствующих лантаноидов ($4f$ -элементов), с другой стороны, проявляют свойства d -элементов (особенно $3d$ -серии).

По мере заполнения электронами $5f$ -подуровня относительная энергия $5f$ -электронов уменьшается и становится меньше энергии $6d$ -подуровня. С этим связано уменьшение разнообразия валентных форм у тяжелых актиноидов, которые во все большей степени проявляют свойства, аналогичные свойствам лантаноидов. Вместе с тем при рассмотрении аналогии необходимо учитывать несколько большее значение радиусов ионов актиноидов по сравнению с радиусами соответствующих лантаноидов. Так, Am^{3+} ($r = 0,099$ нм) по своему поведению ближе к Nd^{3+} ($r = 0,995$ нм), чем к Eu^{3+} ($r = 0,0950$ нм) (Табл. 1).

Электронные структуры атомов актиния и актиноидов в основном состоянии (сверх структуры радона), а также их степени окисления и ближайшие химические аналоги представлены в Табл. 1.

Табл. 1. Электронная структура и степени окисления актиния и актиноидов*

Порядковый номер и символ элемента	Электронная структура	Степени окисления	Ближайший химический аналог
89 Ac	$6d^1 7s^2$	(+2),+3	La
90 Th	$6d^2 7s^2$	(+2),(+3),+4	Cl, Zr, Hf
91 Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	(+2),(+3),+4,+5	La-Pa(III); Hf, Zr-Pa(IV); Nb, Ta-Pa(V)
92 U	$5f^3 6d^1 7s^3$	(+2),(+3),+4,+5,+6	La-U(III); W-U(VI); Th-U(IV)
93 Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	(+2),(+3),+4,+5,+6,+7	La-Np, Pu(III); U-Np, Pu(VI)
94 Pu	$5f^6 7s^3$	(+2),+3,+4,+5,+6,+7	Re, Mn-Np, Pu(VII)

95 Am	$5f^7 7s^2$	(+2),+3,(+4),+5,+6,(+7)	La-Am(III)
96 Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	+3,(+4)	TR**
97 Bk	$5f^9 7s^2$	+3,+4	
98 Cf	$5f^{10} 7s^2$	+2,+3,(+4)	
99 Es	$5f^{11} 7s^2$	+2,+3	
100 Fm	$5f^{12} 7s^2$	+2,+3	
101 Md	$5f^{13} 7s^2$	(+1),+2,+3	
102 (No)	$5f^{14} 7s^2$	+2,(+3)	
103 (Lr)	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	+3	

*Выделены наиболее устойчивые степени окисления. В скобках приведены наиболее характерные валентные состояния.

**TR - лантаноид, имеющий наиболее близкий ионный радиус.

Принимая во внимание ограниченность данных по химии тяжелых актиноидов, можно ожидать проявления ими новых, еще не установленных степеней окисления, например +4 у эйнштейния в виде EsO_2 , +5 — у берклия, калифорния и эйнштейния в виде соединений типа LiMeO_6 .

Экспериментальные данные демонстрируют существенное различие в поведении $4f$ - и $5f$ -элементов. Это явилось причиной многочисленных попыток иного размещения актиноидов в периодической системе.

Одной из первых попыток размещения $5f$ -элементов по группам периодической системы являлась гипотеза М. Гайсинского. Однако положенный в ее основу принцип аналогии химических свойств не является однозначным; по мере получения новых данных по химии $5f$ -элементов менялось и предлагаемое Гайсинским представление о положении их в периодической системе. В основе концепции А.А.Чайхорского лежит факт проявления степени окисления +4 у девяти из тринадцати актиноидов. Согласно этой гипотезе родоначальником $5f$ -семейства является не актиний, а торий. Принцип размещения f -элементов по группам периодической системы, предложенный в 1963 г. В. К. Григоровичем, заключается в том, что номер группы, в которую следует поместить определенный f -элемент, равен сумме валентных s -, d - и f -электронов (за исключением наполовину (f^7) и полностью (f^{14}) заполненного f -подуровня). Согласно Григоровичу, во второй—восьмой группах 6-го и 7-го периодов имеются три подгруппы: подгруппа s -и p -элементов d -элементов и подгруппа f -элементов. В каждой группе содержится по два f -элемента, которые располагаются так (7-й период):

Группа	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Элемент				Th Pa	U Np	Pu	
				Bk Gf	Es Fm	Md	
	Am	Cm					
	102	103					

Еще один вариант размещения f -элементов по группам был предложен в 1972 г. И. А. Лебедевым. Он делает заключение о строении 6-го и 7-го периодов по аналогии с первыми пятью периодами периодической системы. У элементов 6-го и 7-го периодов происходит одновременное заполнение электронных оболочек (N , O и P или O , P и Q соответственно); эти периоды должны включать три ряда и три подгруппы в каждой группе. Лебедев размещает f -элементы в отдельных подгруппах I—VIII групп (6-й и 7-й периоды). Однако в гипотезе Лебедева принцип размещения f -элементов по группам, основанный на химических свойствах, достаточно условен.

Таким образом, пока отсутствует единая точка зрения на размещение $5f$ -элементов в периодической системе. Как уже указывалось, наиболее признанной в настоящее время является актиноидная гипотеза, роль которой в открытии, идентификации и изучении химических свойств трансурановых элементов весьма велика.

При использовании наиболее широко распространенного варианта короткой формы периодической системы необходимо помнить о двойственной природе легких актиноидов (торий-америций); об отсутствии полной химической аналогии между элементами $4f$ - и $5f$ -семейств; о том, что актиноиды в высших степенях окисления (более 3) не имеют прямых химических аналогов. Как указывалось ранее, актиноиды по химическим свойствам занимают промежуточное положение между f - и d -элементами. Особенно отчетливо своеобразие химических свойств проявляется у элементов от актиния до кюрия. Для элементов от урана до америция характерно наибольшее разнообразие степеней окисления. Несмотря на то что их устойчивость различна для каждого из рассматриваемых элементов, поведение их однотипных химических форм имеет много общего. Особенностью наиболее тяжелых актиноидов, начиная с кюрия, является резкое понижение энергии $5f$ -электронов после сформирования наполовину заполненного $5f$ -подуровня у америция. Это определяет устойчивость степени окисления + 3 для данных актиноидов и аналогично их поведения с поведением соответствующих лантаноидов.

2. ТОРИЙ

90

Th

ТОРИЙ
(232,038)
6d²7s²

2
10
18
32
18
8
2

Торий (Thorium), Th, - химический элемент III группы периодической системы, первый член группы актинидов; порядковый номер 90, атомный вес 232.038.

В 1828 году, анализируя редкий минерал, найденный в Швеции, Йенс Якоб Берцелиус обнаружил в нем окись нового элемента. Этот элемент был назван торием в честь всемогущего скандинавского божества Тора (Тор - коллега Марса и Юпитера: – бог войны, грома и молнии.). Получить чистый металлический торий Берцелиусу не удалось. Чистый препарат тория был получен лишь в 1882 другим шведским химиком - первооткрывателем скандия - Ларсом Нильсоном. Радиоактивность тория открыта в 1898 году независимо друг от друга одновременно Марией Склодовской-Кюри и

Гербертом Шмидтом.

2.1 Изотопы тория

Природные радиоактивные изотопы: ²²⁷Th, ²²⁸Th (1,37-100 %), ²³⁰Th, ²³¹Th, ²³²Th (~100%), ²³⁴Th. Известно девять искусственных радиоактивных изотопов тория. ²²⁸Th — α-, γ-излучатель. Средняя энергия α-излучения ²²⁶Th, ²²⁷Th, ²²⁸Th, ²²⁹Th, ²³⁰Th, ²³²Th равна соответственно 6,42; 5,95; 5,49; 4,95; 1,38·10⁻²; 4,07 МэВ/(Бк·с).

Торий – природный радиоактивный элемент, родоначальник семейства тория. Известны 12 изотопов, однако природный торий практически состоит из одного изотопа ²³²Th (T_{1/2}=1,4·10¹⁰ лет, α-распад). Его удельная радиоактивность 0.109 микрокюри/г. Распад тория приводит к образованию радиоактивного газа – торона (радон-220), который представляет опасность при вдыхании. С ²³²Th в равновесии находится ²³⁸Th (RdTh, T_{1/2}=1,91 лет). Четыре изотопа тория образуются в процессах распада ²³⁸U (²³⁰Th (ионий, Io, T=75.380 лет) и ²³⁴Th (уранX1, UX1, T=24.1 дня)) и ²³⁵U (²²⁷Th (радиоактиний, RdAc, T=18.72 дн. и ²³¹Th (уран Y, UY, T=1.063 дня). Для практических применений, единственными изотопами, присутствующими в заметных количествах в очищенном тории - ²²⁸Th и ²³⁰Th, т.к. остальные имеют очень короткий период полураспада, и ²²⁸Th распадается после нескольких лет хранения. Искусственные изотопы тория большей частью короткоживущие; из них большой период полураспада имеет только ²²⁹Th (T_{1/2}=7340 лет), принадлежащий к искусственному радиоактивному семейству нептуния.

Сечение захвата тепловых нейтронов изотопом ²³²Th 7,31 барн/атом.

Радиоактивные изотопы тория получают из монацитовых руд, используя чаще всего серноокислотный метод разложения. Образуются при нейтронной бомбардировке ²²⁷Th, ²²⁸Th, ²³⁰Th, ²³¹Th, ²³²Th и ²³⁴Th, либо являются членами искусственно образованных цепочек распада.

Табл. 2. Некоторые изотопы тория

2.2 Торий в природе

Торий, как радиоактивный элемент, является одним из источников радиоактивного фона Земли. Содержание тория в минерале торияните составляет от 45 до 88 %, в минерале торите — до 62%. Содержание тория в речной воде 8,1·10⁻⁴ Бк/л. Это на порядок ниже, чем урана, и на два порядка ниже, чем ⁴⁰K (3,7·10⁻² Бк/л).

Тория в природе значительно больше урана. В ничтожных количествах он

встречается даже в гранитах. Содержание тория в земной коре 8·10⁻⁴ вес.%, примерно столько же, сколько свинца. В природных соединениях торий связан с ураном, редкоземельными элементами и цирконием, относится к типично литосферным элементам и концентрируется преимущественно в верхних слоях литосферы. Торий обнаружен более чем в 100 минералах, представляющих собой кислородные соединения, преимущественно оксиды и значительно реже – фосфаты и карбонаты. Более 40 минералов являются соединениями тория или же торий входит в них в качестве одного из главных компонентов. Основными промышленными минералами тория являются монацит (Ce, La, Th...)PO₄, торит ThSiO₄ и торианит (Th,U)O₂. Торит очень богат торием (45 до 93% ThO₂), но редок, так же как и другой богатый ториевый минерал - торианит (Th, U)O₂, содержащий от 45 до 93% ThO₂. Важный минерал тория - монацитовый песок. В общем виде его формулу записывают в виде (Ce, Th)PO₄, но он содержит кроме церия еще лантан, празеодим,

Радио- нуклид	T _{1/2}	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характери- стическое, γ- и анни- гиляционное излучение	β-излучение, конверсион- ные элек- троны и электроны Оже	
²²⁶ Th	30,9 мин	α	8,75·10 ⁻³	2,11·10 ⁻²	²²² Ra радиоакт.
²²⁷ Th	18,718 сут	α	1,06·10 ⁻¹	4,57·10 ⁻²	²²³ Ra радиоакт.
²²⁸ Th	1,9131 года	α	3,30·10 ⁻³	2,05·10 ⁻²	²²⁴ Ra радиоакт.
²²⁹ Th	7340 лет	α	9,54·10 ⁻²	1,14·10 ⁻¹	²²⁵ Ra радиоакт.
²³⁰ Th	7,7·10 ⁴ лет	α	1,55·10 ⁻³	1,46·10 ⁻²	²²⁶ Ra радиоакт.
²³¹ Th	25,52 ч	β ⁻	2,55·10 ⁻²	1,63·10 ⁻¹	²³¹ Pa радиоакт.
²³² Th	1,405·10 ¹⁰ лет	α	1,33·10 ⁻³	1,52·10 ⁻²	²²⁸ Ra радиоакт.
²³⁴ Th	24,1 сут	β ⁻	9,34·10 ⁻³	5,92·10 ⁻²	^{234m} Pa радио- акт. (0,998) ²³⁴ Pa радиоакт. (0,002)

неодим и другие редкие земли, а также - уран. Тория в монаците - от 2.5 до 12%. Богатые монацитовые россыпи есть в Бразилии, Индии, США, Австралии, Малайзии. Известны и жильные месторождения этого минерала - на юге Африки.

Монацит – минерал прочный, устойчивый против выветривания. При выветривании горных пород, особенно интенсивном в тропической и субтропической зонах, когда почти все минералы разрушаются и растворяются, монацит не изменяется. Ручьи и реки уносят его к морю вместе с другими устойчивыми минералами – цирконом, кварцем, минералами титана. Волны морей и океанов довершают работу по разрушению и сортировке минералов, накопившихся в прибрежной зоне. Под их влиянием происходит концентрирование тяжелых минералов, отчего пески пляжей приобретают темную окраску. Так на пляжах формируются монацитовые россыпи – «чёрные пески».

2.3 Физические и химические свойства

Торий – серебристо-белый блестящий металл, пластичный, легко подвергающийся механической обработке (легко деформируется на холоду), стойкий к окислению в чистом виде, но обычно медленно тускнеющий до темного цвета с течением времени. Образцы металлического тория с содержанием оксида тория 1,5—2% очень устойчивы к окислению и долгое время не тускнеют. До 1400°C устойчива кубическая гранецентрированная решетка, $a=0,5086$ нм, выше этой температуры кубическая объемно-центрированная, $a=0,41$ нм. Атомный диаметр тория в α -форме 0,359 нм, в β -форме 0,411 нм. Ионные радиусы Th^{3+} 0,108 нм, Th^{4+} 0,099 нм.

Основные свойства тория: плотность: 11.724 г/см³; температура плавления: 1750°C; температура кипения: 4200 °C. Теплота плавления 4,6 ккал/моль, теплота испарения 130-150 ккал/моль, атомная теплоёмкость 6,53 кал/г-ат.град (25°), теплопроводность 0,090 (20°) кал/см.сек.град, удельное электросопротивление $15 \cdot 10^{-6}$ ом.см (25°). Работа выхода электронов 3,51 эВ. При температуре 1,3-1,4К торий становится сверхпроводником.

Торий медленно холодной разрушается водой, но в горячей воде скорость коррозии тория и сплавов на его основе в сотни раз выше, чем у алюминия. Порошок металлического тория пирофорен (поэтому его хранят под слоем керосина). При нагреве в воздухе он загорается и горит ярким белым светом. Чистый торий - мягкий, очень гибкий и ковкий, с ним можно работать непосредственно (холодный прокат, горячая штамповка и т.п.), однако его протяжка затруднительна из-за низкого предела прочности на разрыв. Содержание оксида сильно затрагивает механические свойства тория; даже чистые образцы тория обычно содержат несколько десятых процента оксида тория. При сильном нагреве он взаимодействует с водородом, галогенами, серой, азотом, кремнием, алюминием и рядом других элементов. Интересным свойством металлического тория является растворимость в нем водорода, возрастающая с понижением температуры. Он плохо растворяется в основных кислотах, за исключением соляной. Он малорастворим в серной и азотной кислотах. Металлический торий растворим в концентрированных растворах HCl (6—12 моль/л) и HNO₃ (8—16 моль/л) в присутствии иона фтора.

По химическим свойствам торий, с одной стороны, является аналогом церия, а с другой — циркония и гафния. Торий способен проявлять степени окисления +4, +3 и +2, из которых наиболее устойчивой является +4. Она же является единственной степенью окисления тория в растворе. Степени окисления +3 и +2 торий имеет в галогенидах ThΓ₃ и ThΓ₂ (где Γ — Br, I), полученных при действии очень сильных восстановителей только в твердой фазе.

Торий по внешнему виду и температуре плавления напоминает платину, по удельному весу и твердости - свинец. В химическом отношении у тория мало сходства с актинием (хотя его и относят к актинидам), но много сходства с церием и другими элементами второй подгруппы IV группы. Лишь по структуре электронной оболочки атома - он равноправный член семейства актинидов. Электронная конфигурация атома тория $6d^2 7s^2$ или $5f 6d 7s^2$. Энергия ионизации (эВ): $\text{Th}^0 \rightarrow \text{Th}^+ \rightarrow \text{Th}^{2+} \rightarrow \text{Th}^{3+} \rightarrow \text{Th}^{4+}$ соответственно равны 6,95; 11,5; 20,0 и 28,7.

Хотя торий относится к семейству актинидов, по некоторым свойствам он близок также ко второй подгруппе IV группы периодической системы – Ti, Zr, Hf. Сходство тория с редкоземельными элементами связано с близостью величин их ионных радиусов, которые для всех этих элементов находятся в пределах 0.99 - 1.22 А. В соединениях ионного или ковалентного типа торий почти исключительно четырехвалентен. При образовании полуметаллической связи (например, в сульфидах, карбидах и др.) наблюдаются иногда значительные отклонения от нормальной валентности. Торий примерно так же отрицателен, как Mg. Химические свойства тория определяются большими размерами его атома и ионов, высоким зарядом 4-валентного иона и небольшой суммой ионизационных потенциалов. Ион Th^{4+} отличается сильной склонностью к гидролизу и образованию комплексных соединений.

ThO₂ – основной оксид тория (структура флюорита) получается при сжигании тория на воздухе. Прокаленная ThO₂ почти не растворяется в растворах кислот и щелочей; процесс растворения в азотной кислоте резко ускоряется при добавлении незначительных количеств ионов фтора. Окись тория является

довольно тугоплавкой субстанцией - ее температура плавления 3300°C - самая высокая из всех оксидов и выше большинства других материалов, за несколькими исключениями. Это свойство когда-то рассматривалось для основного коммерческого использования тория как огнеупорной керамики - в основном в керамических деталях, огнеупорных литевых формах и тиглях. Но, выдерживая высочайшие температуры, окись тория частично растворяется во многих жидких металлах и загрязняет их. Самое широкое применение окиси было в производстве газонакалильных сеток для газовых фонарей.

При взаимодействии растворов солей тория со щелочами или аммиаком выделяется осадок гидроокиси $\text{Th}(\text{OH})_4$, причем осаждение начинается при pH 3,5-3,6, в то время как гидроокиси 3-валентных редкоземельных элементов осаждаются при pH 7 - 8, что используется в технике для грубого разделения тория и редких земель. Гидроокись тория отличается основным характером. Гидроокись тория отличается основным характером – растворяется в разбавленных кислотах и не растворяется в щелочах; легко растворима в растворах некоторых солей, например, карбонатов щелочных металлов, оксалатов аммония и др. с образованием комплексных соединений. При нагревании до 470° и выше $\text{Th}(\text{OH})_4$ теряет воду и превращается в ThO_2 .

Ион Th^{4+} обладает большим зарядом, относительно малым радиусом и большим числом электронных уровней, свободных для образования донорно-акцепторных связей с электронодонорными лигандами. Это объясняет склонность тория к образованию многочисленных интерметаллических (с натрием, медью, ртутью, цинком, алюминием и другими металлами) и комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами.

Из растворимых соединений тория представляют интерес его комплексные соединения с анионами различных кислот, например хлоридами, нитратами, карбонатами, оксалатами, Цитратами и др. При этом с анионами Cl^- , ClO_3^- , и BrO_3^- торий образует только катионные комплексы состава $[\text{ThA}]^{4-n}$, где $n = 1, 2, 3$. В присутствии, всех других лигандов торий, в зависимости от условий, может находиться в форме как катионных, так и анионных комплексов. Характерным свойством тория является также его способность образовывать внутрикомплексные соединения с такими реагентами, как ТТА, 8-оксихинолином, ацетилацетоном, комплексонами и др.

Для тория в степени окисления +4 характерны координационные числа 6, 8 и реже 10 и 12. Комплексные соединения тория с более низкими координационными числами, например ThCl_4 , как правило, в растворах сольватированы или гидратированы. В слабокислых растворах $\text{Th}(+4)$ заметно гидролизуетсся с образованием как мооядерных $\text{Th}(\text{OH})^{4-n}$ (где $n = 1\div 3$), так и полиядерных продуктов состава $\text{Th}_2(\text{OH})^{6+}$, $\text{Th}[(\text{OH})_3\text{Th}]_n^{(n+4)+}$, и др.

Моноокись тория ThO , видимо, все-таки существует. В литературе описана ее кристаллическая решетка, аналогичная решетке хлористого натрия. Под действием перекиси водорода образуется перекись тория, которой раньше приписывали формулу Th_2O_7 . Начинает выпадать в осадок уже при pH=3,5, в то время как гидроокиси трехвалентных редких земель получают лишь при pH=7...8. Это свойство используют для грубого разделения редкоземельных элементов и тория.

Известно довольно много галогенидов тория: три хлорида, три бромида, три иодида и фторид (валентности тория в этих соединениях: 4+, 3+ и 2+). Хлориды и фторид бесцветны, бромиды и иодиды желтого цвета. Безводный тетрахлорид очень гигроскопичен. Для практики наиболее важны фторид ThF_4 и иодид ThI_4 . Первый используют для получения тория электролизом и для растворения его в азотной кислоте: чистый торий в чистой HNO_3 не растворяется, необходима добавка фторида. Тетраиодид же используют для получения тория высокой чистоты, поскольку при температуре выше 90°C это соединение способно к термической диссоциации:



При нагревании тория в атмосфере водорода до 400...600°C образуется его гидрид ThH_2 . Если, не меняя условий, начать снижать температуру, то при 250...320°C происходит дальнейшее насыщение тория водородом и образуется гидрид состава Th_4H_{15} . Иногда гидриды тория применяют для получения высокочистого тория.

Нитрат тория известен в виде кристаллогидратов с 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 12 молекулами воды; есть указания на существование безводной соли. Товарный нитрат представляет собой соль состава $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, хорошо растворим в воде и во многих кислородосодержащих органических растворителях – спиртах, кетонах, эфирах. Это обстоятельство используется в технике для извлечения нитрата тория из водных растворов несмешивающимися с водой органическими растворителями, при содержании в водной фазе так называемых высаливателей – нитратов некоторых металлов первых трёх групп периодической системы. В связи со значительным различием коэффициента распределения нитратов тория и редкоземельных элементов между водной и органической фазами обеспечивается эффективное разделение тория и редких земель.

Фосфаты тория известны в виде средней $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и кислой $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ солей, выделяющихся из водных солей тория при добавлении соответственно H_3PO_4 и Na_2HPO_4 . Фосфаты

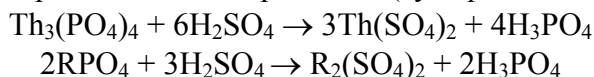
нерастворимы в воде, но растворяются в кислотах. Описан также гипофосфат $\text{ThP}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, выделяющийся в виде аморфного осадка при взаимодействии раствора нитрата тория с гипофосфатом натрия.

2.4 Производство тория

Торий получают переработкой монацитового песка, который перемешан с кварцевым, цирконовым, рутиловым... Поэтому первая стадия производства тория – получение чистого монацитового концентрата. Для отделения монацита используют разные способы и приспособления. Первоначально грубо отделяют его на дезинтеграторах и концентрационных столах, используя разницу в плотности минералов и их смачиваемости различными жидкостями. Тонкого разделения достигают путем электромагнитной и электростатической сепарации. Полученный таким образом концентрат содержит 95...98% монацита. Отделение тория чрезвычайно затруднено, поскольку монацит содержит элементы, по свойствам близкие к торию, – редкоземельные металлы, уран...

Из многочисленных методов вскрытия монацитовых концентратов промышленное значение имеют лишь два:

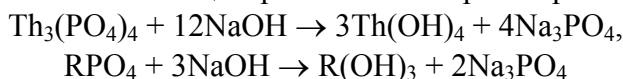
- 1) Обработка крепкой серной кислотой при 200°C (сульфатизация):



где R – сумма редкоземельных элементов.

Образующиеся сульфаты тория, урана и редких земель растворимы в воде.

- 2) Обработка тонокоизмельчённого концентрата 45%-ным раствором NaOH при 140° :



Здесь ценнейшие компоненты монацита остаются в осадке в виде твердых гидроокисей, которые затем превращают в растворимые соединения.

Отделение урана и тория от редких земель происходит на следующей стадии. Сейчас для этого в основном используют процессы экстракции. Чаще всего из водных растворов торий и уран экстрагируют несмешивающимся с водой трибутилфосфатом. Разделение урана и тория происходит на стадии избирательной реэкстракции. При определенных условиях торий из органического растворителя перетягивается в водный раствор азотной кислоты, а уран остается в органической фазе. После того как торий отделен, нужно превратить его соединения в металл. Распространены два способа: восстановление двуокиси ThO_2 или тетрафторида ThF_4 металлическим кальцием и электролиз расплавленных галогенидов тория. Обычно продуктом этих превращений бывает ториевый порошок, который затем спекают в вакууме при $1100\text{...}1350^\circ\text{C}$.

Многочисленные сложности ториевого производства усугубляются необходимостью надежной радиационной защиты.

Отделение тория от большинства элементов, кроме Y, Sc и лантаноидов, производится в виде оксалата. Широко распространено осаждение тория иодатом калия: при этом соосаждаются Sc, Ti и Zr, а также 4-валентные Ce и U. При предварительном введении перекиси водорода Ce восстанавливается до 3-валентного, а U окисляется до 6-валентного, что предотвращает их осаждения. Для отделения тория применяется также ряд органических реагентов – себациновая, фениларсоновая, и м-нитробензойная кислоты. Методы выделения тория из минералов типа монацита и ортита и отделения его от сопутствующих редкоземельных элементов основаны на экстракции тория ТБФ из азотнокислых растворов после его отделения от основной массы редкоземельных элементов дробным осаждением менее растворимого сульфата тория. Для количественного извлечения тория необходимо проведение многоступенчатого процесса экстракции (5—6 ступеней).

В аналитической химии для экстракционного выделения тория широкое применение нашли хелатообразующие реагенты (ТТА, 8-оксихинолин и др.) и высокомолекулярные амины. Кроме того, для аналитического выделения тория могут быть использованы методы осаждения и соосаждения, а также метод ионообменной хроматографии. Последний основан на том, что Th^{4+} очень сильно адсорбируется катионитами и в отличие от Me^{3+} , Me^{2+} и Me^{+} не вымывается растворами соляной и азотной кислот любой концентрации. В качестве элюента для тория используются растворы комплексообразующих реагентов (чаще всего раствор щавелевой кислоты концентрацией 0,5 моль/л). Малая устойчивость анионных комплексов тория с хлорид- и нитрат-ионами позволяет отделять его от урана, нептуния и плутония, а также других переходных элементов, образующих комплексы, адсорбируемые анионитами. Методы соосаждения со специфическими (La, Ce) и неспецифическими ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, BiPO_4 и др.) носителями используются в основном для получения препаратов ^{228}Th , ^{230}Th и ^{234}Th , применяемых в качестве радиоактивных индикаторов.

При весовом определении тория чаще всего используется осаждение щавелевой кислотой с прокаливанием оксалата до двуокиси или же осаждение и непосредственное взвешивание двойного иодата тория и калия. Из объемных методов применяют комплексометрическое титрование в присутствии ряда индикаторов. В основу

колориметрических методов положены реакции образования окрашенных соединений тория с органическими реагентами, чаще всего с ТОРОНОМ (красно-фиолетового цвета) и арсеназо III (сине-красного цвета).

В зависимости от поставленной задачи при определении тория используются гравиметрические, объемные, колориметрические и радиометрические методы. Стандартным гравиметрическим методом является осаждение тория растворами аммиака или щавелевой кислоты с последующим прокаливанием до ThO_2 . Объемные методы основаны на титровании трилоном-Б или осаждении тория в виде труднорастворимых соединений постоянного состава и определении его по избытку осадителя. Для определения малых количеств тория применяются колориметрические методы с использованием торона или *n*-арсоновой кислоты, а также радиометрические методы. Непосредственное радиометрическое определение тория (^{232}Th) затруднено из-за его очень большого периода полураспада. В связи с этим радиометрическое определение тория производится по продуктам его распада при наличии радиоактивного равновесия. Известен также метод радиометрического титрования тория. Титрование в этом случае производится фосфатом натрия, меченным радиоактивным изотопом фосфора ^{32}P .

Качественно и полуколичественно торий можно определять методами оптического спектрального рентгеноспектрального анализа. Чувствительность рентгеноспектрального определения тория достигает 0,1%. Радиохимическое определение тория в случае равновесия с его продуктами распада возможно по накоплению торона. Используется также радиометрический метод определения тория по α -излучению продуктов распада.

2.5 Применение тория

Сейчас торий используется для легирования некоторых сплавов. Торий заметно повышает прочность и жаростойкость сплавов на железной, никелевой, кобальтовой, медной, магниевой или алюминиевой основе. Большое значение имеют многокомпонентные сплавы на магниевой основе, содержащие торий, а также Zn, Zr, и Mn; сплавы отличаются небольшим удельным весом, хорошей прочностью, высокой стойкостью при повышенных температурах. Эти сплавы применяют для деталей реактивных двигателей, управляемых снарядов, электронной и радарной аппаратуры.

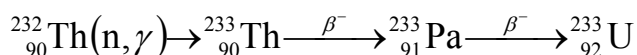
В XIX веке двуокись ThO_2 применяли в производстве газонакалильных сеток - газовое освещение было распространено больше, чем электрическое. Изобретенные австрийским химиком Карлом Ауэром фон Вельсбахом колпачки из окислов церия и тория увеличивали яркость и преобразовывали спектр пламени газовых рожков – свет их становился ярче, ровнее. Из двуокиси тория – соединения весьма тугоплавкого – пробовали делать и тигли для выплавки редких металлов. Но, выдерживая высочайшие температуры, это вещество частично растворялось во многих жидких металлах и загрязняло их. Потому тигли из ThO_2 широкого распространения не получили.

Торий применяется как катализатор - в процессах органического синтеза, крекинга нефти, при синтезе жидкого топлива из каменного угля, гидрирования углеводородов, а так же в реакциях окисления NH_3 до HNO_3 и SO_2 до SO_3 .

В связи со сравнительно малой работой выхода электрона и высокой электронной эмиссией торий применяют как электродный материал для некоторых типов электронных ламп. Торий используется так же как геттер в электронной промышленности.

Важнейшей областью применения тория является ядерная техника. В ряде стран построены атомные реакторы в которых в качестве топлива используется металлический торий, карбид тория, Th_3Bi_5 и др., часто в смеси с ураном и его соединениями

Как уже упоминалось, торий-232 не способен делиться тепловыми нейтронами. Тем не менее торий является источником вторичного ядерного горючего (^{233}U), получаемого по ядерной реакции на тепловых нейтронах.



^{233}U - отличное ядерное горючее, поддерживающее цепное деление и имеющее некоторое преимущество перед ^{235}U : при делении его ядра выделяется больше нейтронов. Каждый нейтрон, поглощенный ядром ^{239}Pu или ^{235}U , дает 2.03 - 2.08 новых нейтронов, а ^{233}U - намного больше - 2.37.

С точки зрения ядерной индустрии, преимущество тория перед ураном заключается в высокой температуре плавления, в отсутствии фазовых превращений до 1400°C , в высокой механической прочности и радиационной устойчивости металлического тория и ряда его соединений (оксида, карбида, фторида). ^{233}U отличается высоким значением коэффициента воспроизводства тепловых нейтронов, обеспечивающим высокую степень их использования в ядерных реакторах. К недостаткам тория относится необходимость добавления к нему делящихся материалов для осуществления ядерной реакции.

Применение тория в качестве ядерного горючего затруднено прежде всего тем, что в побочных реакциях образуются изотопы с высокой активностью. Главный из таких загрязнителей ^{232}U - α - и γ -излучатель с периодом полураспада 73.6 года. Его использованию препятствует и то обстоятельство, что торий дороже урана, поскольку уран легче выделить из смеси с другими элементами. Некоторые урановые минералы

(уранит, урановая смолка) - это простые оксиды урана. У тория таких простых минералов (имеющих промышленное значение) нет. А попутное выделение из редкоземельных минералов осложнено сходством тория с элементами семейства лантана.

Главная проблема получения делящегося материала из тория состоит в том, что он изначально не присутствует в реальном реакторном топливе, в отличие от ^{238}U . Для использования ториевого воспроизводства высокообогащенный делящийся материал (^{235}U , ^{233}U , ^{239}Pu) должен использоваться в качестве топлива реактора с включениями тория только для возможности воспроизводства (т.е. не происходит или происходит незначительное выделение энергии, хотя сгорание ^{233}U , полученного на месте, может внести вклад в выделение энергии). С другой стороны, тепловые бридерные реакторы (на медленных нейтронах) способны использовать ^{233}U /торий цикл воспроизводства, особенно если в качестве замедлителя использовать тяжелую воду.

Тем не менее о торцевой ядерной энергетике следует думать всерьез. Запасы этого элемента только в редкоземельных рудах втрое превышают все мировые запасы урана. Это неминуемо приведет к увеличению роли ториевого ядерного горючего в энергетике будущего.

2.6 Физиологические свойства тория

Как ни странно, поступление тория в желудочно-кишечный тракт (тяжелый металл, к тому же радиоактивный!) не вызывает отравления. Объясняется это тем, что в желудке – кислая среда, и в этих условиях соединения тория гидролизуются. Конечный продукт – нерастворимая гидроокись тория, которая выводится из организма. Острое отравление способна вызвать лишь нереальная доза в 100 г тория...

Чрезвычайно опасно попадание тория в кровь. В этом, к сожалению, люди убедились не сразу.

В 20...30 годах при заболеваниях печени и селезенки для диагностических целей применяли препарат «торотраст», включавший окись тория. Врачи, уверенные в нетоксичности ториевых препаратов, прописывали торотраст тысячам пациентов. И тут начались неприятности. Несколько человек погибли от заболевания кроветворной системы, у некоторых возникли специфические опухоли. Оказалось, что, попадая в кровь в результате инъекций, торий осаждает протеин и тем способствует закупорке капилляров. Отлагаясь в костях близ кроветворных тканей, природный торий-232 становится источником гораздо более опасных для организма изотопов – мезотория, тория-228, торона. Естественно, что торотраст был срочно изъят из употребления.

При работе с торием и его соединениями возможно поступление в организм как самого тория, так и его дочерних продуктов. Наиболее вероятным путем проникновения аэрозольных частиц или газообразного продукта являются органы дыхания. Торий может поступать в организм также через ЖКТ и кожу, особенно поврежденную, имеющую мелкие ссадины, царапины. Соли тория, попадая в организм, подвергаются гидролизу с образованием труднорастворимого выпадающего в осадок гидроксида. Торий может существовать в ионной форме в исключительно низких концентрациях, в большинстве случаев он находится в виде агрегатов молекул (коллоид). Торий образует прочные комплексы с белками, аминокислотами и органическими кислотами. Очень мелкие частицы тория могут адсорбироваться на поверхности клеток мягких тканей.

Поступление тория в организм в течение суток составляет от 0,05 до 4 мг, а выделение его с мочой и калом — 0,1 и 2,9 мкг соответственно. Величина всасывания Т. из ЖКТ составляет $1 \cdot 10^{-4}$. Для растворимых комплексных соединений тория в концентрации 1—200 мг/мл она колеблется от $7 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}$. Нерастворимые соединения тория могут длительное время задерживаться в легких. Значительные количества тория определяются в пульмональных лимфатических узлах. Так, после ингаляции тория в легких собаки обнаружено 760 мкг/г, в лимфатических узлах — 3700 мкг/г. Распределение в организме тория зависит от пути введения. При внутри венном введении содержание радионуклида в почках, печени, селезенке и крови относительно больше, чем при подкожном или внутриартериальном введении. При введении небольших количеств тория он в основном откладывается в костях. При высоких дозах увеличивается депонирование тория в костном мозге, при более низких — в компактной части кости. Изучение микрораспределения показало, что ^{228}Th депонируется исключительно на поверхности костей, в то время как продукты распада накапливаются во всем объеме минеральной части кости. При нанесении на неповрежденную кожу нерастворимых соединений тория незначительные количества их обнаруживаются в крови; в случае растворимых соединений — в крови и внутренних органах.

Выведение конгломератов тория осуществляется с калом и через желчные пути печени. Мономерная форма тория выводится из организма преимущественно с мочой. Наибольшее количество тория выделяется в первые дни после поступления в организм. В первые сутки из организма крыс выделяется до 35% введенного тория; в последующие 30 сут радионуклид практически не выводится.

При поступлении тория через органы дыхания в выдыхаемом воздухе определяется торон. Поведение его в организме существенно отличается от других продуктов распада. При вдыхании он смешивается с легочным воздухом, диффундирует из легких в ток крови со скоростью около 20 % в мин и разносится по

организму. T_6 торона из крови составляет 4,5 мин. В опытах на собаках показано, что из крови 0,7 введенного тория перемещается в кость ($T_6 = 22$ годам), 0,04 депонируется в печени ($T_6 = 700$ сут), 0,16 равномерно распределяется по всем другим органам и тканям организма ($T_6 = 700$ сут).

^{228}Th в количестве $3,7\text{--}106\text{--}3,7\cdot 10^3$ Бк/кг вызывает гибель у собак в сроки от 5 сут до 3 лет. В отдаленные сроки после поражения радионуклидом происходит развитие злокачественных новообразований в костях.

При внутривенном введении торотраста непосредственная реакция организма заключается в быстро проходящей лихорадке, тошноте, кратковременной анемии, лейкопении или лейкоцитозе. Описаны деструктивные изменения кожи после терапевтического применения Т. Так, длительное использование обычных терапевтических доз Т. вызывает необратимые дегенеративно-атрофические изменения кожи с нарушением эпидермиса, подкожной ткани и кожных капилляров. В тяжелых случаях наблюдаются пузыри на коже с последующей некротизацией и образованием желтых твердых корочек. При лечении кожных поражений у больных через 4 года после терапевтического применения ^{324}Th наступает атрофия кожи. Торий способствует утолщению хрящей, нарушает рост костей. Может накапливаться в хрящевом скелете плода.

Отдаленные последствия могут возникнуть в результате отложения тория и продуктов его распада в костном мозге, при накоплении его в костях, а также вследствие депонирования в других органах и тканях. Латентный период развития новообразований обычно составляет несколько лет. Описан случай эндотелиальноклеточной саркомы печени у женщины через 12 лет после инъекции торотраста.

Отдаленные результаты обследования пациентов, которым проводили ангиографию с помощью торотраста оказались следующими. Первичные опухоли печени определены у 152 пациентов (35 %) и не обнаружены в контроле. Карциномы преобладали над саркомами. На выход опухолей печени влияла мощность дозы; от возраста пациента он не зависел. Миелопролиферативные заболевания наблюдали в 10 случаях с латентным периодом 25—39 лет и с поглощенной дозой 0,75—4 Гр. Кроме того, у 887 пациентов, получивших торотраст, выявлены следующие заболевания: лимфогранулематоз — 2 (контроль 0); лимфома — 5 (контроль 1), бронхогенная саркома — 13 (контроль 6), плевральная мезотелиома — 1 (контроль 0), остеосаркома — 1 (контроль 1), саркома на месте инъекции — 1 (контроль 0), цирроз печени — 90 (контроль 6).

Табл. 3. Гигиенические нормативы тория.

	Группа радиационной опасности	МЗА, Бк
^{227}Th	Б	$3,7\cdot 10^4$
$^{228}\text{Th}, ^{230}\text{Th}$	А	$3,7\cdot 10^3$
^{231}Th	В	$3,7\cdot 10^5$
$^{232}\text{Th}, ^{234}\text{Th}$	Г	$3,7\cdot 10^6$
Торий естественный *	Г	$3,7\cdot 10^6$ (900 г)

* При отсутствии операций, связанных с пылеобразованием, допускается МЗА, равная 1 кг.
Для категории А:

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДСА _А , Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
^{227}Th	Р	Кость	$21,1\cdot 10^1$	$1,6\cdot 10^4$	—
	НР	Почки	$7,4\cdot 10^1$	$9,9\cdot 10^4$	—
	НР	Легкие	$6,3\cdot 10^1$	$7,0\cdot 10^3$	$28,1\cdot 10^{-4}$
^{228}Th	Р	Кость	$21,5\cdot 10^1$	$4,4\cdot 10^2$	—
	НР	Почки	$7,8\cdot 10^1$	$2,9\cdot 10^3$	—
	НР	Легкие	$6,3\cdot 10^1$	$26,6\cdot 10^1$	$10,5\cdot 10^{-5}$
^{230}Th	Р	Кость	$85,1\cdot 10^1$	$10,4\cdot 10^1$	$4,1\cdot 10^{-5}$
		Почки	92,5	$24,4\cdot 10^1$	—
	НР	Легкие	$3,1\cdot 10^2$	$4,4\cdot 10^2$	—
^{231}Th	Р	ЖКТ (НТК)	—	$5,6\cdot 10^1$	22,2
	НР	ЖКТ (НТК)	—	$5,6\cdot 10^1$	—
^{232}Th	Р	Кость	$7,8\cdot 10^2$	$9,3\cdot 10^1$	$3,7\cdot 10^{-5}$
		Почки	$1,1\cdot 10^2$	$28,5\cdot 10^1$	—
	НР	Легкие	$3,21\cdot 10^2$	$4,4\cdot 10^2$	—
^{234}Th	Р	Кость	$9,3\cdot 10^4$	$5,6\cdot 10^2$	—
		Почки	$9,9\cdot 10^3$	$10,4\cdot 10^6$	—
	НР	Легкие	$3,3\cdot 10^4$	$28,1\cdot 10^3$	1,1
Торий естественный	Р	Кость	—	$15,2\cdot 10^1$	$6,3\cdot 10^{-5}$
				19 мг/год	$7,5\cdot 10^{-6}$ мг/л
		Почки		$5,2\cdot 10^2$	—
				63 мг/год	
	НР	Легкие	$10,4\cdot 10^2$ 13 мг	329,3 40 мг/год	

Определение содержания тория в организме проводят измерением α -, γ -излучения в выдыхаемом воздухе (тороне), а также в крови, выделениях, промывных водах, рвотных массах; в воздухе — контролируют по уровню γ -излучения.

Определение тория в почве, иле и растительности с реактивом арсеназо III основано на предварительном извлечении тория из пробы путем соосаждения с кальцием в виде оксалата, очистке от примесей на анионите АВ-17 с последующим фотометрическим определением с арсеназо III. Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-6}$ г/проба; погрешность $\pm 10\%$. В природных и сточных водах торий определяют фотометрическим методом с арсеназо III. Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-3}$ мг Th/л; погрешность $\pm 10\%$. Метод определения тория в почве, золе костей и молоке основан на соосаждении тория с оксалатом и последующем фотометрическом определении с реактивом «Торон». Чувствительность метода 10^{-5} г/проба; погрешность $\pm 20\%$. Определение суммы изотопов тория в почве, иле и растительности основано на выделении изотопов на катионаобменной смоле с последующей сорбцией на люминофоре и измерении их α -активности. Для определения химического выхода изотопов Т. используют радиоактивный индикатор — (β -активный ^{231}Th , который добавляют в пробу перед проведением анализа. Чувствительность метода $1,85 \cdot 10^{-3}$ Бк/проба.

Меры профилактики: предупреждение поступления в воздух аэрозолей и газообразных продуктов распада тория, механизация и герметизация всех производственных процессов. При работе с изотопами тория необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ. Неотложная помощь. Дезактивация рук и лица водой с мылом или 2—3 % раствором порошка «Новость». Промывание полости рта и носоглотки. Внутрь противоядие от тяжелых металлов (*antidotum metallorum* 50,0 г) или активированный уголь. Рвотные средства (апоморфин 1 % — 0,5 мл подкожно) или промывание желудка водой. Солевые слабительные, очистительные клизмы. Мочегонные (гипотиазид 0,2 г, фонурит 0,25). При ингаляционном поражении (пыль, аэрозоль) — внутрь отхаркивающие (термопсис с содой, терпингидрат). Внутривенно 10 мл 5 % раствора пентацина.

Pa

ПРОТАКТИНИЙ

(231)

 $5f^6d^17s^2$ 2
9
20
32
18
8
2

Протактиний, (лат. Protactinium), Pa, 91-й элемент периодической системы, атомный вес 231,03588. Предсказан Д.И.Менделеевым (экатантал).

Первый изотоп протактиния (точнее, ядерный изомер) - короткоживущий ^{234m}Pa (период полураспада $T_{1/2} = 1,18$ мин) был обнаружен в 1913 К. Фаянсом и немецким физиком О. Гёрингом в радиоактивном ряду урана - радия. В 1918 О. Ган совместно с Л. Майтнер и независимо от них Ф. Содди и английский химик Дж. Кранстон получили и долгоживущий изотоп ^{231}Pa ($T_{1/2} = 32\,400$ лет), относящийся к радиоактивному ряду урана-235. В этом ряду протактиний - предшественник актиния (изотоп ^{227}Ac образуется

при α -распаде ^{231}Pa), что и отражено в названии протактиний (от греч. protos - первый). В 1927 американский радиохимик А.Гроссе приготовил первые два миллиграмма чистой окиси протактиния Pa_2O_5 . Спустя семь лет А.Гроссе и М.Аграсс получили 100 мг Pa_2O_5 и выделили из них металлический протактиний.

В 1921 протактиний-234 вошел в историю науки. При его детальном изучении Отто Ган открыл явление ядерной изомерии.

Суть этого явления состоит в том, что некоторые радиоактивные ядра способны распадаться двояко – разными способами или с разными периодами полураспада. У ^{234}Pa большинство ядер, испуская бета-частицы ($T = 1,17$ минуты), сразу же превращается в уран-234. Однако одно ядро из тысячи (точнее, 13 из 10000) избирает другой путь. Испустив гамма-квант, оно превращается в новое ядро, тоже β -активное, но отличающееся от прочих ядер ^{234}Pa более низким уровнем энергии. Такое ядро более стабильно, и у этой разновидности ^{234}Pa $T = 6,7$ часа.

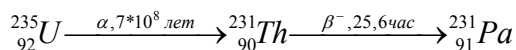
Периодическая система элементов

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

3.1 Изотопы протактиния

Известны 13 изотопов протактиния с массовыми числами 224-237 и ядерный изомер ^{234m}Pa с периодами полураспада от нескольких секунд до нескольких лет. Наиболее устойчивый изотоп ^{231}Pa ($T = 32500$ лет) с массой 231,0359 входит в радиоактивный ряд урана-235. В природе как члены естественных радиоактивных рядов встречаются ^{231}Pa и ^{234}Pa (специальное название последнего уран-зет, символ UZ), а также ^{234m}Pa (уран-икс-2, UX₂). Техногенные изотопы образуются в цепочках радиоактивных распадов, идущих при облучении урана-238 и тория-232 протонами, дейтронами или альфа-частицами.

По сравнению с возрастом Земли – $4,5 \cdot 10^9$ лет – время жизни любого изотопа протактиния очень мало. Первичный протактиний, образовавшийся в период формирования нашей планеты, уже давно распался. Но протактиний в природе есть. Его очень немного, порядка $10^{-10}\%$. Этот протактиний (изотоп ^{231}Pa) порожден распадом ^{235}U по схеме:



Этот процесс идет постоянно, поэтому ^{231}Pa постоянно присутствует во всех рудах, содержащих уран. Но поскольку продолжительность жизни ^{231}Pa в 22000 раз меньше, чем ^{235}U , у цифр, отражающих содержание этих изотопов в земной коре, та же пропорция. А доля порождающего протактиний ^{235}U в природной смеси изотопов этого элемента всего 0,7%. Вот почему протактиний принадлежит к числу наименее распространенных на Земле элементов. Из пяти с половиной тонн богатой богемской урановой смоляной руды можно получить полграмма относительно чистого протактиния. В равновесии с 1 природного урана находится $3,7 \cdot 10^{-7}$ г протактиния.

О нахождении и миграции протактиния в биосфере известно очень мало. В морской воде концентрация ^{234}Pa составляет около 1×10^{-19} г/л, в грунтах его значительно больше. Искусственный ^{233}Pa интенсивно аккумулируется растениями и животными: его коэффициент накопления (т. е. отношение концентрации протактиния в организме к его концентрации во внешней среде) составляет у планктонной водоросли *Coscinodiscus janischii* 1000000, у донной *Ulva rigida* - 2000, у крабов и мидий (жабры) - 3000.

Табл. 4. Некоторые изотопы протактиния.

Радио- нуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характери- стическое, γ - и анни- гиляционное излучение	β -излучение, конверсион- ные элект- роны и электроны Оже	
^{227}Pa	38,3 мин	ЗЭ; α	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$	^{227}Th радиоакт. (0,15) ^{223}Ac радиоакт. (0,85)
^{228}Pa	22 ч	ЗЭ; β^+ ; α	1,04	$1,44 \cdot 10^{-1}$	^{224}Ac радиоакт. (0,02) ^{228}Th радиоакт. (0,98)
^{230}Pa	17,4 сут	ЗЭ; β^- ;	$6,46 \cdot 10^{-1}$	$6,63 \cdot 10^{-2}$	^{226}Ac радиоакт. ($3,2 \cdot 10^{-5}$) ^{230}Th радиоакт. (0,90) ^{230}U радиоакт. (0,095)

Излучаемые протактинием альфа-частицы обладают малой энергией и, в связи с этим,- короткой длиной пробега, что позволяет определить содержание протактиния в сырье, не прибегая к химическим методам. Один из приемов выделения протактиния основан на способности соединения элемента адсорбироваться из растворов на стекле химической посуды.

Средняя энергия α -излучения ^{227}Pa , ^{228}Pa , ^{230}Pa , ^{231}Pa равна соответственно 5,57; $1,22 \cdot 10^{-1}$; $1,73 \cdot 10^{-4}$; 5,04 МэВ/(Бк·с).

Протактиний(Pa)	
Атомный номер	91
Внешний вид	серебристо-белый, сильно радиоактивный металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	231,03588 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	161 пм
Энергия ионизации (первый электрон)	0,0(0,00) кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ²
Химические свойства	
Радиус иона	(+5e) 89 (+3e) 113 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	1,5
Электродный потенциал	Th←Th ⁴⁺ -1,83В Th←Th ²⁺ 0,7В
Степени окисления	5, 4
Термодинамические свойства	
Плотность	15,37 г/см ³
Удельная теплоёмкость	0,121 Дж/(К·моль)
Температура плавления	2113 К
Теплота плавления	16,7 кДж/моль
Температура кипения	4300 К
Теплота испарения	481,2 кДж/моль
Молярный объём	15,0 см ³ /моль
Кристаллическая решётка	

3.2 Физические и химические свойства

Протактиний – один из немногих элементов с двойственным химическим характером: в одних случаях, в одном валентном состоянии, он подобен элементам V группы ниобию и танталу, а в других – актиноидам.

Структура электронной оболочки атома протактиния $5f^6 6d^7 s^2$ или $5f 6d^2 7s^2$.

Светло-серый ковкий металл, плотность 15,37, температура плавления 1570°C. По твердости близок к урану. Металлический протактиний существует в двух модификациях. При температурах от комнатной и до 1170°C устойчив α -протактиний с тетрагональной решеткой, параметры $a = 0,3925$ нм и $c = 0,3238$ нм. При температурах от 1170 С и до температуры плавления (1572°C) существует β -протактиний с кубической гранцентрированной решеткой. $t_{\text{кип}}$ 4280 °С (ориентировочно). Плотность металла 15,4 г/см³. Ниже 2К становится сверхпроводником.

Металлический протактиний может быть получен термическим разложением его галогенидов на вольфрамовой нити при высокой температуре и давлении 10^{-3} - 10^{-4} Па, восстановлением PaF_4 парами бария или кальция при высокой температуре или путем электролитического выделения на благородных металлах. Металлический протактиний легко реагирует при нагревании с водородом, образуя гидрид PaH_3 , изоструктурный с UH_3 .

Поверхность металла обычно покрыта плёнкой окисла PaO . Pa_2O_5 – самое устойчивое и наиболее изученное из соединений элемента №91. Получается при прокаливании металлического протактиния, его гидроксида или оксалата. Этот окисел белого цвета хорошо растворяется в плавиковой кислоте, но не растворяется в воде, азотной и соляной кислотах.

В своих соединениях протактиний проявляет валентность +2 +3, +4, +5. Существование 3-х валентного протактиния в растворах не доказано. Основная валентность +5. По своим химическим свойствам протактиний является аналогом, с одной стороны, Та и Nb, а с другой Ti, Zr и лантанидов. До сих пор известно немного соединений протактиния, состав которых установлен точно. Тому есть причины, и главная из них – склонность очень многих соединений элемента №91 к гидролизу. В водной среде они существуют в самых разнообразных формах – ионных, коллоидных, полимерных. Форма нахождения протактиния в растворе зависит не только от начального состава раствора, но и от того, каким способом и как давно этот раствор приготовлен. Нередко протактиний вообще исчезает из раствора: многие его соединения сорбируются стенками стеклянных сосудов.

Не случайно этот элемент считается одним из самых трудных для исследования.

Протактиний - самый неактивный актинид.

Протактиний весьма плохо следует правилам, принятым в актинидном семействе (честно говоря, вообще им не следует – к актинидам его приписали насильно. Менделеев зарезервировал ему место в таблице и назвал его экотанталом. Там он и должен стоять, в актинидах ему делать нечего). Если для большинства этих элементов наиболее характерна валентность 3+, то протактиний чаще всего пятивалентен, а в трехвалентном состоянии до сих пор не получен. Известны, правда, соединения четырехвалентного протактиния, которые получают с помощью восстановителей в атмосфере водорода или инертного газа. Эти соединения подобны аналогичным соединениям некоторых лантаноидов и актиноидов в четырехвалентном состоянии. Этот факт оправдывает размещение элемента №91 во втором «интерпериодическом узле» менделеевской таблицы.

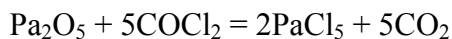
Замечание. Двойственность химического поведения протактиния: то он ведет себя как типичный d-элемент, подобный ниобию и танталу, то как актиноид – нашла объяснение. Разница энергий у электронов 5f- и 6d-уровней в его атомах очень мала – меньше, чем у других актиноидов (исключая торий). Электроны этих слоев могут легко переходить с одного уровня на другой, меняя электронную конфигурацию атома и, следовательно, химические свойства элемента.

Протактиний в степени окисления +5 в большей мере является аналогом тантала и ниобия, чем соседних актиноидов (U, Np, Pu). Получено большое число различных соединений протактиния (+5) в весовых количествах. К ним относятся оксид Pa_2O_5 , гидроксид $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и пероксид $\text{Pa}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, галогениды и оксигалогениды состава PaG_5 и Pa_2OG_3 , в последнем атомы Pa связаны через кислородный мостик $\text{G}_4\text{Pa}—\text{O}—\text{PaG}_4$, а также соли неорганических и органических кислот. При этом проявляется аналогия в поведении $\text{Pa}(+5)$ и актиноидов в степени окисления +4 при образовании трудно растворимых соединений (пероксида, двойных сульфатов и фосфатов).

В зависимости от условий окисления могут быть получены окислы PaO_2 , Pa_6O_{14} , Pa_2O_5 , а также три фазы переменного состава. Приготовить высший оксид протактиния Pa_2O_5 можно нагреванием до 500 С гидроксида $\text{Pa}(\text{OH})_5$, добавляя раствор аммиака NH_3 к раствору соли протактиния (+5). Окисел Pa_2O_5 можно

сплавить с кислым сульфатом калия (проявляет основные свойства) и с окислами щелочных и щёлочноземельных элементов (кислотные свойства Pa_2O_5).

Существует две модификации Pa_2O_5 - кубическая и орторомбическая. Из Pa_2O_5 получают пентагалогениды протактиния PaCl_5 , PaBr_5 и PaI_5 :



Их свойства схожи со свойствами соответствующих пентагалогенидов ниобия и тантала.

Восстановлением Pa_2O_5 получают диоксид протактиния $(\text{I})\text{PaO}_2$. В области PaO_2 - $\text{PaO}_{2,5}$ существует непрерывный ряд твердых растворов.

Известны галогениды и оксигалогениды протактиния, карбид PaC , гидрид PaH_3 и др. Тетрафторид PaF_4 образуется при действии фтористого водорода на PaO_2 при 500-600°C; он может быть также получен в виде нерастворимого осадка при действии фтор-иона на водные растворы $\text{Pa}(\text{IV})$. Известны также пентафторид PaF_5 , хлориды PaCl_4 и PaCl_5 .

В водных растворах ионы, содержащие $\text{Pa}(\text{V})$ или $\text{Pa}(\text{IV})$, склонны к гидролизу и полимеризации, их поведение часто невоспроизводимо, что очень затрудняет изучение элемента.

В молекулярно-дисперсном состоянии соединения протактиния существуют только в сильноокислых растворах. $\text{Pa}(\text{V})$ образует анионные комплексы с соляной, лимонной и плавиковой кислотами. При действии на водные растворы протактиния перекиси водорода выпадает осадок перекиси протактиния, растворимый в концентрированной азотной кислоте. Трудно растворимы гидроокись $\text{Pa}(\text{OH})_5$ и гептафторпротактинаты K_3PaF_7 и BaPaF_7 . Соединения $\text{Pa}(\text{IV})$ образуются в растворах при восстановлении соединений $\text{Pa}(\text{V})$ амальгамой цинка или трёххлористым титаном. Четырёх валентный протактиний образует растворимые комплексы с карбонатами, цитратами и тартратами аммония.

Получены такие соединения, как PaF_5 , PaOCl_3 , PaOBr_3 , PaOS , PaN_2 .

В водных растворах стандартный электродный потенциал пары $\text{Pa}(\text{V})$ - $\text{Pa}(\text{IV})$ равен 0,1В, пары $\text{Pa}(\text{IV})$ - $\text{Pa}(\text{III})$ равен 1,8В, пары $\text{Pa}(\text{III})$ - Pa^0 1,6 В, пары $\text{PaO}_2^+/\text{Pa}(\text{IV})$, и пары $\text{PaO}_2^+/\text{Pa}^0$ 1,35 В. В растворах в присутствии сильных восстановителей присутствует ион Pa^{4+} .

Для $\text{Pa}(+5)$ в водных растворах характерна очень большая склонность к гидролизу и полимеризации с образованием коллоидных форм. В ионной и молекулярной формах $\text{Pa}(+5)$ существует только в концентрированных растворах (>3 моль/л) сильных минеральных кислот или в растворах, содержащих комплексообразующие агенты. Противоречивость многочисленных экспериментальных данных по химии водных растворов протактиния объясняется многообразием его химических форм (оксо-, гидроксо- и аква-ионов) в зависимости от концентрации протактиния, состава и возраста раствора.

Устойчивость комплексных соединений, образуемых $\text{Pa}(+5)$ с неорганическими лигандами, возрастает в ряду $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{OH}^- < \text{F}^-$. $\text{Pa}(\text{V})$ проявляет в этих соединениях координационные числа 6, 7, 8. Известны комплексные соединения $\text{Pa}(\text{V})$ анионного типа с органическими кислотами (щавелевой, лимонной и др.) и хелатообразующими реагентами (ТТА, ЭДТА и др.). В образовании этих соединений проявляется аналогия $\text{Pa}(\text{V})$ с актиноидами в той же степени окисления +5 (одинаковый состав ионов, близкие значения констант устойчивости). Протактиний в степени окисления +4 относительно устойчив в растворах только в отсутствие кислорода воздуха. $\text{Pa}(\text{IV})$ может быть получен действием сильных восстановителей (Cr^{2+} , Ti^{3+} , V^{2+} , амальгамы цинка) на растворы $\text{Pa}(\text{V})$ в атмосфере инертного газа.

По своим химическим свойствам $\text{Pa}(\text{IV})$ ближе к актиноидам в той же степени окисления, чем к $\text{Nb}(\text{IV})$ и $\text{Ta}(\text{IV})$. Это проявляется в изоструктурности большинства соединений урана (IV), протактиния (IV) и тория (IV) и в сходстве их химического поведения в водных растворах, например в образовании растворимых карбонатных комплексов и нерастворимых фторидов, иодатов, фосфатов. $\text{Pa}(\text{IV})$ менее склонен к гидролизу, чем $\text{Pa}(\text{V})$. С другой стороны, он гидролизуются в большей степени, чем уран (IV) и нептуний (IV), и в этом отношении он ближе к $\text{Zr}(\text{IV})$ и $\text{Hf}(\text{IV})$. Получены следующие соединения $\text{Pa}(\text{IV})$: оксид PaO_2 , гидроксид $\text{PaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, галогениды $\text{Pa}\Gamma_4$ (где $\Gamma = \text{Cl}, \text{F}$), соли некоторых других кислот, а также комплексы анионного типа с F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , органическими кислотами и хелатообразующими агентами. При этом $\text{Pa}(\text{IV})$ является более сильным комплексообразователем, чем $\text{Pa}(\text{V})$, который в водных растворах в значительной степени гидролизован. Соединения протактиния в степенях окисления +3 и +2 (Pa_2O_3 , PaO , PaH_3) получены методами сухой химии. Степень окисления +3 идентифицирована также полярографическим методом.

3.3 Производство и применение протактиния

Наиболее важным изотопом протактиния является естественный ^{231}Pa , который находится в природе примерно в таких же количествах, как радий (340 мг на 1 т урана). Основным источником получения этого изотопа протактиния являются отходы переработки урансодержащих руд после выделения из них урана и радия. ^{231}Pa вместе с сопутствующими элементами (ниобием, танталом, гафнием, титаном, железом) концентрируется в осадке кремниевой кислоты. Выделение протактиния из природных объектов очень сложно.

В 1955 во всех химических лабораториях мира было три грамма протактиния, в 1988 - около 150 г.

Искусственным путем протактиний-231 можно получать в количествах, значительно больших, чем добывалось и добывается его из урана. «Сырье» для этого есть – изотопы тория с массовыми числами 230 и 232. Протактиний-231 будут получать в энергетических реакторах с ториевым циклом как побочный продукт при производстве одного из ядерных горючих – урана-233. Полагают, что такие реакторы будут играть важную роль в энергетике близкого будущего.

²³¹Pa образуется при облучении иония (²³⁰Th) медленными нейтронами по реакции

$^{230}\text{Th}(n, \gamma)^{231}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-, 25,64 \text{ час}} ^{231}\text{Pa}$. При облучении тория с целью получения ²³³U в качестве побочного продукта также образуется ²³¹Pa по реакции $^{232}\text{Th}(n, 2n)^{231}\text{Th} \rightarrow ^{231}\text{Pa}$, которая протекает под действием быстрых нейтронов.

В настоящее время искусственно получают β-активный ²³³Pa (T_{1/2} = 27,4 суток). Для этого используют облучение нейтронами тория-232. При этом сначала образуется торий-233, который очень быстро за счет β-распада превращается в ²³³Pa.

Сложность выделения протактиния обусловлена трудностью удержания его в водных растворах в ионном состоянии. Его соединения склонны к гидролизу и образованию коллоидных частиц и мало растворимы в воде, что затрудняет использование хроматографии и экстракции для извлечения протактиния.

Основными методами выделения протактиния являются: соосаждение, экстракция и хроматография. Наилучшими носителями для выделения протактиния из сильноокислых растворов служат фосфат циркония и гидроксид Mn (IV). Эти носители являются достаточно избирательными и позволяют в оптимальных условиях отделять протактиний от большинства сопутствующих элементов. Отделение протактиния от циркония может осуществляться методами дробного осаждения иодата или оксихлорида циркония с отделением остатков последнего возгонкой его хлорида или экстракцией циркония раствором ТТА в бензоле из азотнокислых растворов, содержащих H₂O₂. Отделение протактиния от марганца не представляет трудностей и осуществляется избирательным растворением протактиния смесью HNO₃ (0,5 моль/л) и NH₄F (0,2 моль/л) или с помощью анионообменной хроматографии.

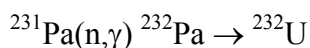
Высокоэффективными методами концентрирования и очистки протактиния являются экстракционные методы. Для отделения протактиния от урана и тория может быть использована экстракция ТБФ, при которой в органическую фазу переходят уран и протактиний. Селективная реэкстракция протактиния осуществляется раствором HCl (8 моль/л) + HF (0,5 моль/л). Ионообменные методы используются для выделения протактиния на конечных стадиях очистки. Для этой цели чаще производится поглощение протактиния из сильноокислых растворов в виде отрицательно заряженных анионных комплексов (с зарядом ионов —2 и —3) на анионитах типа сильных оснований. Элюирование протактиния с анионита осуществляется раствором HCl (c > 4 моль/л), содержащим HF.

Металлический протактиний может быть получен восстановлением PaF₄ металлическим барием при 1400°C, термическим разложением галогенидов, а также бомбардировкой PaF₄ или Pa₂O₅ пучком электронов в вакууме.

Для быстрого качественного определения ²³¹Pa используется α- и γ-спектрометрия, позволяющая обнаруживать 10⁻⁴ — 10⁻⁵% Pa без предварительного его выделения. Особенно удобно для этой цели использовать характерное для ²³¹Pa γ-излучение с энергией 27 кэВ, которое отсутствует в спектрах γ-излучений других природных радиоактивных элементов. Количественное определение протактиния в природных объектах сопряжено с большими трудностями. Большинство химических и спектрометрических методов определения этого элемента неспецифичны и имеют низкую чувствительность. Наиболее простым методом количественного определения протактиния является радиометрический метод. При этом ²³¹Pa в субмикро количествах удобно определять путем регистрации как γ-, так и α-излучения после его выделения в радиохимически чистом виде. Количественное определение ²³³Pa осуществляется по β- и γ-излучениям методом сравнения с эталонными препаратами. Меньшее распространение получили гравиметрические, спектрофотометрические, спектральные, электрохимические методы, а также метод активационного анализа. В последнем методе используется ядерная реакция $^{231}\text{Pa}(n, \gamma)^{232}\text{Pa}$, и измерение активности производится по дочернему продукту $^{232}\text{Pa} \rightarrow ^{232}\text{U}$.

3.4 Применение

²³¹Pa применяется как источник получения ²³²U по ядерной реакции:



Элемент, порожденный ураном, сам порождает уран. ²³²U – перспективный α-излучатель, способный конкурировать с ²³⁸Pu и ²¹⁰Po, используемыми в земной и космической технике в качестве автономных источников энергии. Удельное энерговыделение ²³²U в девять раз больше, чем у ²³⁸Pu, а периоды полураспада этих изотопов близки.

В принципе, протактиний можно использоваться как ядерное горючее

Метод датирования океанических осадков по соотношению в них протактиния-231 и тория-230 (иония) дал ценные для науки результаты.

3.5 Биологическая роль

Протактиний не играет никакой биологической роли. Он и его соединения чрезвычайно токсичны и радиоактивны. Количество протактиния-241 в 250 миллионов раз токсичнее такого же количества синильной кислоты. ПДК для ^{231}Pa в воздухе рабочих помещений $5,6 \cdot 10^{-4}$ Бк/м³.

Коэффициент резорбции из ЖКТ человека равен $3 \cdot 10^{-4}\%$. Всасывание цитрата ^{233}Pa из ЖКТ при пероральном поступлении составляет $(0,6—3,0) \cdot 10^{-4} \%$. Радиоактивные изотопы протактиния при поступлении в организм накапливаются в скелете и печени. Введение ^{230}Pa способствует отложению в скелете до 40 % введенного количества. При интратрахеальном введении ^{233}Pa медленно всасывается из легочной ткани: через час после введения в легких обнаружено 44 % введенного количества.

В отличие от других актиноидов печень не является основным органом депонирования ^{233}Pa при резорбции из ЖКТ. При длительном пероральном поступлении ^{233}Pa в организм крыс содержание радионуклида в органах непрерывно возрастает до 40 сут опыта. Затем оно устанавливается на постоянном уровне: 0,068% в почках, 0,1% в печени и 1,2% в скелете. Из паренхиматозных органов и мышц ^{233}Pa выводится с $T_{\text{эфф}} = 18$ сут.

^{233}Pa , введенный животным в количестве $(78,44—48,47) \cdot 10^4$ Бк/г, вызывает острую лучевую болезнь. Заболевание характеризуется развитием лейкопении и анемии гиперхромного типа, геморрагическим синдромом и дегенеративными изменениями паренхиматозных органов, органов выделения и кроветворения. В подострой стадии поражения преобладают процессы склерозирования (лейкозы, метаплазия слизистой бронхов). В почках наблюдаются некротический нефроз, в селезенке — угнетение лимфопоэза. У животных отмечаются снижение массы тела, задержка роста, удлинение времени рефлекса и увеличение порога возбудимости. У выживших животных через 14 сут происходит восстановление общего количества лейкоцитов.

Для ^{230}Pa группа радиационной опасности Б, МЗА = $3,7 \cdot 10^4$ Бк; для ^{231}Pa группа радиационной опасности А, МЗА = $3,7 \cdot 10^3$

Табл. 5. Гигиенические нормативы протактиния.

Для категории А:					
Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДС _А , Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
^{230}Pa	Р	Кость	$6,3 \cdot 10^2$	$7,8 \cdot 10^4$	—
^{231}Pa	Р	Легкие	$2,6 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
	НР	Кость	$2,8 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^1$	$22,2 \cdot 10^{-4}$
^{233}Pa	Р	Легкие	$2,7 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^3$	—
	НР	Почки	$6,3 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^7$	—
		Легкие	$17,4 \cdot 10^4$	$16,3 \cdot 10^6$	6,7

Лекция 13. ХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: уран, нептуний и плутоний

УРАН

- 1.1 Изотопы и их ядерно-физические характеристики**
- 1.2 Уран в земной коре**
- 1.3 Физические и химические свойства урана**
- 1.4 Производство урана**
- 1.5 Определение урана**
- 1.6 Применение урана**
- 1.7 Физиологические характеристики**

НЕПТУНИЙ

ПЛУТОНИЙ

- 3.1 Плутоний в окружающей среде**
- 3.2 Изотопы плутония**
- 3.3 Физические и химические свойства**
- 3.4 Производство плутония**
- 3.5 Физиологические характеристики**
- 3.6 Применение**

1. УРАН

92
U
2
9
21
32
YPAH
238,029
18
$5f^3 6d^1 7s^2$
8

Уран, (лат. *Uranium*) U, элемент III группы, периодической системы, порядковый номер 92, атомная масса 238,029; самый тяжелый из встречающихся в природе, Сиборгом отнесён (по формальному признаку – характеру заполнения электронных оболочек) к актинидам.

Использовался он еще в начале нашей эры, осколки керамики с желтой глазурью (содержащие более 1% оксида урана) находились среди развалин Помпеи и Геркуланума. Уран был открыт в 1789 году в урановой смолке немецким химиком М.Г.Клапротом, назвавшего его в честь планеты уран, открытой в 1781. (Уран - бог неба, сын и одновременно супруг богини Земли - Геи, отец титанов и циклопов - одноглазых гигантов). Впервые получил металлический уран французский химик

Эжен Пелиго в 1841, восстановив безводный тетрахлорид урана металлическим калием. В 1896 году А. Беккерель открыл явление радиоактивности урана случайным засвечиванием фотопластинок ионизирующим излучением от оказавшегося поблизости кусочка соли урана.

Периодическая система элементов																		
<u>H</u>																		<u>He</u>
<u>Li</u>	<u>Be</u>											<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>	
<u>Na</u>	<u>Mg</u>											<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Ar</u>	
<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>	
<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>	
<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	<u>*</u>	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>	
<u>Fr</u>	<u>Ra</u>	<u>**</u>	<u>Rf</u>	<u>Db</u>	<u>Sg</u>	<u>Bh</u>	<u>Hs</u>	<u>Mt</u>	<u>Ds</u>	<u>Rg</u>	<u>Uub</u>	<u>Uut</u>	<u>Uuq</u>	<u>Uup</u>	<u>Uuh</u>	<u>Uus</u>	<u>Uuo</u>	
<u>*</u>	<u>La</u>	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>			
<u>**</u>	<u>Ac</u>	<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>			

1.1 Изотопы и их ядерно-физические характеристики

Известно 14 изотопов урана. В природном уране три радиоактивных изотопа: ^{238}U (99,2739%, $T=4.47 \cdot 10^9$ лет), ^{235}U (0.7205%, $T=7 \cdot 10^9$ лет) и ^{234}U (0.0056%, $T=2.48 \cdot 10^5$ лет). Последний изотоп является не первичным, а радиогенным, он входит в состав радиоактивного ряда ^{238}U . Радиоактивность природного урана обусловлена в основном изотопами ^{238}U и ^{234}U , в равновесии их удельные активности равны. Удельная активность изотопа ^{235}U в природном уране в 21 раз меньше активности ^{238}U .

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк.с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
^{230}U	20,8 сут	α	$2,98 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$	^{226}Th радиоакт.
^{231}U	4,2 сут	$3\beta; \alpha$	$8,20 \cdot 10^{-2}$	$7,06 \cdot 10^{-2}$	^{231}Pa радиоакт. ^{227}Th радиоакт. (5,5 · 10 ⁻⁵)
^{232}U	72 года	α	$2,19 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$	^{228}Th радиоакт.
^{233}U	$1,585 \cdot 10^5$ лет	α	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$6,08 \cdot 10^{-3}$	^{229}Th радиоакт.
^{234}U	$2,445 \cdot 10^5$ лет	α	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	^{230}Th радиоакт.
^{235}U	$703,8 \cdot 10^6$ лет	α	$1,54 \cdot 10^{-1}$	$4,80 \cdot 10^{-2}$	^{231}Th радиоакт.
^{236}U	$2,3415 \cdot 10^7$ лет	α	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	^{232}Th радиоакт.
^{237}U	6,75 сут	β^-	$1,42 \cdot 10^{-1}$	$1,94 \cdot 10^{-1}$	^{237}Np радиоакт.
^{238}U	$4,468 \cdot 10^9$ лет	СД; α	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	^{234}Th радиоакт.
^{239}U	23,54 мин	β^-	$5,11 \cdot 10^{-2}$	$4,08 \cdot 10^{-1}$	^{239}Np радиоакт.
^{240}U	14,1 ч	β^-	$7,61 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-1}$	^{240m}Np радиоакт.

Табл.1 . Некоторые изотопы урана

Чрезвычайно важным свойством некоторых изотопов урана является их способность к делению при захвате нейтронов. Ядра ^{234}U и ^{235}U делятся при захвате как тепловых, так и быстрых нейтронов, а ядра ^{238}U способны к делению только при захвате нейтронов с энергией более 1 МэВ. При захвате нейтронов с меньшей энергией ядра ^{238}U превращаются сначала в ядра ^{239}U , которые далее испытывает β -распад и последовательно превращаются в ^{239}Np и ^{239}Pu (этот процесс осуществляется в бродерных реакторах). Эффективное сечение тепловых нейтронов

ядер ^{234}U , ^{235}U и ^{238}U равны 98, 683 и 2,7 барн соответственно.

В качестве ядерного топлива используют изотопы ^{235}U и ^{233}U , способные поддерживать цепную реакцию деления.

Средняя энергия α -излучения ^{230}U , ^{231}U , ^{232}U , ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U равна соответственно 5,97; $3,05 \cdot 10^{-4}$; 5,4; 4,89; 4,84; 4,47; 4,58; 4,26 МэВ/(Бк-с).

Из 11 искусственных радиоактивных изотопов с массовыми числами от 227 до 240 долгоживущий – ^{233}U ($T^{1/2} = 1,62 \cdot 10^5$ лет); он получается при нейтронном облучении тория.

^{238}U и ^{235}U являются родоначальниками двух радиоактивных рядов. В процессе распада изотоп ^{238}U образует несколько радиоактивных элементов. Среди продуктов распада урана встречаются как короткоживущие изотопы (^{234}Pa - $T_{1/2} = 1,18$ мин), так и долгоживущие (^{230}Th - $T_{1/2} = 8 \cdot 10^4$ лет). Процесс

распада урана происходит с испусканием α - и β -частиц, а также γ -квантов. Конечным продуктом распада является стабильный изотоп свинца — ^{206}Pb .

Отдельные изотопы урана

U-235.

В природном уране только один, относительно редкий, изотоп подходит для изготовления ядра атомной бомбы или поддержания реакции в энергетическом реакторе. Степень обогащения по ^{235}U в ядерном топливе для АЭС колеблется в пределах 2-4.5%, для оружейного использования - минимум 80%, а более предпочтительно 90%. В США ^{235}U оружейного качества обогащен до 93.5% (промышленность способна выдать 97.65%). – Такой уран используется в реакторах для военно-морского флота.

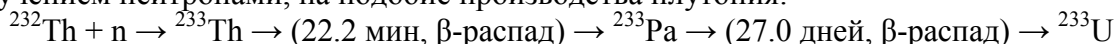
Будучи еще более легким, ^{234}U пропорционально обогащается даже еще в большей степени, чем ^{235}U во всех процессах разделения, основанных на разнице в массах. Высокообогащенный ^{235}U обычно содержит 1.5-2.0% ^{234}U . Интенсивность спонтанного деления ^{235}U 0.16 делений/с*кг. Чистая 60-килограммовая масса ^{235}U производит всего 9.6 делений/с, делая достаточно простой для изготовления пушечную схему. ^{238}U создает в 35 раз больше нейтронов на килограмм, так что даже маленький процент этого изотопа поднимает этот показатель в несколько раз. ^{234}U создает в 22 раза больше нейтронов и имеет похожее с ^{238}U нежелательное действие. Удельная активность ^{235}U всего 2.1 микрокюри/г; загрязнение его 0.8% ^{234}U поднимают ее до 51 микрокюри/г.

U-238

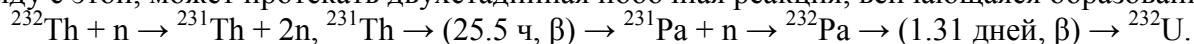
Хотя уран-238 не может быть использован как первичный делящийся материал, из-за высокой энергии нейтронов, необходимых для его деления, он занимает важное место в ядерной отрасли. Имея высокую плотность и атомный вес, ^{238}U пригоден для изготовления из него оболочек заряда/рефлектора в устройствах синтеза и деления. Тот факт, что он делится быстрыми нейтронами, увеличивает энерговыход заряда: косвенно, размножением отраженных нейтронов; непосредственно при делении ядер оболочки быстрыми нейтронами (при синтезе). Примерно 40% нейтронов, образованных при делении и все нейтроны синтеза обладают достаточными для деления ^{238}U энергиями. ^{238}U имеет интенсивность спонтанного деления в 35 раз более высокую, чем ^{235}U , 5.51 делений/с*кг. Это делает невозможным применение его в качестве оболочки заряда/рефлектора в пушечных бомбах, ибо подходящая его масса (200-300 кг) создаст слишком высокий нейтронный фон. Чистый ^{238}U имеет удельную радиоактивность 0.333 микрокюри/г. Важная область применения этого изотопа урана - производство ^{239}Pu . Плутоний образуется в ходе нескольких реакций, начинающихся после захвата атомом ^{238}U нейтрона. Любое реакторное топливо, содержащее природный или частично обогащенный по 235-му изотопу уран, после окончания топливного цикла содержит в себе определенную долю плутония.

U-233 и U-232.

Изотоп уран-233 с периодом полураспада 162000 лет не встречается в природе. Его можно получить из тория-232, облучением нейтронами, наподобие производства плутония:



Наряду с этой, может протекать двухстадийная побочная реакция, венчающаяся образованием ^{232}U :



Наработка ^{232}U в ходе этой реакции зависит от присутствия в значительных количествах быстрых нейтронов, ибо сечение первой реакции этого цикла слишком мало для тепловых скоростей. Если в исходном веществе находится ^{230}Th , то образование ^{232}U дополняется реакцией: $^{230}\text{Th} + n \rightarrow ^{231}\text{Th}$ и далее как указано выше. Наличие ^{232}U очень важно из-за последовательности распада: $^{232}\text{U} \rightarrow (76 \text{ лет, } \alpha\text{-распад}) \rightarrow ^{228}\text{Th} \rightarrow (1.913 \text{ лет, } \alpha\text{-распад}) \rightarrow ^{224}\text{Ra} \rightarrow (3.64 \text{ дней, } \alpha\text{- и } \gamma\text{-распад}) \rightarrow ^{220}\text{Rn} \rightarrow (55.6 \text{ с, } \alpha\text{-распад}) \rightarrow ^{216}\text{Po} \rightarrow (0.155 \text{ с, } \alpha\text{-распад}) \rightarrow ^{212}\text{Pb} \rightarrow (10.64 \text{ ч, } \beta\text{- и } \gamma\text{-распад}) \rightarrow ^{212}\text{Bi} \rightarrow (60.6 \text{ мин, } \beta\text{- и } \gamma\text{-распад}) \rightarrow ^{212}\text{Po} \alpha\text{- и } \gamma\text{-распад}) \rightarrow ^{208}\text{Tl}, ^{212}\text{Po} \rightarrow (3 \times 10^{-7} \text{ с, } \alpha\text{-распад}) \rightarrow ^{208}\text{Pb} \text{ (стабилен)}, ^{208}\text{Tl} \rightarrow (3.06 \text{ мин, } \beta\text{- и } \gamma\text{-распад}) \rightarrow ^{208}\text{Pb}$. Большое количество энергичных γ -лучей выделяется с началом быстрой последовательности распада ^{224}Ra . Около 85% всей общей энергии образуется при распаде последнего члена последовательности - тантала-208 - энергия гамма-лучей до 2.6 МэВ.

Накопление ^{232}U неизбежно при производстве ^{233}U . Это аналогично накоплению помимо ^{239}Pu других изотопов плутония, только в гораздо меньшей степени. Первая реакция цикла требует нейтронов с энергией не менее 6 МэВ. Такими энергиями обладает очень небольшое количество нейтронов деления и если зона воспроизводства тория находится в такой части реактора, где она облучается умеренно быстрыми нейтронами (~ 500 кэВ) эта реакция может быть практически исключена. Вторая реакция (с ^{230}Th) превосходно идет и с тепловыми нейтронами. Отсюда снижение образования ^{232}U требует загрузки тория с минимальной концентрацией ^{230}Th .

Вышеописанные меры предосторожности ведут к содержанию в оружейном ^{233}U ^{232}U в количестве 5 частей на миллион (0.0005%). В коммерческом ядерном топливном цикле сосредоточение ^{232}U не представляет собой большого недостатка, даже желательно, поскольку это снижает возможность

распространения урана для оружейных целей. Для экономии топлива, после его переработки и повторного использования уровень ^{232}U достигает 0.1-0.2%. В специально спроектированных системах этот изотоп накапливается в концентрациях 0.5-1%. В течение первых пары лет после производства ^{233}U , содержащего ^{232}U , ^{228}Th сохраняется на постоянном уровне, находясь в равновесии с собственным распадом. В этом периоде фоновое значение γ -излучения устанавливается и стабилизируется. Таким образом, первые несколько лет произведенная масса ^{233}U может испускать значительное γ -излучение. Десятикилограммовая сфера ^{233}U оружейной чистоты (5 миллионных долей ^{232}U) создает фон 11 миллибэр/час на расстоянии 1 м спустя 1 месяц после производства, 110 миллибэр/ч через год, 200 миллибэр/ч через 2 года. Обычная камера с перчатками, используемая для сборки ядер бомб, быстро создает трудности с безопасностью для сотрудников. Ежегодная предельная доза в 5 бэр превышает уже через 25 часов работы с таким материалом. Даже свежий ^{233}U (1 месяц со дня изготовления) ограничивает время сборки десятью часами в неделю. В полностью собранном оружии уровень радиации может снижаться поглощением корпусом заряда. В современных облегченных устройствах снижение не превышает 10 раз, создавая проблемы с безопасностью. В более тяжеловесных зарядах поглощение много более сильное - в 100 - 1000 раз. Рефлектор из бериллия увеличивает уровень нейтронного фона: $^9\text{Be} + \gamma\text{-квант} \rightarrow ^8\text{Be} + \text{n}$. γ -лучи ^{232}U образуют характерную сигнатуру, их можно обнаружить и отследить передвижения и наличие атомного заряда. Производимый по ториевому циклу специально денатурированный ^{233}U (0.5 - 1.0% ^{232}U), создает еще большую опасность. Такая же 10-килограммовая сфера, как описанная выше, изготовленная из такого материала, на расстоянии 1 м через 1 месяц создает фон 11 бэр/час, 110 бэр/ч через год и 200 бэр/ч через 2 года. Обработка и изготовление такого урана идет в специальных боксах, с применением механических манипуляторов (они используются при создании тепловыделяющих сборок для атомных станций). Если попытаться произвести атомную бомбу из этого вещества, даже при сокращении излучения в 1000 раз, непосредственный контакт с таким изделием ограничивается 25 часами в год. Наличие заметной доли ^{232}U в делящемся веществе делает его крайне неудобным для военного применения.

Короткий период полураспада у ^{232}U делает его очень активным источником α -частиц. ^{233}U с 1% ^{232}U имеет в три раза более сильную α -активность, чем оружейный плутоний и, соответственно, большую радиотоксичность. Эта α -активность вызывает рождение нейтронов в легких элементах заряда, представляя даже более серьезную проблему, чем реакция бериллия с γ -квантами. Для минимизации этой проблемы присутствие таких элементов как бериллий, бор, фтор, литий должно быть как можно меньшим. Наличие нейтронного фона совершенно не влияет на имплозионные системы, так как он все равно меньше, чем у плутония. Для пушечных проектов требуемый уровень чистоты по легким материалам - одна часть к миллиону. Хотя такая очистка урана нетривиальная задача, она не выходит за рамки стандартных химических методов очистки. (Электронная промышленность изготавливает кремний даже более высокой чистоты).

^{232}U имеет интенсивность спонтанного деления 0.47 делений/с*кг, ^{233}U - 720 делений/с*кг. Удельная радиоактивность ^{233}U 9.636 милликюри/г, давая α -активность (и радиотоксичность) примерно 15% от плутония. Всего 1% ^{233}U увеличивает радиоактивность до 212 милликюри/г. Несмотря на недостаток в виде сильной γ - и нейтронной радиоактивности, ^{233}U - прекрасный делящийся материал для ядра атомной бомбы. Он обладает меньшей критической массой, чем ^{235}U (критическая масса ^{233}U около 16 кг) и его ядерные характеристики сходны с плутонием. Индия придает большое значение ^{233}U как части исследования и производства оружия, и включила производство изотопа в свою ядерную программу.

Уран-233 также является наиболее перспективным топливом для газофазных ядерных ракетных двигателей.

Обедненный уран.

После извлечения ^{235}U из природного урана, оставшийся материал носит название "обедненный уран", т.к. он обеднен ^{235}U . В США хранится около 560000 тонн обедненного гексафторида урана (UF_6) на трех газодиффузионных обогатительных производствах. Обедненный уран в два раза менее радиоактивен, чем природный уран, в основном за счет удаления из него ^{235}U . Из-за того, что основное использование урана - производство энергии, обедненный уран бесполезный продукт с низкой экономической ценностью. Нахождение путей использования обедненного урана представляет собой большую проблему для обогатительных предприятий. В основном его использование связано с большой плотностью урана и относительно низкой его стоимостью. Две важнейшие сферы использования обедненного урана: использование его для радиационной защиты (как это не странно) и как балластная масса в аэрокосмических применениях, таких как рулевые поверхности летательных аппаратов. В каждом самолете Боинг-747 содержится 1500 кг обедненного урана для этих целей. Обедненный уран в значительной степени применяется при бурении нефтяных скважин в виде ударных штанг (при канатном бурении), его вес погружает инструмент в скважины, наполненные буровым раствором. Еще этот материал применяется в

высокоскоростных роторах гироскопов, больших маховиках, как балласт в космических спускаемых аппаратах и гоночных яхтах.

Но самое известное применение урана - в качестве сердечников для американских бронебойных снарядов. При определенном сплаве с другими металлами и термической обработке (сплавление с 2% Мо или 0.75% Ti, быстрая закалка разогретого до 850°C металла в воде или масле, дальнейшее выдерживание при 450°C 5 часов) металлический уран становится тверже и прочнее стали (прочность на разрыв > 1600 МПа). В сочетании с большой плотностью, это делает закаленный уран чрезвычайно эффективным для пробивания брони, аналогичным по эффективности существенно более дорогому монокристаллическому вольфраму. Процесс разрушения брони сопровождается измельчением в пыль большинства урана, проникновением пыли внутрь защищенного объекта и воспламенением ее на воздухе с другой стороны. Около 300 тонн обедненного урана остались на поле боя во время Бури в Пустыне (по большей части это остатки снарядов 30-мм пушки GAU-8 штурмовых самолетов А-10, каждый снаряд содержит 272 г уранового сплава). Обедненный уран используется в современной танковой броне, например, танка М-1 "Абрамс".

Табл.2 демонстрирует эффективность захвата нейтронов основными изотопами урана.

Табл.2 Захват нейтронов ²³⁵U и ²³⁸U

Скорость нейтронов		²³⁸ U	²³⁵ U
Быстрые нейтроны, энергия (>1 МэВ)	Происходит деление, захват	Происходит деление, захват	Происходит деление, захват
Промежуточные нейтроны, энергия (<10 эВ)	Происходит деление, захват	Происходит деление, захват	Происходит деление, захват
Тепловые нейтроны, энергия (< 0.5 эВ)	Происходит деление, захват	Происходит деление, захват	Происходит деление, захват

1.2 Уран в земной коре

Уран – характерный элемент для гранитного слоя и осадочной оболочки земной коры. Среднее содержание урана в земной коре (кларк) 2,5·10⁻⁴% по массе, в кислых изверженных породах 3,5·10⁻⁴%, в глинах и сланцах 3,2·10⁻⁴%, в основных породах 5·10⁻⁵%, в ультраосновных породах мантии 3·10⁻⁷%. Общее количество урана 1.3·10¹⁴ т, т.е. урана на Земле больше, чем серебра, висмута или ртути. По мере продвижения к центру Земли концентрация урана падает. В морской воде концентрация урана менее 10⁻⁹ г/л, всего в морской воде содержится от 10⁹ до 10¹⁰ тонн урана.

Уран энергично мигрирует в холодных и горячих, нейтральных и щелочных водах в форме простых и комплексных ионов, особенно в форме карбонатных комплексов. Важную роль в геохимии урана играют окислительно-восстановительные реакции, поскольку соединения урана, как правило, хорошо растворимы в водах с окислительной средой и плохо растворимы в водах с восстановительной средой (например, сероводородных).

В свободном виде уран в земле не встречается. Известно 200 минералов урана, промышленное значение имеют 12 из них. В ходе геологической истории содержание урана в земной коре уменьшилось за счёт радиоактивного распада; с этим процессом связано накопление в земной коре атомов Pb и He. Радиоактивный распад урана играет важную роль в энергетике земной коры, являясь существенным источником глубинного тепла.

Минералы урана делят на первичные, образовавшиеся при формировании земной коры, и вторичные – те, что образовались на более поздних стадиях ее развития под действием тех или иных природных факторов. Урановые минералы образуются на всех стадиях эндогенного минералообразования. Минералы подразделяются на соединения 4-валентного и 6 – валентного урана (соли уранила). Минералы группы оксидов представлены уранинитом, браннеритом и давидитом. Уранинит UO₂ и настуран U₃O₈ – одна минеральная фаза переменного состава UO_x, где x изменяется от 2 до 2,6. Обманкой этот минерал называют за переменчивость цвета: темно-серый, черный, зеленовато-черный... А смолкой – за то, что его зерна действительно похожи на капли застывшей смолы. Уранит (U, Th)O₂ и урановая смоляная руда (содержит оксиды урана переменного состава) и тюямунит Ca[UO₂]₂(VO₄)₂·8H₂O. Из вторичных минералов распространен желто-зеленый отэнтит – гидратированный уранилфосфат кальция Ca(UO₂)₂(PO₄)₂·8H₂O. Часто урану в минералах сопутствуют другие полезные элементы – титан, тантал, редкие земли. Поэтому естественно стремление к комплексной переработке урансодержащих руд.

Примерный изотопный состав природного урана приведен в Табл.3.

Табл.3 Изотопный состав природного урана

Изотоп	Массовый %	Атомный %	Период полураспада
U-234	0.0054%	0.0055%	247 тыс. лет (альфа-распад)
U-235	0.7110%	0.7202%	710 млн. лет (альфа-распад)
U-238	99.2836%	99.2742%	4.51 млрд. лет (альфа-распад)

Хотя содержание изотопа ^{235}U в общем постоянно, могут иметься некоторые колебания его количества, в следствие обеднения руды из-за реакций деления, имевших место, когда концентрация ^{235}U была много выше, чем сегодня. Самый известный такой природный "реактор", возрастом 1.9 миллиарда лет, обнаружен в 1972 году в шахте Окло в Габоне. Когда этот реактор действовал, в природном уране содержалось 3% ^{235}U , столько же, сколько и в современном топливе для атомных электростанций. Теперь ядро шахты выгорело и обеднено, содержит лишь 0.44% ^{235}U .

Содержание ^{234}U в руде незначительно. В отличие от ^{235}U и ^{238}U , из-за своей короткой жизни, этот изотоп образуется вследствие распада атомов ^{238}U : $^{238}\text{U} \rightarrow (4.51 \text{ миллиарда лет, } \alpha\text{-распад}) \rightarrow ^{234}\text{Th} \rightarrow (24.1 \text{ дней, } \beta\text{-распад}) \rightarrow ^{234}\text{Pa} \rightarrow (6.75 \text{ часов, } \beta\text{-распад}) \rightarrow ^{234}\text{U}$. Обычно ^{234}U существует в равновесии с ^{238}U , распадаясь и образуясь с одинаковой скоростью. Однако распадающиеся атомы ^{238}U существуют некоторое время в виде тория и протактиния, поэтому могут химически или физически отделиться от руды (выщелачиваться подземными водами). Поскольку ^{234}U обладает относительно коротким временем полураспада, весь этот изотоп, находящийся в руде, образовался в последние несколько миллионов лет. Примерно половину радиоактивности природного урана составляет вклад ^{234}U .

^{236}U обладает периодом полураспада 23.9 миллиона лет и не встречается в природе в значительных количествах. Он накапливается, если уран облучается нейтронами в реакторах, и потому используется как "сигнализатор" отработанного уранового ядерного топлива.

Удельная радиоактивность природного урана 0.67 микрокюри/г (разделяется практически пополам между ^{234}U и ^{238}U , ^{235}U вносит маленький вклад). Природный уран достаточно радиоактивен для засвечивания фотопластинки за время около часа.

1.3 Физические и химические свойства урана

Уран очень тяжелый, серебристо-белый глянцеватый металл. В чистом виде он немного мягче стали, ковкий, гибкий, обладает небольшими парамагнитными свойствами, в порошкообразном состоянии пирофорен. Уран имеет три аллотропные формы: альфа (ромбическая, $\alpha\text{-U}$, параметры решётки $a=285$, $b=587$, $c=496$ пм, стабильна до 667.7°C), бета (тетрагональная, $\beta\text{-U}$, стабильна от 667.7 до 774.8°C), гамма (с кубической объемноцентрированной решёткой, $\gamma\text{-U}$, существующей от 774.8°C до точки плавления, $t_{\text{пл}}=1134^\circ\text{C}$), в которых уран наиболее податлив и удобен для обработки. Альфа-фаза - очень примечательный тип призматической структуры, состоящей из волнистых слоев атомов в чрезвычайно асимметричной призматической решетке. Такая анизотропная структура затрудняет сплав урана с другими металлами. Только молибден и ниобий могут создавать с ураном твердофазные сплавы. Всё же металлический уран может вступать во взаимодействие со многими сплавами, образуя интерметаллические соединения. Наиболее распространенными методами получения урана в металлическом состоянии является восстановление их фторидов щелочными или щелочно-земельными металлами или электролиз расплавов их солей. Может быть получены также металло-термическим восстановлением из карбидов металлическим вольфрамом или танталом.

Основные физические свойства урана: температура плавления 1132.2°C ; температура кипения 3818°C ; плотность 19.12; удельная теплоемкость 6.65 кал/моль/ $^\circ\text{C}$ (25°C); прочность на разрыв 450 МПа, теплота плавления 9,3 кДж/моль, теплота испарения 494 кДж/моль, теплоёмкость $c_p=27,6$ Дж/(моль.К). Характеристическая температура Дебая $\Theta_D=200\text{K}$, температура перехода в сверхпроводящее состояние 0,68. Уран слабо парамагнитен.

Существенное влияние на физико-механические свойства урана оказывает облучение нейтронами, вызывающее увеличение размеров, изменение формы, а также резкое ухудшение механических свойств (ползучесть, охрупчивание) урановых блоков (ТВЭЛов) в процессе работы ядерного реактора. Увеличение объема обусловлено накоплением в уране при делении примесей элементов с меньшей плотностью (перевод 1% урана в осколочные элементы увеличивает объем на 3.4%).

Электронная конфигурация внешних оболочек $5s^2p^6d^{10}f^36s^2p^6d7s^2$. Конфигурация внешних электронов атома урана в основном состоянии $5f^36d7s^2$. Энергии последовательной ионизации равны 6,19; 11,6; 19,8; 36,7 эВ. Кристаллохимический радиус атома U 153 пм, радиус ионов U^{3+} и U^{4+} составляет 104 и 89 пм. Значение электроотрицательности 1,1 – 1,2. Работа выхода электрона 3,3 эВ.

Особенности структуры электронных оболочек атома урана (наличие 5f-электронов) и некоторые его физико-химические свойства служат основанием для отнесения урана к переходному ряду актинидов. Однако несомненна также химическая аналогия урана с элементами шестой побочной группы периодической системы (Cr, Mo, W). Уран отличается высокой химической активностью и реагирует со всеми элементами за исключением благородных газов. Уран образует соединения с валентностью 2, 3, 4, 5 и 6. Наиболее устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворах соединения 4- и 6-валентного урана. Шестивалентные соединения включают в себя триоксид уранила UO_3 и уранилхлорид урана UO_2Cl_2 . Тетрахлорид урана UCl_4 и диоксид урана UO_2 - примеры четырехвалентного урана. Вещества, содержащие четырехвалентный уран

обычно нестабильны и обращаются в шестивалентные при длительном пребывании на воздухе. Ураниловые соли, такие как уранилхлорид распадаются в присутствии яркого света или органики.

Химически уран очень активный металл. Быстро окисляясь на воздухе, он покрывается радужной пленкой оксида. Мелкий порошок урана самовоспламеняется на воздухе, он загорается при температуре 150-175 °С, образуя U_3O_8 . При 1000 °С уран соединяется с азотом, образуя желтый нитрид урана. Вода способна разъедать металл, медленно при низкой температуре, и быстро при высокой. Уран растворяется в соляной, азотной и других кислотах, образуя четырехвалентные соли, зато не взаимодействует с щелочами. Уран вытесняет водород из неорганических кислот и солевых растворов таких металлов как ртуть, серебро, медь, олово, платина и золото. При сильном встряхивании металлические частицы урана начинают светиться.

Для всех четырех элементов в металлическом состоянии характерно взаимодействие с водородом, азотом и другими элементами. Все они окисляются кислородом воздуха с образованием оксидов.

В системе уран-кислород установлены шесть окислов: UO , UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 , UO_3 . Для них характерна широкая область гомогенности. UO_2 - основной окисел, тогда как UO_3 - амфотерна. UO_3 - взаимодействует с водой с образованием ряда гидратов, из них важнейшие - диурановая кислота $H_2U_2O_7$ и урановая кислота H_2UO_4 . Со щелочами UO_3 образует соли этих кислот - уранаты. При растворении UO_3 в кислотах образуются соли двухзарядного катиона уранила UO_2^{2+} . С фтором уран реагирует при комнатной температуре. Стабильность высших галогенидов падает от фторидов к иодидам. UF_6 (температура сублимации 56.5°C), используется для разделения урана, UF_4 (т.пл. 1030°C), служит исходным соединением для производства урана.

Гидриды типа UH_2 и UH_3 занимают промежуточное положение между солеподобными гидридами и гидридами типа твердых растворов водорода в металле. При взаимодействии урана с азотом образуются нитриды. Известны нитриды различного состава: UN , U_2N_3 и UN_2 . Теплопроводность моонитридов больше, чем оксидов, поэтому их можно рассматривать как потенциальное ядерное горючее для реакторов-размножителей. Уран способен образовывать металлорганические соединения. Наиболее подробно изучены циклопен-тадиенильные производные состава $U(C_5H_5)_4$ и их галогензамещенные $Ue(C_5H_5)_3\Gamma$ или $U(C_5H_5)_2\Gamma_2$.

В нейтральных и кислых растворах 6-валентный уран существует в виде UO_2^{2+} - иона уранила, окрашенного в желтый цвет. К хорошо растворимым солям уранила относятся нитрат $UO_2(NO_3)_2$, сульфат UO_2SO_4 , хлорид UO_2Cl_2 , фторид UO_2F_2 , ацетат $UO_2(CH_3COO)_2$. Эти соли выделяются из растворов в виде кристаллогидратов с различным числом молекул воды. Среди малорастворимых солей уранила, имеющих значение в технологии, следует назвать оксалат $UO_2C_2O_4$, фосфаты UO_2HPO_4 и $UO_2P_2O_4$, уранилфосфат аммония $UO_2NH_4PO_4$, уранилванадат натрия $NaUO_2VO_4$, ферроцианид $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$. Для иона уранила характерна склонность к образованию комплексных соединений. Так известны комплексы с ионами фтора типа $[UO_2F_3]^-$, $[UO_2F_5]^{3-}$, $[UO_2F_6]^{4-}$; нитратные комплексы $[UO_2(NO_3)_3]^-$ и $[UO_2(NO_3)_4]^{2-}$; сернокислые комплексы $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ и $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$; карбонатные комплексы $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ и $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$ и др. Известно большое число комплексных соединений уранила с жирными и ароматическими кислотами и рядом других классов органических соединений. При действии щелочей на растворы солей уранила выделяются труднорастворимые осадки диуранатов типа $Me_2U_2O_7$ (моноуранаты Me_2UO_4 не выделяются из растворов, они получаются сплавлением окислов урана с щелочами). Известны полиуранаты, состав которых может быть выражен формулой $Me_2U_nO_{3n+1}$ (например, $Na_2U_6O_{19}$).

Шестивалентный уран восстанавливается в кислых растворах до U^{4+} железом, цинком, алюминием, гидросульфитом натрия, амальгамой натрия (восстановление невозможно ни SO_2 , ни H_2S . Растворы окрашены в зеленый цвет. Щелочи осаждают из них гидроокись $UO_2(OH)_2$, плавиковая кислота - фторид $UF_4 \cdot 2,5H_2O$, щавелевая кислота - оксалат $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. склонность к комплексообразованию у иона U^{4+} меньше, чем у ионов уранила.

1.4 Производство урана

Способов выделения урана из руд разработано великое множество. Но каков бы ни был метод, каково бы ни было сырье, любое урановое производство включает три стадии: предварительное концентрирование урановой руды, выщелачивание урана и получение достаточно чистых соединений урана осаждением, экстракцией или ионным обменом. Далее, в зависимости от назначения получаемого урана, следует обогащение продукта изотопом ^{235}U или сразу же восстановление элементарного урана.

Среди осадительных методов выделения урана наибольшее распространение получил карбонатный метод. Суть этого метода заключается в том, что шестивалентный уран образует с карбонатом аммония растворимый карбонатный комплекс, в то время как большинство сопутствующих элементов переходят в твердую фазу. Возможно также осаждение урана в виде труднорастворимых соединений, например фосфатов, пероксида и др.

Из экстракционных методов наибольшее значение имеет экстракция $U(VI)$ из азотнокислых растворов кислородсодержащими экстрагентами (простыми и сложными эфирами, кетонами и др.). Преимуществом

экстракционного выделения урана в виде нитрата уранила является высокая избирательность процесса. В технологии урана широко используется ТБФ. Из растворов, содержащих смеси анионов, $U(VI)$ экстрагируется третичными аминами, например триоктил-амином.

В технологии урана широко применяется сорбция урана из карбонатных сред с использованием сильноосновных анионитов. В лабораторной практике наряду с ионообменными нашли применение методы распределительной хроматографии. При этом используют гидрофобные инертные носители, например, фторопласт-4; в качестве неподвижной фазы применяются алкилфосфорные кислоты и амины.

1.5 Определение урана

Для качественного обнаружения урана применяют методы химического, люминисцентного, радиометрического и спектрального анализов. Химические методы преимущественно основаны на образовании окрашенных соединений (например, красно-бурая окраска соединения с ферроцианидом, желтая – с перекисью водорода, голубая – реактивом арсеназо). Весьма чувствительный люминисцентный метод основан на способности многих соединений урана под действием УФ-лучей давать желтовато-зеленоватое свечение. При количественном определении урана применяют для его отделения от других элементов осаждение малорастворимых соединений (диуранатов аммония или натрия, пероксида, осаждение органических комплексов с оксихинолином, купферроном и др.); экстракцию органическими растворителями; хроматографию; электролиз водных и неводных растворов.

Количественное определение урана производится различными методами. Важнейшие из них: объемные методы, состоящие в восстановлении $U(VI)$ до $U(IV)$ с последующим титрованием растворами окислителей; весовые методы – осаждение уранатов, пероксида, купферранатов $U(IV)$, оксихинолята, оксалата и т.п. с последующей их прокалкой при $900 - 1000^\circ$ и взвешиванием U_3O_8 ; полярографические методы в растворе нитрата позволяют определить $10^{-7} - 10^{-9}$ г урана; многочисленные колориметрические методы (например, с H_2O_2 в щелочной среде, с реактивом арсеназо в присутствии ЭДТА, с дибензоилметаном, в виде роданидного комплекса и др.); люминесцентный метод, позволяющий определить при сплавлении с NaF до 10^{-11} г урана.

1.6 Применение урана

Небольшая добавка урана придаёт красивый зеленовато-жёлтый оттенок стеклу. Карбид урана-235 в сплаве с карбидом ниобия и карбидом циркония применяется в качестве топлива для ядерных реактивных двигателей (рабочее тело — водород + гексан). Сплавы железа и обедненного урана (уран-238) применяются как мощные магнестрикционные материалы. В начале XX века уранилнитрат широко применялся в качестве вирулирующего агента для получения тонированных фотографических отпечатков.

Уран служит основным горючим в ядерных реакторах. В реакторах часто используют металлический уран, легированный и нелегированный. Однако в некоторых типах реакторов применяют горючее в форме твердых соединений (например, UO_2), а также водных соединений урана или жидкого сплава урана с другим металлом. На основе ^{232}U изготавливают изотопных источников электрической энергии, теплоты, а также механической энергии. Соли урана находят применение в фотографии, стеклоделии (окраска стекла в желто-зеленый цвет), производстве пигментов для высокотемпературных глазурей.

Уран применяют в ядерном оружии. Критическая масса ^{235}U варьируется от 1-2 кг (в растворе) до 50-60 кг. Находит использование и обеднённый ^{235}U уран -238 как защитный материал при поглощении рентгеновского и γ -излучения, для легирования броневой стали, улучшения бронбойных характеристик снарядов.

1.7 Физиологические характеристики

В микроколичествах ($10^{-5} - 10^{-8}$ %) обнаруживается в тканях растений, животных и человека. В наибольшей степени накапливается некоторыми грибами и водорослями. Соединения урана всасываются в желудочно-кишечном тракте (1%), в легких — 50%. Основные депо в организме: селезенка, почки, скелет, печень, легкие и бронхо-легочные лимфатические узлы. Содержание в органах и тканях человека и животных не превышает 10^{-7} г. Уран и его соединения **токсичны**. Особенно опасны аэрозоли урана и его соединений. Для аэрозолей растворимых в воде соединений урана ПДК в воздухе $0,015 \text{ мг/м}^3$, для нерастворимых форм урана ПДК $0,075 \text{ мг/м}^3$. При попадании в организм уран действует на все органы, являясь общеклеточным ядом. Молекулярный механизм действия урана связан с его способностью подавлять активность ферментов. В первую очередь поражаются почки (появляются белок и сахар в моче). При хронической интоксикации возможны нарушения кроветворения и нервной системы.

Величина всасывания урана в организме при различных путях поступления зависит от растворимости его соединений. У взрослых людей в организме задерживается в среднем 1,1%, у подростков — 1,8% суточного поступления. Нитрат уранила, фторид уранила, оксид урана (VI), хлорид урана (V), диуранаты аммония и натрия могут в значительных количествах всасываться через кожу. Нерастворимые соединения урана ($^{238}UO_2$, $^{238}UO_4$, $^{238}U_3O_8$) практически через кожу не всасываются. Растворимые соединения урана

быстро всасываются в кровь и разносятся по органам и тканям. По удельному содержанию урана в ранние сроки (1—4 ч) почки занимают первое место по сравнению с другими органами. В скелете в ранние сроки уран откладывается не более 0,1%. До 4 сут происходит накопление урана в значительных количествах. Через 16 сут происходит медленное выведение его из организма с T_b , равным 150—200 сут. В отдаленные сроки кости (критический орган) содержат более 90 % всего отложившегося в организме урана.

На характер распределения урана в организме существенное влияние оказывает его валентность. При внутривенном введении шестивалентный уран накапливается в почках до 20%, в костях — от 10 до 30%; совсем незначительные количества откладываются в печени. Четырехвалентный уран, наоборот, накапливается в большем количестве в печени и селезенке — до 50%, в костях и почках — 10 - 20%. Это, по-видимому, связано с тем, что четырехвалентный уран легко присоединяется к белкам и не проникает через мембраны, а шестивалентный уран такими свойствами не обладает.

Независимо от путей поступления в организм выделение урана происходит в основном с калом и мочой. Большая часть урана, поступившего в организм, выделяется в первые 24 ч.

Табл. 5. Биологические периоды полувыведения урана при ингаляционном поступлении. В легких человека, случайно вдохнувшего $^{238}\text{U}_3\text{O}_8$, через 1,5 года определяется не более 3% поступившего количества.

Острая и хроническая урановая интоксикация характеризуются политропным действием урана на различные органы и системы. Растворимые и нерастворимые соединения урана вызывают однотипный характер поражения, разница заключается лишь в скорости развития интоксикации и степени тяжести поражения. В ранние сроки воздействия преобладает химическая токсичность элемента, в поздний период оказывает действие радиационный фактор. При длительном поступлении в организм труднорастворимых соединений урана, когда наблюдается биологическое действие урана, как α -излучателя, развивается хроническая лучевая болезнь.

Табл. 6. Гигиенические нормативы урана.

Объект исследования	Соединение	T_b из легких, сут	T_b из почек, сут	T_b из скелета, сут
Крысы	$^{238}\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$	2 (80 %) 30—40 (15 %) 240 (5 %)	1,8 (43 %) 16—32 (57 %)	2,4 (0,76 %) 250—300 (0,24 %)
Собаки	$^{238}\text{UO}_2$	200	8—16	400
Человек	$^{238}\text{U}_3\text{O}_8$	120	16	300
	$^{238}\text{UO}_2 + ^{238}\text{U}_3\text{O}_8$	118—150	—	450

Для категории А:

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДСА, Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
^{230}U	Р	Кость	$1,1 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^4$	—
	НР	Почки	12,5	$1,3 \cdot 10^4$	—
^{232}U	Р	Легкие	0,4	$0,5 \cdot 10^4$	$19,2 \cdot 10^{-4}$
	Р	Почки	$1,7 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^3$	—
	НР	Кость	21,1	$1,3 \cdot 10^4$	—
^{233}U	Р	Легкие	$0,7 \cdot 10^2$	$0,1 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
	Р	Почки	$0,9 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^4$	—
	НР	Кость	$8,1 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^4$	—
^{234}U и уран обогашенный	Р	Легкие	$2,9 \cdot 10^2$	$0,5 \cdot 10^4$	$20,7 \cdot 10^{-4}$
	Р	Почки	$0,9 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^4$	—
	НР	Кость	$8,5 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^4$	—
^{235}U	Р	Легкие	$3,0 \cdot 10^2$	$0,5 \cdot 10^4$	$20,4 \cdot 10^{-4}$
	Р	Почки	$0,4 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^4$	—
		(хим. токсичность)			
	НР	Кость	$8,9 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^4$	—
^{236}U	Р	Легкие	$3,2 \cdot 10^2$	$0,6 \cdot 10^4$	$22,2 \cdot 10^{-4}$
	Р	Кость	$8,9 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^4$	—
	НР	Почки	$0,9 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^4$	—
^{238}U	Р	Легкие	$3,1 \cdot 10^2$	$0,5 \cdot 10^4$	$20,7 \cdot 10^{-4}$
	Р	Почки	11,5	$0,7 \cdot 10^4$	—
		(хим. токсичность)	0,9 мг	550 мг/год	—

Гигиенические нормативы [41].

Группа радиационной опасности	МЗА, Бк
^{230}U , ^{233}U , ^{234}U и уран обогашенный, ^{235}U , ^{236}U	Б 3,7·10 ⁴
^{232}U	А 3,7·10 ³
^{238}U	Г 3,7·10 ⁶ (300 г)
^{240}U	В 3,7·10 ⁵
Уран естественный *	Г 3,7·10 ⁶ (150 г)

Механизм действия растворимых и нерастворимых соединений урана весьма разнообразен. Уран может вызывать не только функциональные, но и органические изменения, как в результате непосредственного (прямого) действия на организм, так и опосредовано через центральную нервную систему и железы внутренней секреции. Полиморфизм поражения урана обусловлен еще и тем, что воздействие его на организм происходит не в виде чистого соединения, а чаще всего большого комплекса соединений (продуктов распада).

В клинике уранового отравления наряду с обширной патологией различных органов и систем ведущим является нарушение почек.

При ингаляционном воздействии различных соединений урана наблюдаются выраженные симптомы легочной патологии, особенно это выявляется для фторида урана (VI).

В опытах на собаках с ингаляцией ^{235}U , обладающего значительно большей радиоактивностью, чем ^{238}U , в отдаленные сроки возникают злокачественные новообразования в легких. В этом случае биологический эффект обусловлен не только химическими свойствами урана, но в большей степени его радиационным действием за счет α -излучения.

Уран во внешней среде определяют методом радиометрического анализа путем измерения α -активности сухих и зольных остатков проб. Определение микроколичеств урана в почве проводят фотометрическим

методом. Он заключается в экстракции урана трибутилфосфатом из раствора нитрата аммония и трилона Б. и реэкстракции раствором арсеназо III. Реэкстракт разбавляют концентрированной азотной кислотой, обработанной мочевиной, и измеряют на фотоколориметре с красным светофильтром.

При определении урана в почве и других минеральных пробах применяют следующий метод. Пробу разлагают плавиковой кислотой, экстрагируют урана этилацетатом и после реэкстракции определяют его колориметрически в виде комплекса с арсеназо III. Другим методом определения урана в почвах, илах, растениях и тканях животных является экстракционно-люминесцентный метод.

Определение урана в природных водах основано на концентрировании урана из воды на гидроксиде железа с последующей экстракцией трибутилфосфатом и реэкстракции раствором арсеназо III с дальнейшим определением фотометрическим методом. Определение урана в растительности основано на измерении люминесценции урана в перлах NaF. Проводят полное переведение пробы в раствор и избирательное экстрагирование урана диэтиловым эфиром. Для контроля химического выхода используют ^{237}U ($T_{1/2}$ — 2,3 сут) с высокой удельной активностью.

Наиболее чувствительным и точным методом определения очень малых количеств урана является активационный метод. Он основан на измерении активности продуктов деления урана, получаемых при облучении урана потоком тепловых нейтронов при плотности потока 10^{12} — 10^{13} нейтр/(см²-с).

Основным вредным фактором при добыче урана являются α -активные аэрозоли и радон. С целью профилактики на рудниках проводят мероприятия, обеспечивающие активное проветривание. При переработке руд, получении солей и т. д. необходимо увлажнение руды, механизация и автоматизация производственных процессов. Механическая вентиляция с 5—7-кратным воздухообменом. Работы с ураном и его соединениями проводят с соблюдением санитарных правил и норм радиационной безопасности.

Дезактивация кожи водой с мылом или содовым раствором. Внутрь раствор двузамещенного фосфата натрия 10:200, слизистые отвары, молоко, яичный белок. Промывание желудка. После очистки желудка — повторно двузамещенный фосфат натрия. При ингаляционном поражении — вдыхание аэрозоля 5 % пентафацина или фосфицина. При болях — внутрь белладонна, атропин (1:100 - 0,5мл). При неукротимой рвоте — витамин Вх с глюкозой, аминазин в/м (0,5% — 5,0 мл). Внутрь солевые слабительные (сернокислый натрий или магний 30:210). В/в 5% раствор пентафацина 40 мл или 10% раствор фосфицина — 20 мл. Фонурит 0,25 г в первые часы после интоксикации, как специфическое средство, предупреждающее поражение почек. Капельное вливание 5% раствора натрия двууглекислого (50,0—100,0 мл). Очистительные клизмы.

При поражении фторидом урана (VI) — немедленно обильное обмывание водой пораженных участков кожи и слизистых оболочек. Обмывание 2 % раствором двууглекислого натрия. Содовые ингаляции, примочки, ванночки. При попадании в желудок внутрь жженную магнезию, глюконат кальция, слизистые отвары. Вдыхание кислорода, карбогена. При спазме голосовой щели — атропин (1:1000- 0,5 мл). При неукротимой рвоте — аминазин в/м (0,5 % — 0,5 мл). Назначение глюконата кальция, хлористого кальция (10 % — 20,0 мл с 40 % глюкозой — 20,0 мл). Очистительные клизмы, мочегонные — фонурит 0,25 г.

2. НЕПТУНИЙ

Нептуний, *Neptunium*, Np, – элемент с порядковым номером 93 – первый из искусственных заурановых элементов. Атомный вес 237. Назван в честь планеты Нептун (Нептун - бог морей). Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп ^{237}Np ($T=2,14 \cdot 10^6$ лет).

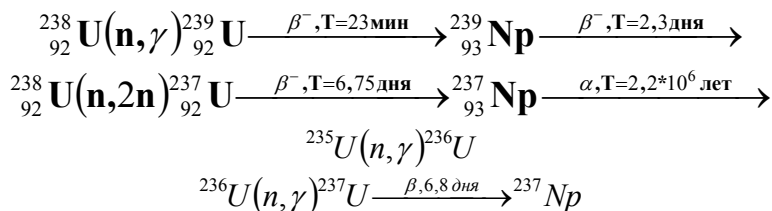
Первый изотоп – нептуний-239 был открыт в 1940 американцами Э.М.Макмилланом и Ф.Х.Эйблсоном (Беркли, Калифорния) при облучении урана-238 тепловыми нейтронами. Ускоренный в циклотроне пучок дейтронов падал на бериллиевую пластину. В столкновениях дейтронов с ядрами бериллия рождался сильный поток нейтронов, которые и бомбардировали урановую мишень. Сначала протекает ядерная реакция $^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{U}$. Образующийся ^{239}U быстро (период полураспада $T = 23$ мин) превращается в ^{239}Np (β -радиоактивен, $T=2,3$ суток). Ядра нового элемента Макмиллан предложил назвать Нептунием, по аналогии с солнечной системой, в которой за планетой Уран следует Нептун.

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Известны его изотопы с массовыми числами 231-241 (всего более 15 изотопов). Наиболее долгоживущим является α -активный изотоп ^{237}Np ($T=2,2 \cdot 10^6$ лет), рассматриваемый как родоначальник четвертого искусственного радиоактивного ряда изотопов с массовыми числами $A=4n+1$. Семейство нептуния отличают от других трёх природных семейств еще две особенности: во-первых, в нем нет изотопов радона и, во-вторых, конечный продукт распада в этом случае не изотоп свинца, а висмут-209:

При переработке отработанного ядерного топлива значительное внимание уделяют выделению ^{237}Np как исходному материалу для получения ^{238}Pu , широко используемому в космической технике, в малой энергетике и в медицине. Другим изотопом, доступным в весовых количествах, является α -активный ^{236}Np ($T>5000$ лет).

При работе ядерного реактора протекают следующие процессы образования изотопов нептуния:



Нептуний-239, претерпевая β -распад, превращается в плутоний-239 (нуклид, способный к самопроизвольному делению). Нептуний-237 - прекрасный стартовый материал для накопления плутония-238 - ценного топлива ядерных космических батарей и других деликатных устройств вроде стимулятора сердечной деятельности или искусственного сердца.

Хорошо изучены ядерные характеристики одиннадцати изотопов нептуния - от 231-го до 241-го. Изотопы с большими массовыми числами, вплоть до нептуния-257, образуются при взрыве водородной бомбы. Об этом свидетельствует появление в продуктах ядерного взрыва атомов фермия.

Средняя энергия α -излучения ^{236}Np и ^{237}Np равна соответственно $7,12 \cdot 10^{-5}$ и $4,84$ МэВ/(Бк-с).

Табл. 7. Некоторые изотопы нептуния.

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
^{232}Np	14,7 мин	3β ; β^+	1,20	$1,04 \cdot 10^{-1}$	^{232}U радиоакт.
^{233}Np	36,2 мин	3β	$9,05 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	^{233}U радиоакт.
^{234}Np	4,4 сут	3β ; β^+	1,44	$6,73 \cdot 10^{-2}$	^{234}U радиоакт.
^{235}Np	396,1 сут	3β ; α	$7,09 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	^{235}U радиоакт. ($9,9 \cdot 10^{-1}$) ^{231}Pa радиоакт. ($1,4 \cdot 10^{-5}$)
^{236}Np	22,5 ч	3β ; β^-	$5,07 \cdot 10^{-2}$	$8,70 \cdot 10^{-2}$	^{236}Pu радиоакт. ($4,8 \cdot 10^{-1}$) ^{238}U радиоакт. ($5,2 \cdot 10^{-1}$)
^{236}Np	$115 \cdot 10^3$ лет	3β ; β^-	$1,36 \cdot 10^{-1}$	$2,08 \cdot 10^{-1}$	^{236}U радиоакт. ($9,1 \cdot 10^{-1}$) ^{236}Pu радиоакт. ($8,9 \cdot 10^{-1}$)
^{237}Np	$214 \cdot 10^4$ лет	α	$3,43 \cdot 10^{-2}$	$6,85 \cdot 10^{-2}$	^{233}Pa радиоакт.
^{238}Np	2,117 сут	β^-	$5,50 \cdot 10^{-1}$	$2,60 \cdot 10^{-1}$	^{238}Pu радиоакт.
^{239}Np	2,355 сут	β^-	$1,72 \cdot 10^{-1}$	$2,57 \cdot 10^{-1}$	^{239}Pu радиоакт.
^{240m}Np	7,4 мин	β^-	$3,32 \cdot 10^{-1}$	$6,75 \cdot 10^{-1}$	^{240}Pu радиоакт.
^{240}Np	65 мин	β^-	1,31	$5,17 \cdot 10^{-1}$	^{240}Pu радиоакт.

Нептуний(Np)	
Атомный номер	93
Внешний вид	Серебристый радиоактивный металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	237.048 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	130 пм
Энергия ионизации (первый электрон)	0.0(0.00) кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
Химические свойства	
Радиус иона	(+4e) 95 (+3e) 110 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	1.36
Электродный потенциал	Np←Np ⁴⁺ -1.30В Np←Np ³⁺ -1.79В Np←Np ²⁺ -0.3В
Степени окисления	6, 5, 4, 3
Термодинамические свойства	
Плотность	20.25 г/см³
Теплопроводность	(6.3) Вт/(м·К)
Температура плавления	913 К
Теплота плавления	(9.6) кДж/моль
Температура кипения	4175 К
Теплота испарения	336 кДж/моль
Молярный объём	21.1 см³/моль
Кристаллическая решётка	
Структура решётки	орторомбическая
Период решётки	4.720 Å

В ничтожных количествах присутствует в урановых рудах. К образованию в них нептуния приводит реакция ядер ^{238}U с нейтронами космического излучения и нейтронами, возникающими при спонтанном делении ядер урана и других тяжелых элементов.

Элементарный нептуний – хрупкий серебристо-белый металл, т. пл. 640° , Температура кипения нептуния 4082°C существует в виде трех модификаций α , β и γ . Ниже 280°C устойчива α -модификация с орторомбической решёткой $a = 0,472\text{ нм}$, $b = 0,488\text{ нм}$ и $c = 0,666\text{ нм}$, плотность $20,45\text{ кг/дм}^3$. От 280°C до 576°C устойчива β -модификация с тетрагональной решеткой (параметры $a = 0,489\text{ нм}$, $c = 0,338\text{ нм}$. Выше 576°C и до температуры плавления, 639°C устойчива модификация с кубической гранецентрированной решеткой ($a = 0,343\text{ нм}$).

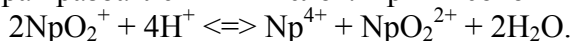
Устойчив на воздухе. Np обладает переменной валентностью от +2 до +7, причем наиболее устойчивы 4- и 6- валентное состояния, 4-валентное состояние нептуния устойчивее, чем у урана, а 5-валентное устойчивее, чем у плутония. Этим пользуются для отделения образующего в ядерных реакторах Np от U и Pu. Отличительной особенностью нептуния по сравнению с соседями является также устойчивость его пятивалентного состояния в водных растворах.

Быстро окисляется кислородом воздуха, но благодаря образованию окисной пленки на воздухе устойчив. Порошкообразный нептуний на воздухе может самопроизвольно взрываться. Металлический нептуний хорошо растворяется в разбавленных кислотах. Концентрированные серная и соляная кислоты пассивируют металл. Нептуний образует соединения с кислородом, водородом, углеродом, кремнием, азотом, фосфором и галогенами. Оксиды, фториды, карбиды, силициды, нитриды и фосфиды нептуния — нерастворимые в воде соединения, но растворимые в кислотах. Тугоплавкие соединения нептуния растворяются только в присутствии окислителей. Малорастворимыми в воде солями Np^{4+} являются оксалат, гидрофосфат, иодат, фениларсонат и комплексные фториды.

Нептуний реакционноспособен. Растворяется в соляной кислоте с образованием солей Np^{3+} (в инертной среде) и солей Np^{4+} (на воздухе). При прокаливании соединений нептуния, способных к термолизу, образуется оксид NpO_2 . Этот оксид образуется при прокаливании нептуния при $800-1000^{\circ}\text{C}$. Известны оксиды нептуния NpO , Np_3O_8 и Np_2O_5 . Оксиды нептуния при сплавлении с оксидами активных металлов образуют нептунаты, где нептуний входит в состав аниона. Взаимодействием NpO_2 с HF , CCl_4 , AlBr_3 или AlI_3 в присутствии восстановителей получены тригалогениды нептуния NpHal_3 : $3\text{NpO}_2 + 3\text{AlBr}_3 + \text{Al} = 3\text{NpBr}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Взаимодействием NpO_2 с HF , CCl_4 или AlBr_3 при $300-500^{\circ}\text{C}$ получены NpF_4 , NpCl_4 и NpBr_4 . Взаимодействуя со фтором, NpF_4 при 250°C образует NpF_6 . Синтезированы оксигалогениды нептуния NpOX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$ или Br) и оксигалогениды, содержащие нептуний в степенях окисления выше +4. Получены гидриды нептуния переменного состава и гидрид NpH_3 , сульфиды нептуния Np_2S_3 и NpS_3 , нитрид нептуния NpN , карбид нептуния NpC_2 .

Нептуний в растворе обладает всеми степенями окисления от +3 до +7. Соответствующие ионы имеют вид: Np^{3+} , Np^{4+} , NpO_2^{+} , NpO_2^{2+} и NpO_5^{3-} . Ионы гидратированы. Низшие степени окисления нептуния более устойчивы, чем у урана, и наоборот, высшая степень окисления относительно менее устойчива, чем у урана. У урана наиболее стабильной в растворе является степень окисления шесть, а у нептуния – пять. Это подтверждается при проведении окислительно-восстановительных реакций более быстрым переходом урана (III) в уран (IV), более легким окислением низших степеней урана до урана (VI) и самопроизвольным переходом нептуния (VI) в нептуний (V). Ионы нептуния всех степеней окисления весьма склонны к гидролизу и комплексообразованию.

В растворе ионы Np^{3+} имеют фиолетово-голубую окраску, ионы Np^{4+} — желто-зеленую, ионы NpO_2^{+} (нептуноил-ионы) — зелено-голубую, ионы NpO_2^{2+} (нептунил-ионы) — розовую и ионы NpO_2^{3+} — зеленую в щелочной среде и коричневую в растворе хлорной кислоты HClO_4 . В растворах наиболее устойчивы соединения нептуния в степени окисления +5. Склонен к диспропорционированию, гидролизу и комплексообразованию. Например, самая устойчивая в растворах форма нептуния, NpO_2^{+} стабильна в растворах разбавленных кислот. При высокой кислотности наблюдается ее диспропорционирование:



Гидролиз ионов Np^{3+} и Np^{4+} происходит ступенчато и связан с образованием полимерных форм типа $[\text{Np}(\text{OH})_2]_x^{x(n-2)+}$ и $[\text{Np}(\text{OH})_3]_x^{x(n-3)+}$. Для получения в растворе соединений Np (VII), на соединения Np(VI) в щелочных растворах действуют сильными окислителями (озон, гипохлориты, гипобромиты). В кислой среде соединения Np (VII) неустойчивы и переходят в соединения Np (VI).

Радиоактивные изотопы нептуния получают в ядерном реакторе; являются побочными продуктами производства плутония. Выход изотопов нептуния по сравнению с плутонием незначителен. Образование ^{237}Np в больших количествах происходит при облучении обогащенного урана.

Получение нептуния весьма сложно. Исходным материалом является хлористая или фтористая соль нептуния. При восстановлении этих солей парами бария при температуре 1300°C в тигле, изготовленном из

окси берилия, получается чистый нептуний. Нагрев осуществляется танталовой проволокой, электрический ток подводят к ней через вольфрамовые контакты.

При отделении нептуния от урана и плутония используют различия в устойчивости степеней окисления +4, +5 и +6 для плутония (наиболее устойчив в растворе в степени окисления +4), нептуния (наиболее устойчив в растворе в степени окисления +5) и урана (наиболее устойчив в растворе в степени окисления +6). Мировое производство нептуния достигает сотен килограммов в год. Для получения металлического нептуния тетрафторид нептуния NpF_4 обрабатывают при температуре выше 700°C парами бария, кальция или лития.

Нептуний-237 – нуклид, способный к цепному ядерному делению. Критическая масса Np^{237} – 90 кг. Он обладает очень низким уровнем спонтанного деления, менее 0.05 делений/с-кг. Высокое значение критической массы (почти удвоенное по отношению к обогащенному урану-235) и высокая стоимость производства делают его непривлекательным для оружейного использования. Определенное количество Np-237 обычно образуется из захвата нейтронов U-235 . Типичный энергетический реактор способен дать около 0.4 кг Np-237 на тонну горючего. Ядерные реакторы на быстрых нейтронах могут произвести значительно большее количество.

^{237}Np является основным источником получения ^{238}Pu .

Нептуний и его соединения **высокотоксичны**. Для ^{237}Np ПДК в воздухе рабочих помещений $2,6 \cdot 10^{-3}$ Бк/м³.

Резорбция производственной пыли, содержащей нептуний со средним диаметром частиц аэрозоля 3,2 мкм, из легких крыс в кровяное русло составляет 11,1%. При ингаляции водных растворов нептуния резорбция радионуклида была наименьшей для оксалата (20,7—26,6 %), а для нитрата в 2—3 раза выше. Наибольшее количество растворимых соединений ^{237}Np резорбируется в кровь в первые часы после ингаляции или интратрахеального введения. Скорость выведения из органов дыхания крыс описывается для растворимых соединений нептуния суммой нескольких экспонент. Значения наиболее медленно удаляемых фракций составили для цитрата 69 % с $T_6 = 133$ сут, для нитрата — 16 % с $T_6 = 132,5$ сут, для оксалата — 36,3 % с $T_6 = 131,5$ сут.

Величину всасывания нептуния из ЖКТ человека принимают равной 0,01, однако эта величина пересматривается в связи с установлением влияния эффекта массы на резорбцию нептуния. Действительно, в большинстве случаев поступление нептуния в организм человека не превышает 1 мг/кг массы тела, а при таких количествах резорбция элемента резко уменьшается. Поэтому приемлема величина резорбции нептуния, равная 10^{-3} .

При загрязнении ^{237}Np неповрежденных кожных покровов 30% радионуклида распределяется в слое толщиной 100 мкм и лишь 20% проникает в более глубокие слои. Суточная резорбция ^{237}Np при капельном загрязнении равна 0,1% поступившего на кожу количества. При сухом контактном загрязнении кожи проникновение нептуния в организм увеличивается в 2 раза.

При всех путях поступления резорбированная доля ^{237}Np распределяется между скелетом, печенью и почками. Хорошо растворимые соединения ^{237}Np (V) — цитрат, хлорид, нитрат — имеют скелетный тип распределения. При внутривенном введении этих соединений ($\text{pH} = 3$) радионуклид накапливается преимущественно в скелете — 68% введенного количества; в печени содержится до 12%, в почках менее 5%. При в/в введении оксалата или цитрата $^{237}\text{Np(IV)}$ ($\text{pH} = 3$) максимальное содержание радионуклида отмечено в печени (50%) и скелете (22—44% введенного количества). Шестивалентный ^{237}Np в меньшей степени, чем пятивалентный, накапливается в скелете (до 52%) и в большей в печени (до 23%), но сохраняет скелетный тип распределения. При уменьшении pH раствора пятивалентного нитрата ^{237}Np с 3 до 2 максимальное содержание радионуклида в скелете снижается до 44%, в печени — до 8,5%; скелетный тип распределения при этом сохраняется. Тип распределения четырехвалентного ^{237}Np , который первоначально является печеночным, изменяется на скелетный в отдаленные сроки, что объясняется более быстрым выведением радионуклида из печени.

При поступлении в органы дыхания в больших количествах ^{237}Np обладает острой химической токсичностью. После интратрахеального поступления его в количестве 1,4 МБк/кг массы тела все крысы погибают в момент введения. Введение 0,14—0,25 МБк/кг вызывает раннюю гибель крыс в 11,1—17,4% случаев. ^{237}Np в количестве 1,1 кБк/кг массы тела не приводит к ранней гибели животных и не сокращает продолжительность их жизни. При поступлении в легкие оксалат ^{237}Np по критерию смертности эффективнее нитрата в 6 раз. Повреждение легких выражается обширными кровоизлияниями, массивной деструкцией альвеолярных перегородок и эпителиального слоя, отеком стромы. Причиной летальных исходов является закупорка дыхательных путей некротизированными массами. Морфологические изменения легких после введения нитрата ^{237}Np менее выражены, что связано с быстрой агрегацией в органах дыхания нитрата нептуния.

При различных путях поступления остроэффективных количеств растворимых соединений ^{237}Np в периферической крови в первые сутки отмечается увеличение общего числа лейкоцитов за счет нейтрофилов, а также снижение числа лимфоцитов, которое при больших дозах достигает 30 % исходного значения.

При одинаковых дозах в скелете в опытах с хроническим введением ^{236}Np остеосаркомы возникают в 1,5—4 раза чаще, чем при однократном введении. Выявлена высокая частота опухолей печени и почек (2—4 % при дозе 0,01—0,42 Гр), а также лейкозов (2—9 % при дозе в скелете 1—7 Гр).

Для ^{237}Np группа радиационной опасности А, $\text{МЗА} = 3,7 \cdot 10^3$ Бк; для ^{239}Np группа радиационной опасности В $\text{МЗА} = 3,7 \cdot 10^5$ Бк.

Для определения содержания нептуния в различных объектах используют кулонометрический (чувствительность $5 \cdot 10^{-7}$ г), рентгенофлуоресцентный ($2 \cdot 10^{-7}$ г), спектрофотометрический с арсеназо ($1 \cdot 10^{-7}$ г), люминесцентный ($5 \cdot 10^{-9}$ г) методы, а также радиометрический метод по α -излучению.

Табл. 8. Гигиенические нормативы нептуния.

Для категории А:

Радио- нуклид	Состояние радионук- лида в сое- динении	Критический орган	ДС _А , Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
^{237}Np	Р	Кость	$8,1 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^{-8}$
	НР	Легкие	$2,9 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^3$	—
^{239}Np	Р	ЖКТ (НТК)	—	$3,7 \cdot 10^7$	—
	НР	ЖКТ (НТК)	—	$3,1 \cdot 10^7$	12,6

При работе с радиоактивными изотопами нептуния необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом

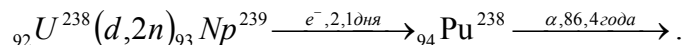
работ. При аварийном поступлении нептуния в легкие промывание носоглотки и полости рта 2 % раствором фосфицина; лечебные ингаляции с 5—10 % раствором пентамина. Промывание желудка обильным количеством воды, очистительные клизмы. Дезактивация кожных покровов хозяйственным мылом, 5 % раствором пентамина, препаратом «Защита-7» и пастой 116.

3. ПЛУТОНИЙ

94
Pu
2 8 24 32 [244] 18 8 2
5f⁶7s²

Плутоний (лат. Plutonium), Pu, искусственно полученный радиоактивный химический элемент, атомный номер 94, атомный вес 244; относится к актинидам. Первый искусственный элемент, полученный в доступных для взвешивания количествах (1942.). Плутоний был найден в природе после того, как он был получен искусственно.

Плутоний открыт Г.Сибгоргом, Э.Макмилланом, Дж.Кеннеди и А. Уолхом в декабре 1940 в Беркли при бомбардировки мишени из урана-238 дейтронами, ускоренными на шестидесятидюймовом циклотроне до энергии 22 Мэв. При этом сначала был получен нептуний-239, который путем бета распада перешел в плутоний-238:



В мае 1940 свойства плутония были предсказаны Л.Тернером. Вслед за ураном и нептунием новый элемент получил свое имя в честь открытой в 1930 планеты Плутон. (Плутон, он же Аид, — бог царства мертвых). В 1941 был получен более важный изотоп плутония, ${}^{239}\text{Pu}$, с периодом полураспада ~24 000 лет.

Периодическая система элементов																	
<u>H</u>																	<u>He</u>
<u>Li</u>	<u>Be</u>											<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>
<u>Na</u>	<u>Mg</u>											<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Ar</u>
<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>
<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>
<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	*	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>
<u>Fr</u>	<u>Ra</u>	**	<u>Rf</u>	<u>Db</u>	<u>Sg</u>	<u>Bh</u>	<u>Hs</u>	<u>Mt</u>	<u>Ds</u>	<u>Rg</u>	<u>Uub</u>	<u>Uut</u>	<u>Uuq</u>	<u>Uup</u>	<u>Uuh</u>	<u>Uus</u>	<u>Uuo</u>
		*	<u>La</u>	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>
		**	<u>Ac</u>	<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>

3.1 Плутоний в окружающей среде

Величины $T_{1/2}$ всех изотопов Плутоний много меньше возраста Земли, и поэтому весь первичный Плутоний (существовавший на нашей планете при её формировании) полностью распался. Однако ничтожные количества ${}^{239}\text{Pu}$ постоянно образуются при β -распаде ${}^{239}\text{Np}$, который, в свою очередь, возникает при ядерной реакции урана с нейтронами (например, нейтронами космического излучения). Поэтому следы плутония обнаружены в урановых рудах.

Однако плутоний образуется в таких микроскопических количествах (0,4—15 частей Pu на 10^{12} частей U), что о его добыче из урановых руд не может быть и речи. В урановой руде Конго (Африка) один грамм плутония приходится на 4 млн. т урана.

Чрезвычайно малые количества ${}^{244}\text{Pu}$ (самого долгоживущего изотопа плутония, период полураспада 80 миллионов лет) были обнаружены в цериевой руде, по видимому, оставшиеся там со времен формирования Земли. Можно вспомнить и такой природный источник плутония, как ядерный реактор в Окло (Африка), действовавший в естественных условиях многие миллионы лет назад на богатейшем урановом месторождении. Наконец, плутоний образуется из урана при действии всепроникающих космических лучей. Плутоний на нашей планете был всегда, причем раньше его было гораздо больше - значительная часть за прошедшие миллиарды лет распалась. В малых количествах уран рассеян везде: в гранитах, фосфоритах, апатитах, морской воде, почве и т.д., так что говорить об абсолютной чужеродности плутония для биосферы не вполне корректно.

До пуска в 1942 первого ядерного реактора Э.Ферми в г.Чикаго США, во всей Земной коре и растворенном виде в воде Мирового океана находилось менее 50 кг плутония. В ходе развития ядерных технологий, за счет несовершенных технологий переработки плутоний попал в окружающую среду в местах расположения ядерных производств. 5 т суммы изотопов ${}^{239}\text{Pu}$ и ${}^{240}\text{Pu}$ выделилось в атмосферу в результате ядерных испытаний. Почва содержит 2 милликюри (28 мг) плутония на км^2 от выпадения радиоактивных осадков.

Миграция плутония в природной среде связана с растворимостью его соединений в природных средах, что имеет решающее значение в перемещении нуклида в цепи: почва (вода) → растения → животные → человек. При испытаниях ядерного оружия плутоний поступал в природную среду в форме оксидов и отдельных атомов. Тугоплавкие оксиды плутония практически нерастворимы. Плутоний в выбросах атомной энергетики (переработка отработанного топлива) представлен в основном растворимыми формами, а также комплексными соединениями с органическими лигандами.

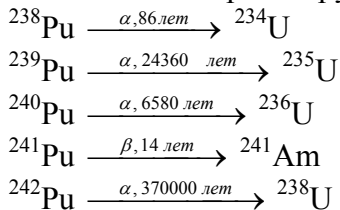
В настоящее время основным резервуаром плутония является почва и донные отложения водоёмов (более 99% количества, поступившего во внешнюю среду). В биологических компонентах экосистем

содержится менее 1%. В зависимости от источника поступления и состава почвы до 10% плутония может находиться в растворимой форме, доступной для усвоения растениями.

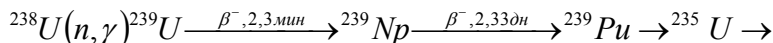
3.2 Изотопы плутония

Из 100 возможных изотопов в настоящее время известно 16 радиоактивных изотопов с массовыми числами от 232 до 246. Самые значимые для проектирования ядерного оружия изотопы приведены в Табл. 9.

Табл. 9. Некоторые «оружейные» изотопы плутония



Наиболее устойчив изотоп ^{244}Pu ($8,05 \cdot 10^7$ лет). Практически самый важный - изотоп ^{239}Pu с периодом полураспада $T_{1/2}=2.44 \cdot 10^4$ лет, испускающий α -частицы. Этот изотоп делится под действием медленных нейтронов и используется в ядерных реакторах в качестве горючего, и в атомных бомбах, как ядерное вещество. Он - первый искусственный элемент, производство которого началось в промышленных масштабах. ^{239}Pu получается в ядерных реакторах по реакции:



Отделение плутония от урана, проводимое химическими методами, представляет относительно более простую задачу, чем разделение изотопов урана. Вследствие этого стоимость плутония примерно вдвое ниже стоимости урана-235. Другой изотоп - ^{238}Pu (α -излучатель, $T=90$ лет), широко применяется как источник тока в космической технике и в медицине. Легкие изотопы Pu получают бомбардировкой урана α -частицами.

Средняя энергия α -излучения ^{234}Pu , ^{235}Pu , ^{236}Pu , ^{237}Pu ; ^{338}Pu ; ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu , ^{244}Pu равна соответственно $3,78 \cdot 10^{-1}$; $1,61 \cdot 10^{-4}$; $5,85$; $2,74 \cdot 10^{-4}$; $5,58$; $5,23$; $5,24$; $1,22 \cdot 10^{-4}$; $4,97$; $4,65$ МэВ/(Бк-с).

В ядерных реакторах за счет комплекса параллельных и последовательных ядерных реакций образуется набор изотопов плутония от 236-го до 246-го. Их химические свойства одинаковы, а ядерные существенно различаются. Изотопы имеют существенно различные периоды полураспада $T_{1/2}$: ^{238}Pu — 87,7 л., ^{244}Pu — $7,6 \cdot 10^7$ л. Изотопы ^{239}Pu и ^{241}Pu хорошо делятся тепловыми нейтронами. Однако, ^{241}Pu вследствие высокого сечения захвата медленных нейтронов с превращением в ^{242}Pu не обладает свойствами цепного деления. «Нечетный» плутоний и образуется, и одновременно «выгорает» в реакторах типа ВВЭР, CANDU, РБМК; четные изотопы при этом накапливаются. Различия в ядерных свойствах изотопов приводят к изменению состава плутония, образующегося в разных реакторах и даже в разных зонах одного реактора. В Табл. 10 приведены периоды полураспада и некоторые характеристики основных изотопов плутония.

Табл. 10. Периоды полураспада и некоторые характеристики основных изотопов плутония, нарабатываемые водо-водяном реакторах (военном и гражданском)

Изотопы плутония	Период полураспада, лет	Активность, Ки/г	Количество плутония, %	оружейного	Количество плутония, % ¹	реакторного
плутоний-238	87,74	17,3	-		1,3	
плутоний-239	24110	0,063	93,0		56,6	
плутоний-240	6537	0,23	6,5		23,2	
плутоний-241	14,4	104	0,5		13,9	
плутоний-242	379000	0,004	-		4,9	

¹Типично для водяного под давлением реактора, наиболее широко распространенного типа действующих реакторов.

Можно ожидать, что принадлежащие к одному радиоактивному семейству ядра ^{239}Pu и ^{235}U , будут близки по характеру протекания процесса деления. Действительно, оба нуклида содержат четное число протонов и нечетное число нейтронов, и, следовательно, оба сильно возбуждаются при присоединении к ним нейтрона.

Кроме того, параметр деления $\frac{Z^2}{A}$ для $_{94}\text{Pu}^{239}$ даже больше, чем для $_{92}\text{U}^{235}$. Поэтому можно ожидать, что и для $_{94}\text{Pu}^{239}$ выполняется условие деления тепловыми нейтронами. Изучение свойств $_{94}\text{Pu}^{239}$ подтвердило это предположение и показало, что этот изотоп плутония имеет очень большое сечение деления тепловыми нейтронами (738 барн) и испускает при делении 3 нейтрона. Таким образом открылась возможность использования $_{94}\text{Pu}^{239}$ в качестве ядерного горючего.

Чем дольше работает ядерное топливо в активной зоне реактора типа ВВЭР, тем больше в нем четных изотопов и тем ниже энергетическая ценность этого плутония для использования в качестве вторичного

ядерного топлива. В реакторах на быстрых нейтронах делятся (выгорают) как нечетные, так и четные изотопы. Поэтому состав плутония в топливе «быстрых» реакторов относительно стабилен. В отработавшем топливе реакторов ВВЭР-1000 или PWR содержится ориентировочно от 0,8 до 1 % невыгоревшего ^{235}U и от 0,95 до 1,2 % плутония; примерно 3 — 4 % массы топлива составляют продукты деления, остальные 94 — 95 % — ^{238}U . Плутоний неизбежно нарабатывается, «горит» в топливе АЭС и вырабатывает электроэнергию даже тогда, когда первоначально в реактор загружается только урановое топливо.

Изотопный состав плутония в отработавшем топливе разных реакторов различен. Плутоний из энергетических реакторов обычно называют «гражданским» или «энергетическим»; а наработанный в специальных (промышленных) реакторах, — «оружейным». Как нетрудно заметить, это материалы, существенно различающиеся по изотопному составу. В разных реакторах при разном выгорании топлива образуется плутоний, состав которого значительно варьируется. Кроме того, в мире существуют сотни различных исследовательских реакторов, отработавшее топливо которых может иметь совсем другой состав. Поэтому, если обнаружен, например, контрабандный плутоний, по его изотопному составу можно ориентировочно оценить, из топлива какого реактора он выделен и, что самое важное, имеет ли он отношение к ядерному оружию. Если состав отличается от приведенного, то, вообще говоря, идентифицировать источник такого плутония непросто. Каждый ядерный материал имеет «свое лицо». Он несет в себе отпечаток того завода, на котором получен, и тех задач, для которых предназначается. Дополнительную информацию о происхождении и истории плутония можно получить, измерив количество ^{241}Am , накопившегося в ядерном материале при хранении за счет распада ^{241}Pu : чем больше его превратилось в ^{241}Am , тем дольше лежал материал после переработки. В качестве «отпечатков пальцев» помимо изотопного состава могут быть использованы те свойства ядерного материала, которые меняются в зависимости от его предыстории: из какого соединения и как его получили, какие радиоактивные и нерадиоактивные примеси остались в нем после операций очистки и т.д.

В природе ^{239}Pu встречается в количестве $4 \cdot 10^{-10} - 12 \cdot 10^{-10}\%$ по отношению к урану в урановых и ториевых рудах, где он образуется вследствие захвата ураном нейтронов, источниками которых являются спонтанное деление урана, космическое излучение, а также реакции (α, n) , протекающие при взаимодействии α -частиц с легкими элементами, входящими в состав руд.

Плутоний является родоначальником ряда генетически связанных нуклидов (переходит в ряд актино-урана, ^{235}U). Некоторые продукты его распада приведены в Табл.11.

Табл. 11. Продукты распада некоторых изотопов плутония

Радио- нуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характери- стическое, γ - и анни- гиляционное излучение	β -излучение, конверсион- ные элек- троны и электроны Оже	
^{234}Pu	8,8 ч	$3\beta; \alpha$	$6,84 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	^{230}U радиоакт. ($6,0 \cdot 10^{-2}$) ^{234}Np радиоакт. ($9,4 \cdot 10^{-1}$)
^{235}Pu	25,3 мин	$3\beta; \alpha$	$9,42 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$	^{235}Np радиоакт. ^{231}U радиоакт. ($2,7 \cdot 10^{-5}$)
^{236}Pu	2,851 года	α	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	^{232}U радиоакт.
^{237}Pu	45,3 сут	$3\beta; \alpha$	$5,23 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	^{233}U радиоакт. ($5,0 \cdot 10^{-5}$) ^{237}Np радиоакт.
^{238}Pu	87,74 года	α	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	^{234}U радиоакт.
^{239}Pu	24 065 лет	α	$7,96 \cdot 10^{-4}$	$6,65 \cdot 10^{-3}$	^{235}U радиоакт.
^{240}Pu	6537 лет	α	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	^{236}U радиоакт.
^{241}Pu	14,4 года	$\beta^-; \alpha$	$2,54 \cdot 10^{-6}$	$5,24 \cdot 10^{-3}$	^{237}U радиоакт. ($2,45 \cdot 10^{-5}$) ^{241}Am радиоакт.
^{242}Pu	$3,763 \cdot 10^5$ лет	$\alpha; \text{СД}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$8,72 \cdot 10^{-3}$	^{238}U радиоакт.
^{243}Pu	4,956 ч	β^-	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-1}$	^{243}Am радио- акт.
^{244}Pu	$8,26 \cdot 10^7$ лет	α	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$7,05 \cdot 10^{-3}$	^{240}U радиоакт. ($9,99 \cdot 10^{-1}$)
^{245}Pu	10,5 ч	β^-	$4,08 \cdot 10^{-1}$	$3,39 \cdot 10^{-1}$	^{245}Am радиоакт
^{246}Pu	10,85 сут	β^-	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$1,24 \cdot 10^{-1}$	^{246m}Am радиоакт

Табл.12 Основные элементы цепи распада ^{239}Pu

Плутоний-239 (период полураспада: 24110 лет) альфа-распад
Уран-235 (период полураспада: 704000000 лет) альфа-распад
Торий-231 (период полураспада: 25,2 ч) бета-распад
Протактиний-231 (период полураспада: 32700 лет) альфа-распад
Актиний-227 (период полураспада: 21,8 лет) бета-распад
Торий-227 (период полураспада: 18,72 дня) альфа-распад
Радий-223 (период полураспада: 11,43 дня) альфа-распад V
Радон-219 (период полураспада: 3,96 с) альфа-распад
Полоний-215 (период полураспада: 1,78 миллисекунды) альфа-распад
Свинец-211 (период полураспада: 36,1 мин) бета-распад
Висмут-211 (период полураспада: 2,15 мин) альфа-распад
Таллий-207 (период полураспада: 4,77 мин) бета-распад
Свинец-207 (период полураспада: стабильный элемент)

Табл. 13. Ядерно-физические свойства основных радиоактивных изотопов плутония.

Радио- нуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/(Бк·с)			Дочерний радио- нуклид (выход)
			характери- стическое, γ - и аннигиля- ционное излучение	β -излучение, конвер- сионные электроны и электроны Оже	α -излу- чение и ядра отдачи	
^{236}Pu	2.851 года	СД, α	$2.09 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$	5.85	^{232}U радиоакт.
^{237}Pu	45.3 сут.	ЗЭ, α	$5.23 \cdot 10^{-2}$	$1.58 \cdot 10^{-2}$	$2.74 \cdot 10^{-4}$	^{233}U (выход $5 \cdot 10^{-5}$); ^{237}Np радиоакт.
^{238}Pu	87.74 года	СД, α	$1.81 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$	5.58	^{234}U радиоакт.
^{239}Pu	24065 лет	α	$7.96 \cdot 10^{-4}$	$6.65 \cdot 10^{-3}$	5.23	^{235}U радиоакт.
^{240}Pu	6537 лет	СД, α	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$	5.24	^{236}U радиоакт.
^{241}Pu	14.4 года	β^-	$2.54 \cdot 10^{-6}$	$5.24 \cdot 10^{-3}$	$1.22 \cdot 10^{-4}$	^{237}U радиоакт. (выход $2.45 \cdot 10^{-5}$); ^{241}Am радиоакт.
^{242}Pu	376300 лет	СД, α	$1.44 \cdot 10^{-3}$	$8.72 \cdot 10^{-3}$	4.974	^{238}U радиоакт.
^{243}Pu	4.956 ч.	β^-	$2.55 \cdot 10^{-2}$	$1.71 \cdot 10^{-1}$	—	^{243}Am радиоакт.

В заключение несколько подробнее обсудим свойства некоторых изотопов плутония.

Pu-238

Этот изотоп имеет интенсивность самопроизвольного деления $1.1 \cdot 10^6$ делений/с·кг (в 2.6 раза больше ^{240}Pu) и очень высокую тепловую мощность: 567 Вт/кг. Он обладает очень сильной α -радиоактивностью (в 283 раза сильнее ^{239}Pu), что делает его много более серьезным источником нейтронов от реакций (α , n). Содержание плутония-238 редко когда превышает 1% от общего состава плутония, однако излучение нейтронов и нагрев делают его очень неудобным для обращения. Удельная радиоактивность 17.5 кюри/г.

Pu-239

^{239}Pu - единственный подходящий изотоп для оружейного использования, остальные изотопы рассматриваются только из-за их вредного действия. ^{239}Pu имеет большие сечения рассеивания и поглощения, чем уран и большее число нейтронов в расчете на одно деление, и, соответственно, меньшую меньшую

критическую массу. Чистый ^{239}Pu имеет среднюю величину испускания нейтронов от спонтанного деления примерно 30 нейтронов/с*кг (~10 делений/с*кг). Принимая во внимание малость критической массы, 6 кг или менее, пушечная плутониевая бомба может быть создана при наличии исключительно чистого плутония-239. Кроме того, из-за сильной α -радиоактивности доля включения легких элементов не должна превышать нескольких частиц к миллиону, для избежания реакций (α , n).

Относительно короткое время полураспада ^{239}Pu (по сравнению с ^{235}U) подразумевает значительное выделение энергии при радиоактивном распаде. ^{239}Pu производит 1.92 Вт/кг. Это выше, чем средняя теплота обмена веществ у взрослого человека. Как следствие, на ощупь плутоний достаточно теплый. Если кусок плутония хорошо теплоизолировать, он разогреется до температуры свыше 100 °C за два часа и вскоре до точки перехода альфа в бета фазу. Такой разогрев представляет проблему для конструирования оружия из-за изменения объема, фазовых переходов нестабилизированного плутония. Удельная активность плутония-239 61.5 милликюри/г.

Pu-240

Плутоний-240 - основной изотоп, загрязняющий оружейный ^{239}Pu . Уровень его содержания главным образом важен из-за интенсивности спонтанного деления - 415000 делений/с*кг, но испускается примерно 1000000 нейтронов/с*кг так как каждое деление рождает примерно 2.2 нейтрона - примерно в 30000 раз больше, чем у ^{239}Pu . Наличие всего 1% этого изотопа производит так много нейтронов, что пушечная схема заряда уже неработоспособна и для производства эффективной бомбы требуется имплозия. В стандартном оружейном плутонии содержание ^{240}Pu не превышает 6.5%. Более высокие уровни приведут к предетонации (и уменьшению заряда) даже с очень быстрой имплозией. ^{240}Pu хорошо делится, несколько лучше ^{235}U . Однако высокие концентрации такого изотопа увеличивают требуемую критическую массу, таким образом ухудшая проблему нейтронного фона. Вследствие короткого времени жизни (1/4 от ^{239}Pu), тепловой выход соответственно выше, 7.1 Вт/кг, обостряя проблему перегрева. Удельная активность плутония-240 227 милликюри/г.

Pu-241

Этот изотоп так же делим, как и ^{239}Pu , имеет низкий нейтронный фон и умеренную тепловую мощность и потому непосредственно не влияет на удобство применения плутония. Он распадается через 14 лет в америций-241, который очень плохо делится и создает много тепла: 106 Вт/кг. Если оружие первоначально содержит ^{241}Pu , через несколько лет или десятилетий его реакционная способность падает, и это должно приниматься в расчет при проектировании, чтобы избежать уменьшения мощности заряда и увеличения самонагрева. Сам ^{241}Pu сильно не нагревается (всего 3.4 Вт/кг) несмотря на свой очень короткий период полураспада благодаря очень слабому бета-распаду. Удельная активность ^{241}Pu 106 кюри/г.

Pu-242 Интенсивность испускания нейтронов ^{242}Pu 840000 делений/с*кг (вдвое выше ^{240}Pu), кроме того, он плохо подвержен делению. При заметной концентрации ^{242}Pu серьезно увеличивает требуемую критическую массу и нейтронный фон. Имея большую продолжительность жизни и маленькое сечение захвата ^{242}Pu накапливается в переработанном реакторном топливе. Удельная активность ^{242}Pu 4 милликюри/г.

3.3 Физические и химические свойства


Электронная оболочка плутония имеет строение $5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$ (возможно $5f^5 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$). Плутоний образует соединения со степенями окисления от +2 до +7.

Плутоний - очень тяжелый серебристо-белый металл, блестящий подобно никелю, когда только что очищен. Это крайне электроотрицательный, химически активный элемент, гораздо в большей степени, чем уран. Он быстро тускнеет, образуя радужную пленку (подобно радужной масляной пленки), вначале светло-желтую, со временем переходящую в темно-пурпурную. Если окисление довольно велико, на его поверхности появляется оливково-зеленый порошок оксида (PuO_2).

Плутоний охотно окисляется, и быстро корродирует даже в присутствии незначительной влажности. Странно, но он покрывается ржавчиной в атмосфере инертного газа с парами воды гораздо быстрее, чем на сухом воздухе или в чистом кислороде. Причина этого - прямое действие кислорода формирует на поверхности плутония слой оксида, мешающий дальнейшему окислению. Воздействие же влаги производит рыхлую смесь из оксида и гидроксида. Для предотвращения окисливания и коррозии требуется сушильная печь. При нагревании на воздухе быстро окисляется, а при 300 °C самовозгорается. При нагревании плутония в присутствии водорода, углерода азота, кислорода, фосфора, мышьяка, фтора, кремния, теллура образует с этими элементами твердые нерастворимые соединения. Диоксид плутония, полученный при низких температурах, легко растворяется в концентрированной соляной и азотной кислотах. Напротив, прокаленный диоксид плутония трудно растворим. Двойные соли, образуемые фторидами плутония с щелочными металлами, также нерастворимы в воде.

Плотность плутония 19,84 (альфа-фаза), т.пл. 640°C, т.кип. 3235°C. Теплота испарения металлического плутония 80,46 ккал/моль. Давление пара плутония значительно выше давления пара урана (при 1540°C в 300 раз). Плутоний может быть отогнан от расплавленного урана. Известны шесть аллотропных модификаций

металлического плутония. При температурах меньше 120°С стабильна α-модификация с орторомбической структурой и плотностью 19,816. Металлический плутоний может быть получен восстановлением PuF₄ барием при 1550°С, а также термическим разложением галогенидов плутония в вакууме. Известно большое число сплавов и интерметаллических соединений плутония с Al, Be, Co, Fe, Mg, Ni, Ag. Соединение PuBe₁₃ является источником нейтронов с интенсивностью 6,7*10⁷ нейтр/сек·кг.

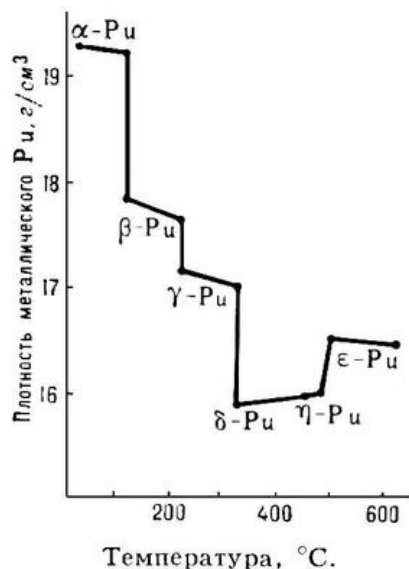
Плутоний(Pu)	
Атомный номер	94
Внешний вид	
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	244,0642 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	151 пм
Энергия ионизации (первый электрон)	491,9(5,10) кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Rn] 5f ⁶ 7s ²
Химические свойства	
Ковалентный радиус	n/a пм
Радиус иона	(+4e) 93 (+3e) 108 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	1,28
Электродный потенциал	Pu←Pu ⁴⁺ -1,25В Pu←Pu ³⁺ -2,0В Pu←Pu ²⁺ -1,2В
Степени окисления	6, 5, 4, 3
Термодинамические свойства	
Плотность	19,84 г/см³
Удельная теплоёмкость	n/a Дж/(К·моль)
Теплопроводность	(6,7) Вт/(м·К)
Температура плавления	914 К
Теплота плавления	2,8 кДж/моль
Температура кипения	3505 К
Теплота испарения	343,5 кДж/моль
Кристаллическая решётка	
Структура решётки	моноклинная

Плутоний имеет множество специфических свойств. Он обладает самой низкой теплопроводностью изо всех металлов, самой низкой электропроводностью, за исключением марганца. В своей жидкой фазе это самый вязкий металл. При изменении температуры плутоний подвергается самым сильным и неестественным изменениям плотности. Плутоний обладает шестью различными фазами (кристаллическими структурами) в твердой форме (**Табл.14**), больше чем любой другой элемент. Некоторые переходы между фазами сопровождаются разительными изменениями объема. В двух из этих фаз - дельта и дельта прим - плутоний обладает уникальным свойством сжиматься при повышении температуры, а в остальных - имеет чрезвычайно большой температурный коэффициент расширения. При расплавлении плутоний сжимается, позволяя нерасплавленному плутонию плавать. В своей максимально плотной форме, альфа фазе, плутоний шестой по плотности элемент (тяжелее его только осмий, иридий, платина, рений и нептуний). В альфа фазе чистый плутоний хрупок, но существуют его гибкие сплавы.

Табл.14. Плотности и температурный диапазон фаз плутония:

Фаза	Плотность	Диапазон существования (°C)
альфа	19.84 (20 °C)	стабильна ниже 122
бета	17.8 (122 °C)	122 - 206
гамма	17.2 (206 °C)	224 - 300
дельта/дельта прим	15.9 (319 °C)	319 - 476
эпсилон	17.0 (476 °C)	476 - 641 (точка плавления)
жидкая	16.65 (641 °C)	641 - до точки кипения

Плутоний имеет четыре валентности, III-VI. Плутониевые соли легко гидролизуются при контакте с нейтральными или щелочными растворами, создавая нерастворимую гидроокись плутония. Концентрированные растворы плутония нестабильны, вследствие радиолитического разложения, ведущего к выпадению осадка. Вследствие своей радиоактивности, плутоний теплый на ощупь. Большой кусок плутония в термоизолированной оболочке разогревается до температуры, превышающей температуру кипения воды.

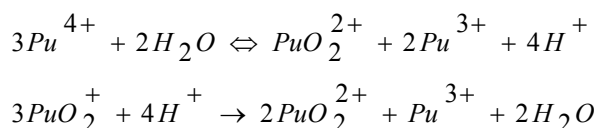
Рис. 1. Аллотропные превращения плутония.

Как уже упоминалось, плутоний – активный металл, при нагревании на воздухе легко окисляется, мелкоизмельченный – пироморфен, при 300°C самовозгорается. Взаимодействует с галогенами и галогеноводородами, образуя галогениды, с водородом – гидриды, с углеродом – карбид, с азотом реагирует при 250°C с образованием нитрида, при действии аммиака также образует нитриды. Восстанавливает CO₂ до CO или C, при этом образуется карбид. Взаимодействует с газообразными соединениями серы. Плутоний легко растворяется в соляной, 85%-ной фосфорной, иодистоводородной, хлорной и концентрированной хлоруксусной кислотах. Разбавленная серная кислота растворяет плутоний медленно, а концентрированная серная и азотная кислота его пассивируют и не реагируют с ним. Щелочи на металлический плутоний не действуют.

Из окислов плутония известны PuO, Pu₂O₃ и PuO₂. Двоокись (плотность 11,44) образуется при прокаливании гидроокиси и перекиси плутония и его солей при 500-1000°C. Это устойчивое соединение используется в качестве весовой формы при определении плутония. Окислов плутония с высокой степенью окисления не получено. Гидрид PuH₃ может быть получен из элементов при 150-200°C. Плутоний образует ряд галогенидов и оксигалогенидов. Известны также карбид PuC, нитрид PuN, дисилицид PuSi₂ и полуторный сульфид PuS_{1,33-1,5}, которые представляют известный интерес ввиду их тугоплавкости.

В соединениях проявляет степени окисления от +2 до +7. В водных растворах плутоний образует ионы, отвечающие степеням окисления от +3 до +7. При этом ионы всех степеней окисления, кроме Pu⁺⁷, могут находиться в растворе одновременно в равновесии. Ионы плутония в растворе подвергаются гидролизу и легко образуют комплексные соединения. Способность образовывать комплексные соединения увеличивается в ряду Pu⁵⁺ < Pu⁶⁺ < Pu⁸⁺ < Pu⁴⁺. Получены металлоорганические соединения плутония состава Pu(C₅H₅)₃ и Pu(C₈H₈)₂.

Химия плутония отличается большой сложностью в связи с тем, что плутоний в растворах проявляет несколько степеней окисления (III, IV, V и VI), которым соответствуют следующие ионные состояния в кислых растворах: Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO₂²⁺ и PuO₅³⁻. Ввиду близости потенциалов окисления ионов плутония друг к другу в растворах могут одновременно существовать в равновесии ионы плутония с разными степенями окисления (единственный подобный случай в химии). Кроме того, наблюдается диспропорционирование PuIV и PuV по схемам:



Скорость диспропорционирования растет с увеличением концентрации плутония и температуры.

Растворы Pu³⁺ имеют сине-фиолетовую окраску. По своим свойствам Pu³⁺ близок к редкоземельным элементам. Нерастворимы его гидроокись, фторид, фосфат и оксалат. Pu^{IV} является наиболее устойчивым состоянием плутония в водных растворах. Pu^{IV} весьма склонен к комплексообразованию, в частности с азотной, серной, соляной, уксусной и др. кислотами. Так, в концентрированной азотной кислоте Pu^{IV} образует комплексы Pu(NO₃)₅⁻ и Pu(NO₃)₆²⁻. В водных растворах Pu^{IV} легко гидролизует. Гидроокись плутония (зеленого цвета) склонна к полимеризации. Нерастворимы фторид, гидроокись, оксалат, иодат Pu^{IV}. Микроколичества Pu^{IV} хорошо соосажаются с нерастворимыми гидроокисями, фторидом лантана, иодатами

Zr, Th, Ce, фосфатами Zr и Bi, оксалатами Th, U(IV), Bi, La. Pu(IV) образуют двойные фториды и сульфаты с Na, K, Rb, Cs и NH_4^+ . Pu(V) может быть получен в 0,2 М растворе HNO_3 при смешении растворов PuIII и PuVI. Из солей Pu^{VI} интерес представляют натрийплутонилацет $\text{NaPuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ и аммонийплутонилацетат $\text{NH}_4\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, которые сходны по структуре с соответствующими соединениями U, Np и Am.

Как Pu^{IV} , так и Pu^{VI} способны хорошо экстрагироваться из кислых растворов такими растворителями, как этиловый эфир, ТБФ, диизопропилкетон и др. Неполлярными органическими растворителями хорошо экстрагируются клешневидные комплексы, например, с α -теноилтрифторацетоном, β -дикетоном, купфероном. Экстракция комплексов Pu^{IV} с α -теноилтрифторацетон (ТТА) позволяет провести очистку плутония от большинства примесей, включая актинидные и редкоземельные элементы.

3.4 Производство плутония

Изотопы плутония получают в урановых реакторах по реакции (n, γ). Тяжелые изотопы плутония могут быть получены облучением ^{239}Pu нейтронами. Потребность в ^{239}Pu постоянно возрастает. К концу столетия намечено увеличить производство этого важного для ядерной энергетики изотопа в 5 раз, доведя переработку его только в мирных целях до 100 т. Важную роль в получении ^{239}Pu призваны сыграть реакторы-размножители на быстрых нейтронах. Изотопы плутония также образуются при испытаниях ядерного оружия.

При выделении и очистке плутония широко используются различия в химическом поведении его отдельных окислительных состояний, а так же то, что плутоний легче, чем уран и нептуний восстанавливается до 4-валентного и труднее окисляется до 6-валентного состояния. Поэтому обычно при выделении плутония проводят ряд окислительно-восстановительных циклов, в ходе которых плутоний соосаждается с каким-либо носителем, после чего осаждение повторяется, но плутоний, переведенный в другое окислительное состояние, уже не захватывается осадком. Примером может служить лантанофторидный цикл, когда Pu^{IV} , получающийся путем восстановления с SO_2 (причем уран остается шестивалентным), соосаждается с фторидом лантана. После окисления плутония до шестивалентного состояния вновь осаждается LaF_3 ; плутоний остается в растворе.

При промышленном производстве плутония обычно используются экстракционные методы. Сначала PuIV и UVI экстрагируются трибутилфосфатом, после чего органическая фаза приводится в соприкосновение с раствором, содержащим растворитель (например, гидразин). Образующийся при этом PuIII переходит в водную фазу, уран же остается в ТБФ. Цикл очистки повторяется; окончательная очистка и концентрирование плутония достигаются с помощью ионнообменной хроматографии. При весовом определении плутония в качестве весовых форм используются его двуокись, сульфат и иодат. Объемные методы определения основаны на титровании плутония перманганатом и CeIV или на титровании тиосульфатом иода, выделившегося при окислении KJ четырехвалентного плутония. Наиболее точным является радиометрический метод определения плутония по его α -излучению. Точность метода зависит от изотопного состава плутония (главным образом, от соотношения $^{239/240}\text{Pu}$).

3.5 Физиологические характеристики

Хотя плутоний, по-видимому, химически токсичен, как и любой тяжелый металл, этот эффект выражается слабо по сравнению с его радиотоксичностью. Токсические свойства плутония появляются как следствие альфа-радиоактивности. Альфа-частицы представляют серьезную опасность только в том случае, если их источник находится в теле (т.е. плутоний должен быть принят внутрь). Хотя плутоний - металл, он крайне летуч. Стоит пронести открытый его образец через комнату, как допустимое содержание плутония в воздухе будет превышено. Кроме того, он очень склонен к образованию аэрозолей. Поэтому в процессе дыхания он легко проникает в легкие и бронхи. Хотя плутоний излучает еще и гамма-лучи и нейтроны, которые могут проникать в тело снаружи, уровень их слишком мал, чтобы причинить сильный вред. Альфа-частицы повреждают только ткани, содержащие плутоний или находящиеся в непосредственном контакте с ним. Значимы два типа действия: острое и хроническое отравления. Если уровень облучения достаточно высок, ткани могут страдать острым отравлением, токсическое действие проявляется быстро. Если уровень низок, создается накапливающийся канцерогенный эффект.

Плутоний очень плохо всасывается желудочно-кишечным трактом, даже когда попадает в виде растворимой соли, впоследствии она все равно связывается содержимым желудка и кишечника. Загрязненная вода, из-за предрасположенности плутония к осаждению из водных растворов и к формированию нерастворимых комплексов с другими веществами, имеет тенденцию к самоочищению.

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДС _А , Бк	ПДП, Бк/год	ДК _А , Бк/л
²³⁸ Pu	P	Кость	7,4·10 ²	88,8	3,7·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	2,6·10 ²	1,6·10 ³	—
²³⁹ Pu	P	Кость	7,4·10 ²	77,7	3,3·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	2,9·10 ²	1,7·10 ³	—
²⁴⁰ Pu	P	Кость	7,4·10 ²	77,7	3,3·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	2,9·10 ²	1,7·10 ³	—
²⁴¹ Pu	P	Кость	1,4·10 ⁴	4,7·10 ³	1,7·10 ⁻³
	НР	Легкие	2,9·10 ³	1,8·10 ³	—
²⁴² Pu	P	Кость	8,1·10 ²	81,4	3,3·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	2,9·10 ²	1,7·10 ³	—
²⁴³ Pu	P	ЖКТ (ВТК)	—	1,6·10 ³	66,6
	НР	ЖКТ (ВТК)	—	2,0·10 ³	—
²⁴⁴ Pu	P	Кость	1,7·10 ³	1,5·10 ³	5,9·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	6,3·10 ²	2,9·10 ³	—

Табл. 15. Физиологические характеристики изотопов плутония.

Поглощение 500 мг плутония как мелкоизмельченного или растворенного материала может привести к смерти от острого облучения пищеварительной системы за несколько дней или недель. Вдыхание 100 мг плутония в виде частиц оптимального для удержания в легких размера ведет к смерти от отека легких за 1-10 дней. Вдыхание дозы в 20 мг ведет к смерти от фиброза примерно за 1 месяц. Для доз много меньших этих

величин проявляется хронический канцерогенный эффект. Для хронического действия, плутоний должен долгое время присутствовать в организме человека. Вдыхание частиц подходящего для удержания в легких размера (1-3 микрона) весьма вероятно ведет к постоянному нахождению их там (детонация взрывчатки, не повлекшая за собой ядерный взрыв, может превратить 20-50% плутония в такую форму). Самая вероятная химическая форма, попадающая в тело, это оксид плутония. Оксид используется в реакторном топливе и частицы металлического плутония быстро окисляются на воздухе. Оксид почти нерастворим в воде.

На протяжении всей жизни человека риск развития рака легких для взрослого примерно зависит от количества попавшего в тело плутония. Прием внутрь 1 микрограмма плутония представляет риск в 1% развития рака (нормальная вероятность рака 20%). Соответственно 10 микрограмм увеличивают риск рака с 20% до 30%. Попадание 100 микрограмм или более виртуально гарантируют развитие рака легких (обычно через несколько десятилетий), хотя свидетельства повреждения легких могут появиться в течении нескольких месяцев.

Плутоний обычно содержится в биологических системах в степени окисления +4, имея химическое сходство с Fe³⁺. Если он проникнет в систему кровообращения, то с большой вероятностью начнет концентрироваться в тканях, содержащих железо: костном мозге, печени, селезенке. Если 1.4 микрограмма разместятся в костях взрослого человека, в результате ухудшится иммунитет и через несколько лет может развиваться рак. Международная комиссия по радиологической защите установила норму ежегодного поглощения на уровне 280 нанограмм. Это значит, что для профессионального облучения концентрация плутония в воздухе не должна превышать 7 пикокюри/м³. Максимально допустимая концентрация ²³⁹Pu (для профессионального персонала) 40 нанокури (0.56 микрограмма) и 16 нанокури (0.23 микрограмма) для легочной ткани. Токсичность этого элемента сильно зависит от пути его поступления в организм. Плутоний, попавший в желудочно-кишечный тракт, менее ядовит, чем хорошо известные яды цианид или стрихнин. Для получения летальной дозы необходимо проглотить 0,5 г Pu (цианида хватило бы 0.1 г). При вдыхании его химическая токсичность сопоставима с парами ртути или кадмия.

Для ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴²Pu, ²⁴⁴Pu группа радиационной опасности А, МЗА = 3,7·10³ Бк; для ²⁴¹Pu, ²⁴³Pu группа радиационной опасности Б, МЗА = 3,7·10⁴ Бк.

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ПДП, Бк/год		ДК _Б , Бк/л	
			через органы дыхания	через ЖКТ	в атмосфере	в воде
²³⁸ Pu	P	Кость	8,9	7,4·10 ⁴	1,2·10 ⁻⁶	92,5
	НР	Легкие	1,6·10 ²	—	—	—
		ЖКТ (НТК)	—	4,1·10 ⁵	—	—
²³⁹ Pu	P	Кость	7,8	6,7·10 ⁴	1,1·10 ⁻⁶	81,4
	НР	ЖКТ (НТК)	—	4,4·10 ⁵	—	—
		Легкие	1,7·10 ²	—	—	—
²⁴⁰ Pu	P	Кость	7,8	6,7·10 ⁴	1,1·10 ⁻⁶	81,4
	НР	Легкие	1,7·10 ²	—	—	—
		ЖКТ (НТК)	—	4,4·10 ⁵	—	—
²⁴¹ Pu	P	Кость	4,1·10 ²	—	5,9·10 ⁻⁵	—
	НР	Легкие	1,8·10 ²	—	—	4,1·10 ³
		ЖКТ (НТК)	—	2,04·10 ⁷	—	—
²⁴² Pu	P	Кость	8,1	7,0·10 ⁵	1,1·10 ⁻⁶	88,8
	НР	Легкие	1,7·10 ²	—	—	—
		ЖКТ (НТК)	—	4,4·10 ⁵	—	—
²⁴³ Pu	P	ЖКТ (ВТК)	1,6·10 ⁷	9,9·10 ⁶	2,2	1,3·10 ⁴
	НР	ЖКТ (ВТК)	2,0·10 ⁷	9,9·10 ⁶	—	—
²⁴⁴ Pu	P	Кость	15,2	1,3·10 ⁵	2,1·10 ⁻⁶	1,6·10 ³
	НР	Легкие	2,9·10 ²	—	—	—
		ЖКТ (НТК)	—	3,3·10 ⁵	—	—

Табл. 16. Гигиенические нормативы плутония (Категория А)

Период биологического полувыведения плутония из печени - 30 лет, а из скелета - 50 лет, т.о. концентрация его в организме человека практически постоянна. Хелатные добавки могут ускорить выведение плутония.

Если радиологическую токсичность ²³⁸U принять за единицу, этот же показатель для плутония и некоторых других элементов образует ряд:
²³⁵U 1,6 — ²³⁹Pu 5,0 — ²⁴¹Am 3,2 — ⁹⁰Sr 4,8 — ²²⁶Ra 3,0

Критерием выбрана предельно допустимая массовая концентрация элемента в воде, установленная нормами по радиационной безопасности.

допустимая массовая концентрация элемента в воде, установленная нормами по радиационной безопасности.

Можно видеть, что плутоний отнюдь не самый «самый» среди радионуклидов в отношении радиологической угрозы. Повышенные меры предосторожности при работе с плутонием и постоянный контроль персонала плутониевых производств связаны со способностью этого элемента задерживаться в организме, прежде всего в печени и скелете, что ведет к его переоблучению.

Большое количество экспериментальных данных получено по поведению Pu в природе. Так, например, выяснено, что во многих случаях он очень плохо (с коэффициентами 10^{-5} — 10^{-8}) переходит из почвы в растения. Этот элемент быстро и прочно фиксируется частицами почвы, а затем очень медленно мигрирует с водными потоками. Попавший в моря и океаны плутоний постепенно осаждается и закрепляется в донных слоях.

3.6 Применение

^{239}Pu наряду с обогащенным ураном является ядерным горючим реакторов атомных электро- и тепловых станций. Находит широкое применение в качестве взрывчатого вещества для атомных и термоядерных бомб.

^{238}Pu применяется для изготовления атомных электрических батарей и нейтронных источников, в качестве источников питания для электрокардиостимуляторов, получения тепловой энергии в космических аппаратах, в составе радиоизотопных дымовых детекторов. ^{241}Pu способен делиться на медленных нейтронах; является основным источником получения ^{241}Am .

**Лекция 14. ХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ:
америций, кюри, берклий, калифорний, эйнштейний, фермий,
менделевий, nobelий и лоуренсий**

АМЕРИЦИЙ

КЮРИЙ

БЕРКЛИЙ

КАЛИФОРНИЙ

ЭЙНШТЕЙНИЙ

ФЕРМИЙ

МЕНДЕЛЕВИЙ

НОБЕЛИЙ

ЛОУРЕНСИЙ

1. АМЕРИЦИЙ

Am	95	Америций		
		t° кип.	2880	Степ.окис. от +2 до +7
	[243]	t° плав.(°C)	1292	Плотность 11700
5f ⁷ 7s ²		ОЭО	1,0 1,2	в зем. коре 0,0003 %

Америций, *Americium*, Am, атомный номер 95, атомный вес 243. Назван о слова «Америка» (по месту открытия). Г. Сиборг дал название с учетом положения элемента 95 в «ряду актинидов» периодической системы Менделеева. Элемент 95 закономерно был помещен под схожим с ним элементом 63 в «ряду лантанидов». Элемент с номером 63 - европий - получил свое название в честь Европы, по аналогии с ним элементу с номером 95 было присвоено в честь Америки название америций. Радиоактивен, наиболее устойчив изотоп ²⁴³Am (T=7370 лет).

Америций - четвертый синтезированный трансурановый элемент (кюриум, элемент №96, был открыт несколькими месяцами ранее). Он был идентифицирован Г. Т. Сиборгом, А. Гиорсо, Р. Джеймсом и Л. Морганом в 1944 году в результате облучения изотопов плутония нейтронами в реакторе как ²⁴¹Am. Америций был так же получен Сиборгом путем бомбардировки ²³⁴Pu α-частицами.

Периодическая система элементов

<u>H</u>																	<u>He</u>
<u>Li</u>	<u>Be</u>											<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>
<u>Na</u>	<u>Mg</u>											<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Ar</u>
<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>
<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>
<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	<u>*</u>	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>
<u>Fr</u>	<u>Ra</u>	<u>**</u>	<u>Rf</u>	<u>Db</u>	<u>Sg</u>	<u>Bh</u>	<u>Hs</u>	<u>Mt</u>	<u>Ds</u>	<u>Rg</u>	<u>Uub</u>	<u>Uut</u>	<u>Uuq</u>	<u>Uup</u>	<u>Uuh</u>	<u>Uus</u>	<u>Uuo</u>
		<u>*</u>	<u>La</u>	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>
		<u>**</u>	<u>Ac</u>	<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>

Средняя энергия α-излучения ²³⁷Am, ²³⁸Am, ²³⁹Am, ²⁴⁰Am, ²⁴¹Am, ^{242m}Am, ²⁴³Am равна соответственно 1,54·10⁻³; 6,04·10⁻⁶; 5,87·10⁻⁴; 1,08·10⁻⁵; 5,57; 2,52·10⁻²; 5,36 МэВ/(Бк·с).

Табл. 1. Некоторые изотопы америция

Радио- нуклид	T _{1/2}	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характери- стическое γ- и анни- гиляционное излучение	β-излучение, конверсион- ные элек- троны и электроны Оже	
²³⁷ Am	73 мин	3Э; α	3,68·10 ⁻¹	7,45·10 ⁻²	²³³ Np радиоакт. (2,5·10 ⁻⁴) ²³⁷ Pu радиоакт. (10,0·10 ⁻²)
²³⁸ Am	98 мин	3Э; α	8,79·10 ⁻¹	5,07·10 ⁻²	²³⁸ Pu радиоакт. ²³⁴ Np радиоакт. (1,0·10 ⁻⁶)
²³⁹ Am	11,9 ч	3Э; α	2,38·10 ⁻¹	1,66·10 ⁻¹	²³⁵ Np радиоакт. (1,0·10 ⁻⁴) ²³⁹ Pu радиоакт. (10,0·10 ⁻¹)
²⁴⁰ Am	50,8 ч	3Э; α	1,02	7,46·10 ⁻²	²³⁶ Np радиоакт. (1,9·10 ⁻⁶) ²⁴⁰ Pu радиоакт.
²⁴¹ Am	432,2 года	α	3,24·10 ⁻²	5,19·10 ⁻²	²³⁷ Np радиоакт.
^{242m} Am	152 года	α; ИП	5,11·10 ⁻³	4,39·10 ⁻²	²³⁸ Np радиоакт. (4,76·10 ⁻³) ²⁴² Am радио- акт. (9,95·10 ⁻¹)
²⁴² Am	16,02 ч	3Э; β ⁻	1,83·10 ⁻²	1,79·10 ⁻¹	²⁴² Pu радиоакт. (1,73·10 ⁻¹) ²⁴² Cm радиоакт. (8,27·10 ⁻¹)
²⁴³ Am	7380 лет	α	5,59·10 ⁻²	2,16·10 ⁻²	²³⁹ Np радиоакт.
^{244m} Am	10,1 ч	β ⁻	8,05·10 ⁻¹	3,41·10 ⁻¹	²⁴⁴ Cm радиоакт.
²⁴⁵ Am	2,05 ч	β ⁻	3,23·10 ⁻²	2,86·10 ⁻¹	²⁴⁵ Cm радиоакт.
^{246m} Am	25 мин	β ⁻	9,89·10 ⁻¹	4,88·10 ⁻¹	²⁴⁶ Cm радиоакт.
²⁴⁶ Am	39 мин	β ⁻	6,98·10 ⁻¹	6,51·10 ⁻¹	²⁴⁶ Cm радиоакт.

Америций / Americium (Am)	
Атомный номер	95
Внешний вид	серебристо-белый радиоактивный металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	243,0614 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	173 пм
Электронная конфигурация	[Rn] 5f ⁷ 7s ²
Химические свойства	
Радиус иона	(+4e) 92 (+3e) 107 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	1,3
Электродный потенциал	Am←Am ⁴⁺ -0,90 В Am←Am ³⁺ -2,07 В Am←Am ²⁺ -1,95 В
Степени окисления	6, 5, 4, 3
Термодинамические свойства	
Плотность	13,67 г/см ³
Температура плавления	1267 К
Теплота плавления	(10,0) кДж/моль
Температура кипения	2 880 К
Теплота испарения	238,5 кДж/моль
Молярный объём	20,8 см ³ /моль

Америций - металл серебристо-белого цвета, тягучий и ковкий. Больше всего он похож на металлы редкоземельного семейства. Америций медленно тускнеет в сухом воздухе при комнатной температуре. Электронная конфигурация 5f⁷7s². Имеет две аллотропные формы. В низкотемпературной форме обладает двойной плотно упакованной гексагональной структурой, плотность 13.67, которая при 1173°С преобразуется в гранецентрированную кубическую. Температура плавления - 1290°С, температура кипения 2880°С. Относительная экологическая опасность 1,0-1,2. Содержание в земной коре 0,0003%.

Металлический америций хорошо растворяется в концентрированных минеральных кислотах. Реагирует с кислородом, образуя нерастворимые оксиды AmO, Am₂O₃ и AmO₂; водородом — гидриды AmH₂, AmH₃, Am₄N₁₅; азотом — нитриды AmN; серой — сульфиды Am₂S₂; углеродом — карбиды Am₂C₃; галогенами — с фтором нерастворимые соли; с хлором, бромом и йодом — растворимые соли. Америций образует комплексные соединения с минеральными и органическими кислотами.

Как правило, америций проявляет валентность 3+, однако может иметь степени окисления 2, 3, 4, 5, 6 и 7, в водных растворах кислот со следующими катионами: Am³⁺, Am⁴⁺; в высших степенях окисления америций входит в состав катиона в форме кислородосодержащего "ил"-иона: (AmO₂)⁺, если америций пятивалентен, и (AmO₂)⁺², если он шестивалентен. Трехвалентный америций наиболее распространен в водных растворах и его состояние очень сходно с остальными актинидными и лантанидными элементами. В степени окисления (III) америций образует довольно многочисленные соединения — и обычные, и комплексные. Однако в окислительной среде америций (III) довольно легко отдает еще один, два или три электрона — три легче, чем один и два. Чтобы получить америций (VI) из америция (III), достаточно слегка

нагреть исходное соединение с персульфатом аммония в слабокислой среде, (обычно в 0,01-молярном растворе азотной кислоты). Переход Am (III) — Am (VI) происходит сразу же, минуя промежуточные стадии окисления. Окислительно-восстановительный потенциал этой пары несколько меньше, чем пары Am (III) — Am (V), и потому окислить трехвалентный америций до шестивалентного проще, чем до пятивалентного. Последний получается лишь в тех случаях, когда образуемое соединение америция (V) сразу же выводится из реагирующей системы, например выпадает в осадок. Так, если процесс окисления происходит в среде карбоната калия, образуется малорастворимая двойная соль пятивалентного америция KAmO_2CO_2 .

Четырехвалентный америций известен только в твердом состоянии. Америций реагирует с кислородом образуя диоксид AmO_2 и с водородом образуя гидрид AmH_2 . Диоксид америция получается при прокаливании большинства трехвалентных составов, AmF_4 производят фторированием диоксида или трифторида.

В высших степенях окисления (V) и (VI) америций входит в состав катиона в той же форме кислородсодержащего “ил”-иона, как уран, нептуний и плутоний. У америция два “ил”-иона: $(\text{AmO}_2)^+$, если америций пятивалентен, и $(\text{AmO}_2)^{2+}$, когда его валентность равна шести.

У пятивалентного америция обнаружено одно очень интересное химическое свойство — способность к диспропорционированию. Это значит, что для химического взаимодействия в кислых растворах ему не нужны партнеры-реагенты. Окислительно-восстановительная реакция идет между ионами пятивалентного америция: один из них присоединяет два электрона, облагая данью двух соседей. В системе появляются ион америция (III) и два иона америция (VI). Причиной этого необычного явления считают уже упоминавшуюся аномальную разницу окислительно-восстановительных потенциалов пар Am(III) — Am(VI) и Am(III) — Am(V). Подобным же образом в водных растворах ведет себя и четырехвалентный америций, только при его диспропорционировании соотношение Am(III) к Am(VI) равно 2:1, а не 1:2. Удержать нестойкий америций (IV) в растворе чрезвычайно трудно. Впервые это удалось сделать радиохимикам из Лос-Аламоса — уже упоминавшемуся в этом рассказе Л. Эспри и Р. Пеннеману. Они установили, что в присутствии большого количества ионов фтора америций (IV) образует прочный комплекс, и получили его в концентрированном (13 M) растворе фтористого аммония.

В 1972 году синтезированы первые соединения двухвалентного америция. Промышленное получение изотопов америция основано на облучении нейтронами ^{238}U , ^{237}Np и ^{235}Pu . Для получения некоторых изотопов америция могут быть использованы отдельные изотопы самого элемента. Так, ^{248}Am и ^{243}Am могут быть получены облучением гамма-нейтронным излучением ^{241}Am и ^{244}Am . Изотопы америция с массовыми числами 241, 245 и 246 являются дочерними продуктами изотопов плутония с такими же массовыми числами. Некоторые изотопы америция образуются при испытаниях ядерного оружия. Потребность в ^{241}Am составляет около 10 кг в год.

Очень важно, что каждый из америциевых ионов дает ярко выраженный и характерный только для него спектр поглощения. Это позволяет эффективно использовать спектрофотометрический метод для исследования окислительно-восстановительных процессов, происходящих с ионами америция в растворах. А это важно не только для химии трансурановых элементов, но и для понимания механизма окислительно-восстановительных реакций вообще. В этом следует видеть одно из важных практических применений искусственного элемента америция.

^{241}Am используют в различных приборах (дефектоскопах, плотномерах, толщиномерах и т. д.) в качестве источника мягких γ -квантов; при изготовлении источников энергии с низкой тепловой мощностью, а также источников α -излучения, применяемых для снятия статических зарядов; для возбуждения рентгенофлуоресценции в анализе. Важным является использование ^{241}Am для получения изотопа кюрия-242.

Самый долгоживущий изотоп америция - ^{243}Am , он живет 7400 лет и используется пока для радиохимических исследований и накопления более отдаленных трансуранов, вплоть до фермия. Значительно многообразие применение изотопа - ^{241}Am (период полураспада 433 года). Этот изотоп, распадаясь, испускает α -частицы и мягкие (60 кэВ) γ -лучи (энергия жестких γ -квантов, испускаемых ^{60}Co - несколько МэВ). Защита от мягкого излучения ^{241}Am сравнительно проста и немассивна: вполне достаточно сантиметрового слоя свинца. В этом одна из причин появления многочисленных приборов с ^{241}Am . В частности, предложена конструкция просвечивающего аппарата размером чуть больше спичечного коробка для медицинских целей. Америциевый источник γ -излучения - шарик диаметром 3-4 сантиметра - основа такого аппарата, которому, кстати, в отличие от рентгеновской установка не нужна громоздкая высоковольтная аппаратура - трансформаторы, выпрямители, усилители и т. д. Источник мягкого γ -излучения с ^{241}Am используется для изучения болезней щитовидной железы. Стабильный йод, присутствующий в щитовидной железе, под действием гамма-лучей начинает испускать слабое рентгеновское излучение. Его интенсивность пропорциональна концентрации йода в исследуемой точке. Такая установка позволяет получить сведения о распределении йода в железе, не вводя радиоактивный изотоп

внутри организма. Суммарная доза облучения пациента намного ниже, чем при радиойодном способе обследования.

В промышленности используются различные контрольно-измерительные и исследовательские приборы с ^{241}Am . В частности, такими приборами пользуются для непрерывного измерения толщины стальной (от 0.5 до 3 мм) и алюминиевой (до 50 мм) ленты, а также листового стекла. Аппаратуру с ^{241}Am используют для снятия электростатических зарядов в промышленности с пластмасс, синтетических пленок и бумаги. Он находится внутри детекторов дыма (~0.26 микрограмма на детектор).

Смесь ^{241}Am и ^9Be – источник нейтронов в дефектоскопии.

^{241}Am сейчас получают в промышленном количестве при распаде ^{241}Pu : $^{241}\text{Pu} \rightarrow (13.2 \text{ года}, \beta\text{-распад}) \rightarrow ^{241}\text{Am}$. Так как ^{241}Pu обычно присутствует в только что выработанном оружейном плутонии, ^{241}Am накапливается в веществе с распадом ^{241}Pu . В связи с этим, он играет важную роль в старении оружия. Свежеизготовленный оружейный плутоний содержит 0.5-1.0% ^{241}Pu , реакторный плутоний имеет от 5-15% до 25% ^{241}Pu . Через несколько десятилетий почти весь ^{241}Pu распадется в ^{241}Am . Энергетика α -распада ^{241}Am и относительно короткое время жизни создают высокую удельную радиоактивность и тепловой выход. Большая часть α - и γ -активности старого оружейного плутония обусловливается ^{241}Am .

Полагают, что найдет применение и более короткоживущий (152 года) изотоп - ^{242}Am , которому свойственно очень высокое сечение захвата тепловых нейтронов - около 6000 барн.

Источниками поступления америция в окружающую среду являются испытания ядерного оружия, атомные электростанции и аварии при производстве и применении радионуклида. Содержание глобального америция в окружающей среде постоянно увеличивается в связи с распадом ^{241}Pu .

В отличие от плутония, соединения америция обладают большей растворимостью и, следовательно, большей миграционной способностью. Тем не менее закономерности миграции, установленные для плутония, характерны и для америция.

При обследовании пострадавших, которым америций поступал в органы дыхания при различных аварийных ситуациях, отмечено, что химические соединения радионуклида могут быстро перемещаться из легких в кровь с T_6 от нескольких дней до нескольких недель и длительно задерживаться в скелете и печени.

При ингаляции или интратрахеальном введении растворимых соединений ^{241}Am (нитрат, хлорид, цитрат) радионуклид относительно быстро резорбируется из легких крыс и собак в кровь. Через 32 сут эксперимента, независимо от химической формы, у крыс в легких содержится около 5 %, у собак — 16 % поступившего количества ^{241}Am . Выведение ^{241}Am из легких крыс после прекращения хронической ингаляции происходит в 5 раз медленнее, чем при однократной ингаляции. Кинетика выведения из легких крыс и собак нерастворимых соединений ^{241}Am (оксиды) практически не отличается от кинетики его растворимых соединений. Отмечено, что от 60 до 90 % радионуклида выводится с быстровыводящимися фракциями: T_6 составляют у крыс 5 сут, у собак — 10 сут. Значения T_6 медленно выводящихся фракций зависят от срока наблюдения и находятся в пределах 48—1000 сут.

Наиболее высокие коэффициенты резорбции ^{241}Am из ЖКТ установлены для крысят, находящихся на молочном вскармливании: у семидневных крысят всасывание достигает 1 % введенного количества радионуклида, тогда как у шестимесечных крыс количество резорбированного ^{241}Am в среднем в 15 раз меньше. Из растворимых соединений ^{241}Am наиболее низкая величина всасывания установлена для нитрата и хлорида — $(0,45\text{—}1,00) \cdot 10^{-3}$. Максимальное значение имеют комплексные соединения ^{241}Am , которые в меньшей степени, чем простые соли, гидролизуются в ЖКТ. Для цитратного комплекса уровень всасывания ^{241}Am достигает 0,5 %, для химически стабильного комплекса с ДТПА — 2 %. Наименьшая резорбция из ЖКТ отмечена для оксида ^{241}Am — 10^{-4} . Голодание и беременность существенно увеличивают всасывание ^{241}Am из ЖКТ.

Через неповрежденные кожные покровы поросят в организм могут поступать небольшие количества ^{241}Am : около 0,02 % нанесенного на кожу радионуклида. Повреждение кожных покровов резко увеличивает всасывание ^{241}Am — в 100—250 раз. Описан случай всасывания ^{241}Am через колотую рану кисти человека. Начальная скорость всасывания радионуклида достигала 80 % в сутки и была такой же, как у крыс. В дальнейшем, вследствие образования рубцовой ткани, скорость резорбции америция резко упала.

Основными органами депонирования ^{241}Am в организме животных и человека являются скелет, печень и почки. На уровне отложения радионуклида в этих органах влияют химическая форма вводимого соединения и вид животного, а также возраст, путь и ритм поступления в организм. Влияние химической формы ^{241}Am на уровне отложения радионуклида во внутренних органах выражено в меньшей степени, чем у плутония. Помимо скелета и печени ^{241}Am откладывается в небольших количествах в почках, селезенке, щитовидной железе, надпочечниках, яичках и яичниках.

При однократном ингаляционном или интратрахеальном поступлении америция в органы дыхания крыс в течение первых суток отмечается в основном равномерное распределение альфа-треков на гистоавторадиограммах легких. В отдаленные сроки наблюдается агрегация альфа-треков в «звезды», что

приводит к неравномерному облучению легочной ткани. Аналогичный характер перераспределения америция обнаружен в легких собак с той разницей, что агрегация радионуклида наступает намного раньше и выражена сильнее. Хроническое поступление америция в легкие животных приводит к образованию большого количества «звезд» по сравнению с однократной ингаляцией.

Характерной особенностью микрораспределения ²⁴¹Am в печени крыс является равномерное распределение радионуклида по структурам органа, сохраняющееся длительное время (несколько месяцев) после поступления растворимых соединений. У собак аналогичная картина наблюдается при поступлении в организм ²⁴¹Am в цитратной форме. Введение ²⁴¹Am в форме хлорида приводит к образованию «звезд» в течение первых дней эксперимента.

Исследование гистоавторадиограмм различных по строению костей скелета выявило неравномерное распределение А. с преимущественным отложением его на поверхностях костных структур. Микрораспределение ²⁴¹Am в костном мозге в ранние сроки в основном диффузное. В отдаленные сроки появляются единичные «звезды», сохраняющиеся длительное время. В отличие от крыс, микрораспределение америция в костном мозге собак носит главным образом очаговый характер с наличием густых скоплений альфа-треков. В щитовидной железе отмечено неравномерное микрораспределение америция с локализацией большого количества альфа-треков в межфолликулярной ткани. В почках выявлено диффузное расположение альфа-треков с преимущественным расположением их в корковом слое и единичными «звездами» в сосочках мозгового слоя. Равномерное распределение америция в надпочечниках наблюдается в ранние сроки после поступления радионуклида, В последующем основное количество альфа-треков определяется в клубочковой зоне коркового слоя с постепенным перемещением его в пучковую и сетчатую зоны.

Токсическое действие определяется воздействием α-излучения, образующемся при ядерных превращениях изотопов америция. Наиболее полно изучено биологическое действие ²⁴¹Am при инкорпорации у животных. При работе с большими количествами ²⁴¹Am в условиях недостаточной защиты возможно внешнее облучение мягким γ-излучением радионуклида. Различают острое, подострое и хроническое лучевое поражение ²⁴¹Am.

Опухоли легких и остеосаркомы являются основной опухолевой патологией при инкорпорации ²⁴¹Am. При этом частота опухолей возрастает с увеличением дозы. У крыс опухоли легких и остеосаркомы развиваются в диапазоне доз 0,25—8,3 Гр (легкие) и 0,07—27,4 Гр (скелет). Частота опухолей легких и скелета, рассчитанная на 1 Гр, увеличивается с уменьшением поглощенной дозы в органе. При дозе в легких и скелете 0,25 и 0,07 Гр риск выхода опухолей находится на уровне 7,6 и 7,0 %/Гр, а при дозах 11,3 и 27,4 Гр — соответственно 0,7 и 0,2 %/Гр. С уменьшением поглощенной дозы латентный период опухолей легких и скелета увеличивается. В диапазоне доз меньше 0,6 Гр латентный период развития остеосарком у 70 % крыс с

опухолями превышает среднюю продолжительность жизни животных контрольной популяции.

Табл. 2. Гигиенические нормы актиния (для категории А).

Отмечено, что собаки в 5 раз чувствительнее крыс по остеосаркомному действию α-излучения ²⁴¹Am. Развитие лейкозов у крыс и собак также является одной из причин гибели животных в отдаленные сроки. Наибольшая часть лейкозов у крыс выявлена при дозе в скелете от 0,04 до 0,6 Гр. Опухоли печени чаще развиваются у крыс, чем у собак. Минимальная опухолегенная доза в печени крыс — 0,08

Радио- нуклид	Состояние радионук- лида в соединении	Критический орган	ДС _А , Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк
²⁴¹ Am	Р	Почки	81,4	2,6·10 ²	1,1·10 ⁴
	НР	Кость Легкие	8,1·10 ² 2,6·10 ²	2,6·10 ² 4,8·10 ³	— —
^{242m} Am	Р	Кость	6,7·10 ²	2,6·10 ²	1,0·10 ⁻⁴
	НР	Легкие	6,7·10 ²	1,2·10 ⁴	—
²⁴² Am	Р	ЖКТ (НТК)	3,6·10 ³	—	—
		Печень	8,5·10 ²	3,5·10 ⁶	1,4
	НР	Легкие	1,4·10 ³	4,4·10 ⁶	—
²⁴³ Am	Р	Кость	7,4·10 ²	2,6·10 ²	1,0·10 ⁻⁴
		Почки	85,1	2,8·10 ²	—
	НР	Легкие	2,9·10 ²	4,8·10 ³	—
²⁴⁴ Am	Р	Кость	1,6·10 ³	5,9·10 ⁸	—
		Почки	1,6·10 ³	4,1·10 ⁸	1,6·10 ²
	НР	Легкие	1,9·10 ⁴	2,2·10 ⁹	—

Гр.

Для ²⁴¹Am, ²⁴²Am, ²⁴³Am группа радиационной опасности А, МЗА = 3,7·10³ Бк; для ²⁴²Am, ²⁴⁴Am группа радиационной опасности В, МЗА = 3,7·10⁵ Бк.

В окружающей среде и организме содержание радиоактивных изотопов америция определяют радиометрическими методами по их излучению. В практике приходится иметь дело со смесью радионуклидов, поэтому основной задачей является отделение америция. Разработаны методы, которые позволяют выделять ²⁴¹Am в чистом виде (экстракция, соосаждение и ионнообменные методы). Для анализа применяют также спектро-фотометрический метод с арсеназо III и кулонометрическое титрование.

При работе с радиоактивными изотопами мерцания необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ. При аварийном поступлении изотопов америция промывание носоглотки и полости рта водой; лечебные ингаляции 5—10 % раствором пентамина. Промывание желудка, слабительные, очистительные клизмы. Дезактивация кожи хозяйственным мылом, 5 % раствором пентамина, препаратом «Защита-7» и пастой-116.

2. КЮРИЙ

<div> <div>Cm⁹⁶</div> <div>[247]</div> <div>5f⁷6d¹7s²</div> </div>	Кюрий	
	t° кип. (°C) 3200	Степ.окис. +3 (+4 +6)
	t° плав.(°C) 1345	Плотность 13510
	ОЭО 1,2	в зем. коре -

Кюрий, Curium Cm, атомный номер 96, атомный вес 247, третий синтезированный трансурановый элемент. Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп ²⁴⁷Cm (T=1,58*10⁷ лет). Получен Г. Сиборгом, А. Гиорсо, Р. Джеймсом и Л. Морганом в 1944 году по ядерной реакции ²³⁹₉₄Pu(α, n)²⁴²₉₆Cm. При выборе названия первооткрыватели с одной стороны, хотели увековечить в таблице элементов память о Пьере и Марии Кюри, а с другой - подчеркнуть аналогию актиноидов и лантаноидов. (В таблице элементов над кюрием расположена клетка гадолиния, названного так в честь Ю. Гадолина — видного исследователя редких земель). Отметим, что второй буквой в символе элемента стоит m (эм) от имени Мария - проявление глубокого уважения к женщине-ученому.

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Известно 14 изотопов кюрия с массовыми числами 238 - 250, из которых самый долгоживущий ²⁴⁷Cm (α-излучатель, период полураспада T_{1/2}=1,64*10⁷ лет). Практическое значение имеют ²⁴²Cm и ²⁴⁴Cm. В атомных реакторах некоторые изотопы кюрия (²⁴⁴Cm, α-излучатель, T=17,59 лет), ²⁴²Cm (T=162,8 сут) и др.) можно накопить в килограммовых количествах за счёт длительного облучения нейтронами плутония или урана. Характеристика β- и γ- излучений изотопов кюрия приведена в приложении. Средняя энергия α-излучения ²³⁸Cm, ²⁴⁰Cm, ²⁴¹Cm, ²⁴²Cm, ²⁴³Cm, ²⁴⁴Cm, ²⁴⁵Cm, ²⁴⁶Cm, ²⁴⁷Cm, ²⁴⁸Cm, ²⁵⁰Cm равна соответственно 6,63*10⁻¹; 6,35; 6,02*10⁻²; 6,20; 5,88; 5,89; 5,45; 5,47; 5,03; 4,73; 1,32 МэВ/(Бк-с).

Изотопы кюрия, с массовыми числами менее 242 получают при облучении ²³⁹Pu на циклотроне α-частицами. ²⁴²Cm является дочерним продуктом ²⁴²Am, подвергающегося β-распаду. Изотопы кюрия с массовыми числами 243 и более могут быть получены в ядерном реакторе при облучении нейтронами ²³⁸U, ²³⁹Pu и ¹⁴¹Am, а также предшествующих изотопов кюрия.

Первым был синтезирован изотоп с массой 242 по реакции

$$^{233}_{94}\text{Pu} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{242}_{96}\text{Cm} + {}^1_0\text{n}$$

Он же получается и при облучении в реакторе ²³⁹Pu: захватив два нейтрона, ядро ²³⁹Pu превращается сначала в ²⁴¹Pu, который испускает β-частицу и становится ²⁴¹Am. Это ядро также способно захватить нейтрон. Но образующееся ядро ²⁴²Am тоже β-активно и превращается в ядро ²⁴²Cm. Сейчас в столь долгой цепочке превращений уже нет нужды: исходным сырьем для получения кюрия служит изотоп ²⁴¹Am, выделяемый в довольно больших количествах из отработанных твэлов атомных электростанций. Этот америций облучают в реакторах большими потоками нейтронов: больше кюрия получается при максимальном потоке нейтронов и минимальной продолжительности облучения.

Кюрий – серебристый металл. Существует в двух аллотропных модификациях: при комнатной температуре имеет гексагональную, а при высоких гранецентрированную кубическую решетку. Плотность 13,51, температура плавления 1345°C, температура кипения 3200°C. Строение электронной оболочки атома 5f⁷6d¹7s². Относительная экологическая опасность 1,2.

Исследование химических свойств кюрия весьма затрудняется сильной радиоактивностью. Растворы солей кюрия, благодаря его радиоактивности, сильно нагреваются, вода разлагается на водород и кислород. Излучение настолько мощно, что растворы солей кюрия светятся в полной темноте с такой же силой, как и радий.

Табл. 3. Некоторые изотопы кюрия.

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
^{238}Cm	2,4 ч	3β ; α	$7,71 \cdot 10^{-2}$	$9,66 \cdot 10^{-3}$	^{238}Am радиоакт. ($9,0 \cdot 10^{-1}$) ^{234}Pu радиоакт. ($1,0 \cdot 10^{-1}$)
^{240}Cm	27 сут	α	$2,02 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	^{236}Pu радиоакт. ($1,0 \cdot 10^{-1}$)
^{241}Cm	32,8 сут	3β ; α	$4,99 \cdot 10^{-1}$	$1,30 \cdot 10^{-1}$	^{237}Pu радиоакт. ($1,0 \cdot 10^{-2}$) ^{241}Am радиоакт. ($9,9 \cdot 10^{-1}$)
^{242}Cm	162,8 сут	α ; СД	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$9,57 \cdot 10^{-3}$	^{238}Pu радиоакт. ($9,98 \cdot 10^{-1}$)
^{243}Cm	28,5 года	3β ; α	$1,34 \cdot 10^{-1}$	$1,37 \cdot 10^{-1}$	^{239}Pu радиоакт. ($9,98 \cdot 10^{-1}$) ^{243}Am радиоакт. ($2,4 \cdot 10^{-3}$)
^{244}Cm	18,11 года	α ; СД	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$8,59 \cdot 10^{-3}$	^{240}Pu радиоакт. ($9,17 \cdot 10^{-1}$)
^{245}Cm	8500 лет	α	$9,55 \cdot 10^{-2}$	$6,50 \cdot 10^{-2}$	^{241}Pu радиоакт. ($9,17 \cdot 10^{-1}$)
^{246}Cm	4730 лет	α ; СД	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-3}$	^{242}Pu радиоакт. ($10,0 \cdot 10^{-1}$)
^{247}Cm	$1,56 \cdot 10^7$ лет	α	$3,14 \cdot 10^{-1}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	^{243}Pu радиоакт. ($9,17 \cdot 10^{-1}$)
^{248}Cm	$3,39 \cdot 10^5$ лет	α ; СД	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$6,04 \cdot 10^{-3}$	^{244}Pu радиоакт. ($9,17 \cdot 10^{-1}$)
^{249}Cm	64,15 мин	β^-	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$2,83 \cdot 10^{-1}$	^{249}Bk радиоакт. ($2,5 \cdot 10^{-1}$)
^{250}Cm	6900 лет	β^- ; α ; СД	—	$1,58 \cdot 10^{-3}$	^{246}Pu радиоакт. ($2,5 \cdot 10^{-1}$) ^{250}Bk радиоакт. ($1,4 \cdot 10^{-1}$)

Кюрий / Curium (Cm)	
Атомный номер	96
Внешний вид	серебристый податливый радиоактивный металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	247,0703 <u>а.е.м.</u> (<u>г/моль</u>)
Радиус атома	299 <u>пм</u>
Энергия ионизации (первый электрон)	581(6,02) <u>кДж/моль</u> (<u>эВ</u>)
Электронная конфигурация	[Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
Химические свойства	
Электроотрицательность (по Полингу)	1,3
Электродный потенциал	Cm←Cm ³⁺ -2,06 В Cm←Cm ²⁺ -1,2 В
Степени окисления	4, 3
Термодинамические свойства	
Плотность	13,51 <u>г/см³</u>
Температура плавления	1340 <u>К</u>
Молярный объём	18,28 <u>см³/моль</u>

Долгое время считали, что кюрий способен пребывать исключительно в трехвалентном состоянии. Но в последствии были получены соединения, где Cm имеет валентности +4, +6 и даже +2.

В соединениях кюрий проявляет степени окисления +1, +2 и +3 (наиболее устойчива). Элементный кюрий хорошо растворяется в концентрированных минеральных кислотах, образует нерастворимые соединения с кислородом, фтором и углеродом. Реагирует с серой, водородом, образует металлоорганические соединения. Металлический кюрий быстро корродирует в сухом воздухе. В растворах минеральных кислот

кюриум находится в виде иона Cm^{3+} . При смещении pH в сторону щелочной среды, в отсутствие комплексов происходит образование основного гидроксида, который выпадает в осадок. В растворе угольной и фосфорной кислот образует нерастворимые соединения.

Кюриум, точнее определенные изотопы кюриума производят в атомных реакторах. Путем последовательного захвата нейтронов ядрами элементов-мишени и происходит накопление атомов кюриума. Далее когда кюриум накопится в достаточных количествах, его выделяют методами химической переработки, концентрируют и вырабатывают в основном оксид кюриума. Получение достаточных количеств кюриума способно решить проблему производства компактных космических реакторов, самолетов с ядерными двигателями и др.

Кюриум используется для производства микроядерных зарядов. Кюриум-242 в виде окиси (плотность около 11,75 и период полураспада 162 дня) применяется для производства компактных и чрезвычайно мощных радиоизотопных источников энергии (энерговыведение около 1169 Вт/см), а 1 грамм металлического кюриума выделяет около 120 Вт. Особенностью и удобством, а так же безопасностью источников тепла на основе кюриума является тот факт что кюриум практически чистый альфа-излучатель. Интегрированная энергия альфа-распада одного грамма кюриума за год приблизительно равна 480 кВт часов! Важной областью применения кюриума является производство нейтронных источников высокой мощности для "поджигания"(запуска) специальных атомных реакторов. В последние годы очень важное место не только в умах инженеров но и в производстве занимает другой, более тяжелый изотоп кюриума - кюриум-244 (период полураспада 18,1 года) и он так же чистый альфа-излучатель (энерговыведение около 2,83 Вт/грамм). Кюриум-245(период полураспада 3320 лет) очень перспективен для создания компактных атомных реакторов с сверхвысоким энерговыведением, и ищутся способы рентабельного производства этого изотопа.

Как уже неоднократно упоминалось, при делении тяжелых ядер нейтронами выделяется колоссальная энергия, не сравнимая ни с какими химическими реакциями. Пока не столь популярна энергия, выделяемая при радиоактивном распаде ядра, а она тоже более чем заметна. Если каждый акт деления ^{235}U сопровождается выделением примерно 200 Мэв, то энергия альфа-частиц, испускаемых, например, ^{242}Cm при радиоактивном распаде, составляет 6,1 Мэв. Это всего лишь в 35 раз меньше, но такой распад происходит самопроизвольно со строго постоянной скоростью, не подверженной влиянию каких-либо физических или химических факторов. Для использования этой энергии нет нужды в сложных и громоздких устройствах; более того, ^{242}Cm — практически чистый α -излучатель, а это значит, что для работы с ним не требуется тяжелая радиационная защита. Грамм ^{242}Cm каждую секунду испускает $1,2 \cdot 10^{13}$ α -частиц, выделяя при этом 120 ватт тепловой энергии. Поэтому ^{242}Cm практически всегда раскален; чтобы работать с ним, от него нужно непрерывно отводить тепло. Если проинтегрировать энергию α -распада грамма кюриума за год (что составит около 80% полной энергии), получится внушительная цифра — 480 киловатт-часов. Чтобы получить эквивалентное количество энергии от реакции горения, нужно сжечь примерно 38 килограммов бутана в 138 килограммах кислорода. Даже если считать по весу, получится, что это почти в 200 тысяч раз больше, а объемы вообще несравнимы: грамм кюриума в виде окисла Cm_2O_3 занимает объем лишь в 0,1 кубического сантиметра.

Очевидно, потребителей ^{242}Cm следует искать там, где особенно ценятся малый вес и компактность источника энергии. Это, например, космические исследования. Радиоизотопные источники на основе ^{242}Cm (в комбинации с термоэлектрическими или другими преобразователями энергии) способны развивать мощность до нескольких киловатт. Они приемлемы для космических станций, как автоматических, так и с человеком на борту. Правда, из-за сравнительно короткого периода полураспада (162 дня) продолжительность стабильной работы такого источника составляет всего несколько месяцев. Однако для многих исследований околоземного пространства, а также Луны этого вполне достаточно.

Как интенсивный α -излучатель ^{242}Cm может применяться в нейтронных источниках (в смеси с бериллием), а также для создания внешних пучков α -частиц. Последние используют как средство возбуждения атомов в новых методах химического анализа, основанных на рассеянии α -частиц и возбуждении характеристического рентгеновского излучения. С помощью такой установки был проведен непосредственный химический анализ поверхности Луны методом рассеяния α -частиц.

Интересно, что в результате радиоактивного распада ^{242}Cm образуется другой α -излучатель — ^{238}Pu , который может быть затем отделен химическим путем и получен в радиохимически чистом виде. А ^{238}Pu применяют не только в космических генераторах тока, но и в сердечных стимуляторах. Таким образом, отслужившие свой срок кюриевые генераторы могут служить дополнительным источником для получения изотопически чистого ^{238}Pu .

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает другой, более тяжелый изотоп кюриума с массой 244. Он тоже α -излучатель, но имеет больший период полураспада - 18,1 года. Его энерговыведение соответственно меньше - 2,83 ватта на грамм. Поэтому с ним проще работать: при изучении химических и физических свойств в меньшей степени сказываются радиационные эффекты. ^{244}Cm можно

даже подержать в руках, правда, если работать в перчатках в абсолютно герметичном боксе. И еще одно важное обстоятельство: этот изотоп можно получать в больших количествах (килограммы).

Полагают, что в радиоизотопных генераторах для космических и океанических исследований ^{244}Cm сможет заменить ^{238}Pu . Генераторы на основе ^{214}Cm менее долговечны, чем плутониевые, но их удельное энерговыделение примерно в пять раз больше. Правда ^{244}Cm испускает примерно в 50 раз больше нейтронов (идет спонтанное деление), чем ^{238}Pu . Поэтому кюриевые генераторы в качестве стимуляторов сердечной деятельности вряд ли применимы. Но в других автономных источниках энергии ^{244}Cm вполне может заменить плутоний. К тому же кюрий не так токсичен, как плутоний. А предельная мощность кюриевых генераторов (определяемая критической массой) примерно в 10 раз больше чем плутониевых: 162 и 48 киловатт соответственно.

Однако самый больший интерес для практики представляет еще более тяжелый и гораздо более долгоживущий изотоп - ^{245}Cm . Его период полураспада 3320 лет. И этот изотоп тоже α -излучатель, но здесь перспективность определяется совсем другим свойством его ядра - способностью делиться под действием нейтронов подобно делящимся изотопам урана и плутония. Способность ядер ^{245}Cm к делению тепловыми нейтронами в три с лишним раза больше, чем у любого из применяемых сейчас делящихся изотопов. Это значит, что для поддержания цепной реакции потребуется во много раз меньше ^{245}Cm , нежели ^{235}U или ^{239}Pu .

Сейчас разрабатываются методы получения ^{245}Cm в достаточных количествах, но тут ученые попали в замкнутый круг. При облучении ^{242}Pu и ^{243}Am в реакторах с большой плотностью нейтронных потоков одновременно с ^{244}Cm всегда образуются и более тяжелые изотопы. В том числе и ^{245}Cm . Однако то полезное свойство ^{245}Cm ради которого его стремятся получать, - большое сечение деления на тепловых нейтронах — здесь оказывается вредным. Ядра ^{244}Cm , захватив нейтроны, превращаются в ^{245}Cm , но под действием тех же нейтронов эти ядра делятся на осколки. Нейтроны - инструмент синтеза сами же оказываются орудием разрушения. В результате в смеси изотопов кюрия ^{245}Cm оказывается лишь несколько процентов. А если учесть, что эти изотопы еще обязательно надо разделить, станет понятно, почему ^{245}Cm пока не может быть использован в качестве делящегося материала.

В заключение — несколько слов о самом долгоживущем изотопе, ^{247}Cm . Период его полураспада оценивается в 14—16 миллионов лет. Недавно его следы были обнаружены в земной коре, в некоторых радиоактивных минералах. Массовое число этого изотопа выражается формулой $(4n + 3)$, поэтому вполне логично предположить, что он является родоначальником известного актиноуранового семейства (семейства ^{235}U).

Высокая удельная тепловая мощность изотопов ^{242}Cm (120 Вт/г) и ^{244}Cm (3 Вт/г) и относительно низкая интенсивность испускания γ -квантов позволяют использовать их в компактных, относительно легких по весу источниках тепла и электроэнергии. Изотопные источники тепла на основе ^{242}Cm и ^{244}Cm конкурентоспособнее источников тепла, где используется ^{238}Pu . Преимущества первых - более высокая тепловая мощность и возможность прямого получения из ^{238}U , а также возможность преобразования тепловой энергии в электрическую (термоидный способ). В тех случаях, где требуются источники тепла, рассчитанные на длительный срок работы, более пригодным является изотоп ^{244}Cm . ^{242}Cm может служить источником получения чистого ^{238}Pu .

Растворимые и нерастворимые соединения $^{242-244}\text{Cm}$, поступившие в органы дыхания крыс и собак, выводятся из легких относительно быстро. Резорбция $^{242-244}\text{Cm}$ из легких крыс идет быстрее, чем у собак. Через 32 сут в легких крыс содержится около 8% радионуклида, поступившего в органы дыхания, в легких собак — 20%. Около 80% поступившего в легкие крыс и собак ^{244}Cm выводится с T_6 , равным соответственно 2 и 25 сут. Коэффициент резорбции ^{244}Cm из легких крыс и собак составляет 70%. Соединения ^{244}Cm плохо резорбируются из ЖКТ. Величина резорбции радионуклида, введенного в/ж взрослым крысам в виде нитрата, хлорида и оксида, составляет соответственно $2 \cdot 10^{-3}$; $0,7 \cdot 10^{-3}$ и $0,6 \cdot 10^{-3}$. На уровне всасывания кюрия из ЖКТ влияет возраст животных: у новорожденных всасывание почти в 100 раз выше, чем у взрослых. Длительное голодание увеличивает всасывание ^{244}Cm из ЖКТ крыс примерно в 10 раз.

Из крови кюрий распределяется в основном между скелетом, печенью и почками. При интратрахеальном, внутривенном и подкожном введении крысам хлорида ^{244}Cm максимальное содержание радионуклида обнаружено в печени — 22,8; 51,3; 44,1 % и скелете — 18,5; 22,3; 28,4 % соответственно. У собак при внутривенном введении хлорида ^{244}Cm наиболее высокие уровни наблюдаются в печени (50%) и скелете (40%). Отложение ^{244}Cm в почках при разных путях поступления радионуклида составляет у крыс и собак не более 2 %. Небольшие его количества задерживаются длительное время в селезенке, в щитовидной железе, в надпочечниках и яичниках. Максимальное отложение в печени и почках крыс наблюдается при внутривенном введении хлорида ^{244}Cm к концу первых суток, тогда как в скелете — к 4—8 сут. При интратрахеальном введении динамика отложения радионуклида несколько растянута, вследствие длительной резорбции ^{244}Cm из легких: в печени и почках максимум отложения наступает на 4—8 сут, в

скелете — на 64 сут. Выведение 98,5% $^{244}\text{См}$ из печени крыс описывается экспонентой с $T_6 = 9,6$ сут; из скелета — с $T_6 = 1000$ сут. Около 50% отложившегося $^{244}\text{См}$ в печени собак выводится с $T_6 = 30$ сут, оставшееся количество с $T_6 = 420$ сут. Из скелета собак $^{244}\text{См}$ выводится с T_6 , равным 11000 сут. Выведение $^{244}\text{См}$ из организма происходит с калом и мочой.

Радиоактивные изотопы юрия с массовыми числами 242 и 244, нашедшие применение в практике, являются источниками α -излучения, и поэтому становятся опасными при инкорпорации. При работе с большими количествами этих изотопов возможно воздействие гамма-нейтронного излучения, образующегося при спонтанном делении радионуклидов. Различают острое, подострое и хроническое лучевое поражение $^{244}\text{См}$.

Острая лучевая болезнь развивается у крыс, получивших хлорид $^{244}\text{См}$ в количествах $1,85 \cdot 10^3$ кБк/кг массы тела и более, при мощности дозы в скелете 0,5 Гр/сут и выше. Ведущим в картине острого лучевого поражения является угнетение костно-мозгового кроветворения, развитие геморрагического синдрома и резкое сокращение продолжительности жизни. Внутривенное введение хлорида $^{244}\text{См}$ крысам в количествах, равных и превышающих $7,4 \cdot 10^4$ кБк/кг, приводит к 100 % гибели животных в течение 30 сут (доза в скелете 2 Гр/сут и более). Изменения в периферической крови крыс в острой фазе лучевого поражения характеризуются уменьшением количества лейкоцитов в равной степени за счет лимфоцитов и нейтрофилов и непосредственно перед гибелью животных — резким снижением эритроцитов.

Подострое лучевое поражение крыс наблюдается при внутривенном введении хлорида $^{244}\text{См}$ в количестве $(0,74—1,85) \cdot 10^3$ кБк/кг и при интратрахеальном — $(0,37—1,48) \cdot 10^3$ кБк/кг массы тела. Характеризуется менее выраженными изменениями костно-мозгового кроветворения, а также гибелью животных после 30 сут. Непосредственной причиной гибели животных в этот период являются пневмония и гепатит. Хроническое поражение $^{244}\text{См}$ наблюдается у крыс при введении радионуклида в количестве до $0,19 \cdot 10^3$ кБк/кг массы тела. Характеризуется незначительными изменениями костно-мозгового кроветворения, умеренным снижением продолжительности жизни, развитием отдаленных последствий.

При поступлении в органы дыхания основной формой неопухолевых отдаленных последствий является развитие пневмосклероза. Частота и распространенность пневмо-склероза увеличивается с ростом поглощенной дозы в легких. После поступления $^{244}\text{См}$ в форме нитрата или оксида у крыс развиваются опухоли легких, скелета, печени и молочных желез. Частота выхода опухолей возрастает с увеличением поглощенной дозы. Повышенная частота опухолей органов дыхания наблюдается у крыс, в легких которых аккумуляровались дозы от 0,07 до 21 Гр.

Для $^{242}\text{См}$, $^{243}\text{См}$, $^{244}\text{См}$, $^{245}\text{См}$, $^{246}\text{См}$, $^{247}\text{См}$, $^{248}\text{См}$ группа радиационной опасности А, МЗА = $3,7 \cdot 10^3$ Бк; для $^{249}\text{См}$ группа радиационной опасности Г, МЗА = $3,7 \cdot 10^6$ Бк.

Табл. 4. Гигиенические нормативы юрия (для категории А)

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДС _А , Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
$^{242}\text{См}$	Р	Печень	$3,3 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^3$	—
	НР	Легкие	$2,2 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
$^{243}\text{См}$	Р	Кость	$6,7 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	НР	Легкие	$2,6 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^3$	—
$^{244}\text{См}$	Р	Кость	$6,7 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
	НР	Легкие	$2,6 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^3$	—
$^{245}\text{См}$	Р	Кость	$7,4 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^2$	$8,9 \cdot 10^{-5}$
	НР	Легкие	$2,6 \cdot 10^2$	$4,8 \cdot 10^3$	—
$^{246}\text{См}$	Р	Кость	$7,4 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^2$	$8,9 \cdot 10^{-5}$
	НР	Легкие	$5,6 \cdot 10^2$	$4,8 \cdot 10^3$	—
$^{247}\text{См}$	Р	Кость	$7,4 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^2$	$8,9 \cdot 10^{-5}$
	НР	Легкие	$2,6 \cdot 10^2$	$4,8 \cdot 10^3$	—
$^{248}\text{См}$	Р	Кость	88,9	27,8	$1,1 \cdot 10^{-5}$
	НР	Легкие	33,3	$5,9 \cdot 10^2$	—
$^{249}\text{См}$	Р	Кость	$1,5 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^9$	—
	НР	ЖКТ (Ж)	—	$1,0 \cdot 10^9$	$4,1 \cdot 10^2$

При ингаляционном поступлении аэрозолей юрия — промывание полости рта и носоглотки водой, назначение лечебных ингаляций 5—10 % раствором пентамина, обильное промывание желудка водой, Солевые слабительные, очистительные клизмы.

Разработаны радиохимические методы выделения юрия с последующей прямой альфа-радиометрией или по сопровождающему его распад характеристическому излучению.

При работе с радиоактивными изотопами юрия необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ.

Дезактивация кожных покровов хозяйственным мылом, 5% раствором пентамина, препаратом «Защита-7», пастой-116.

3. БЕРКЛИЙ

<div>Bk⁹⁷ [247] 5f⁸6d¹7s²</div>	Берклий	
	t° кип. (°C) 2630	Степ.окис. +3 (+4)
	t° плав.(°C) 1050	Плотность 14800
	ОЭО 1,0 - 1,2	в зем. коре -

Берклий, *Berkelium*, Bk, 97 элемент периодической системы, атомный вес 247. Получен в 1949 г. учеными Калифорнийского университета в г.Беркли (США) С. Томпсоном, Г. Сиборгом, А. Гиорсо при бомбардировке мишени из америция-241 ускоренными на 60-дюймовом циклотроне α-частицами: ²⁴¹Am +He → ²⁴³Bk + 2n Берклий является аналогом тербия ⁶⁵Tb, получившего название от небольшого селения Иттербю в Швеции. Поэтому он также был назван по имени городка Беркли, в котором был открыт.

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп ²⁴⁷Bk (T=1380 лет). Всего известно девять изотопов берклия, с массами от 243 до 251. Среди них есть и сравнительно долгоживущие, например ²⁴⁷Bk и ²⁴⁹Bk; прочие же «живут» лишь часы. Все они образуются в ядерных реакциях в совершенно ничтожных количествах. Лишь ²⁴⁹Bk (β-излучатель с периодом полураспада 314 дней) удастся получить в заметных, количествах при облучении в реакторах урана, плутония, америция, а еще лучше кюрия. Способность его ядер к делению на тепловых нейтронах в несколько раз выше, чем у ядер ²³⁵U и ²³⁹Pu, обычно используемых в качестве делящихся материалов. Средняя энергия α-излучения ²⁴⁵Bk, ²⁴⁷Bk, ²⁴⁹Bk равна соответственно 7,45х10⁻³; 5,70; 7,94х10⁻⁵ МэВ/(Бк·с). Изотопы берклия с массовыми числами до 248 получают из соответствующих изотопов америция или кюрия по реакции (α, n) или (α, p, n). ²⁴⁹Bk образуется в ядерном реакторе при облучении нейтронами ²³⁸U или ²³⁹Pu. ²⁵⁰Bk получают облучением ²⁴⁹Bk по реакции (γ, n).

Простое вещество берклий — серебристо-белый металл высокой плотности (14,8 г/см³), т.плав.1050°С, т.кип. 2630°С. Металлический берклий может существовать в виде двух модификаций, отличающихся кристаллической структурой. Электронная конфигурация атома 5f⁸6d¹7s². Относительная экологическая опасность 1,0 – 1,2.

Из-за того что берклий образуется в ядерных реакциях в ничтожно малых количествах, мировые запасы этого металла исчисляются долями грамма. Однако, его свойства изучены достаточно хорошо. Установлено, что берклий очень реакционно-способен. В своих многочисленных соединениях он имеет степени окисления + 3 (преимущественно) и + 4. Существование четырехвалентного берклия позволяет отделять этот элемент от других актиноидов и лантаноидов (продуктов деления), которые либо не имеют такой валентной формы, либо труднее в нее переводятся.

Взаимодействует с кислородом (оксид и диоксид), галогенами и серой. Известны двойные соли и металлоорганические соединения берклия. Образует комплексные соединения с минеральными и органическими кислотами. Наиболее устойчивы соединения берклия в растворе при степени окисления +3. При рН, близких к щелочной среде, Bk³⁺ образует нерастворимый основной гидроксид. Оксиды, фториды, фосфаты и карбонаты берклия нерастворимы в воде. В четырехвалентном состоянии берклий является сильным окислителем.

Табл. 4. Некоторые изотопы берклия.

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
^{245}Bk	4,94 сут	ЗЭ: α	$2,33 \cdot 10^{-1}$	$1,31 \cdot 10^{-1}$	^{241}Am радиоакт. ($1,2 \cdot 10^{-3}$) ^{245}Cm радиоакт. ($9,99 \cdot 10^{-1}$)
^{246}Bk	1,83 сут	ЗЭ	$9,5 \cdot 10^{-1}$	$5,33 \cdot 10^{-2}$	^{246}Cm радиоакт.
^{247}Bk	1380 лет	α	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$6,13 \cdot 10^{-2}$	^{243}Am радиоакт.
^{248}Bk	320 сут	β^- ; α ; СД	$8,38 \cdot 10^{-18}$	$3,29 \cdot 10^{-2}$	^{249}Cf радиоакт. ^{245}Am радиоакт. ($1,45 \cdot 10^{-5}$)
^{250}Bk	3,222 ч	β^-	$8,85 \cdot 10^{-1}$	$2,91 \cdot 10^{-1}$	^{250}Cf радиоакт.

Берклий / Berkelium (Bk)	
Атомный номер	97
Внешний вид	радиоактивный металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	247,0703 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	297 пм
Электронная конфигурация	[Rn] $5f^9 7s^2$
Химические свойства	
Электроотрицательность (по Полингу)	1,3
Электродный потенциал	$\text{Bk} \leftarrow \text{Bk}^{4+} -1,05 \text{ В}$
	$\text{Bk} \leftarrow \text{Bk}^{3+} -2,01 \text{ В}$
	$\text{Bk} \leftarrow \text{Bk}^{2+} -1,6 \text{ В}$
Степени окисления	4, 3
Термодинамические свойства	
Плотность	13,25 г/см ³

В настоящее время область применения изотопов берклия ограничена использованием ^{249}Bk для последующего получения изотопов калифорния.

При введении крысам нитрата ^{249}Bk радионуклид распределяется между скелетом (40%) и печенью (18 %). Небольшие количества ^{249}Bk определяются в мышцах (9 %), надпочечниках (7,3 %), коже (4,5 %), селезенке (1,3 %) и почках (1,1 %). T_6 из костной ткани составляет 500—600 сут.

Выведение из организма крыс происходит в основном с мочой 18,2 % и калом 10 %. Максимальные дозы в костной ткани, не влияющие на сокращение продолжительности жизни крыс, составляют 6,3 Гр (β -излучение) при введении $37 \cdot 10^8$ кБк/кг массы тела крыс. В отдаленные сроки у крыс развиваются остеосаркомы.

Для ^{249}Bk группа радиационной опасности Б, $M3A = 3,7 \cdot 10^8$ Бк; для ^{260}Bk группа радиационной безопасности В, $M3A = 3,7 \cdot 10^8$ Бк.

Табл. . Гигиенические нормативы берклия (категория А).
для категории А:

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДС _А , Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
^{249}Bk	Р	Кость	$9,9 \cdot 10^3$	$4,4 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	НР	Легкие	$2,2 \cdot 10^3$	$5,6 \cdot 10^3$	—
^{250}Bk	Р	Кость	$1,4 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	5,2
	НР	ЖКТ (НТК)	—	$1,0 \cdot 10^3$	—

4. КАЛИФОРНИЙ

Калифорний, Californium, Cf, атомный номер 98, атомный вес 251. Название по месту открытия (штат Калифорния, США). Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп ²⁵¹Cf (T = 900 лет). Т.пл. 900°С. Источник нейтронов в активационном анализе, медицине. Получен искусственно в 1950 на циклотроне С. Томпсоном, А. Гиорсо, К. Стритом и Г. Сиборгом по ядерной реакции ²⁴²Cm (d, n)²⁴⁵Cf. Назван в честь Калифорнийского университета в Беркли, где и был получен. Этим названием авторы хотели указать, что открыть новый элемент им было так же трудно, как век назад пионерам Америки достичь Калифорнии.

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

<u>Электроотрицательность</u> (по Полингу)	1,3
<u>Электродный потенциал</u>	Cf←Cf ³⁺ -1,93 В Cf←Cf ²⁺ -2,1 В
<u>Степени окисления</u>	4, 3
Термодинамические свойства	
<u>Плотность</u>	15,1 г/см ³
<u>Температура плавления</u>	900 К

Табл. 5. Известные изотопы калифорния.

Изотоп	Атомная масса	Период полураспада	Вид распада
Cf-242	242.06372	3.3 мин	альфа в Cm-238
Cf-243	243.065	11 мин	альфа в Cm-239
Cf-244	244.06599	20 мин	альфа в Cm-240
Cf-245	245.06807	44 мин	альфа в Cm-241
Cf-246	246.06884	36 час	альфа в Cm-242; самопроизв. (0.2%)
Cf-247	247.0712	3.11 час	захват электрона в Bk-247 (99.97%)
Cf-248	248.07218	334 дн	альфа в Cm-244; самопроизв. (0.013%)
Cf-249	249.07485	351 лет	альфа в Cm-245; самопроизв. (5.2*10 ⁻⁷ %)
Cf-250	250.07640	13.1 лет	альфа в Cm-246; самопроизв. (0.079%)
Cf-251	251.079580	898 лет	альфа в Cm-247
Cf-252	252.08162	2.64 лет	альфа в Cm-248; самопроизв. (3.08%)
Cf-253	253.08513	17.8 дн	альфа в Cm-249; бета в Es-253
Cf-254	254.08732	60.5 дн	самопроизв. (> 99%); альфа в Cm-250 (< 1%)
Cf-255	255.0910	1.4 час	бета в Es-255

Калифорний-252 интересен эффектом спонтанного тройного холодного деления: ядро ²⁵²Cf самопроизвольно распадается на три осколка - ¹⁰Be, ⁹⁶Sr и ¹⁴⁶Ba.

Получить весовые количества калифорния в ядерных реакциях с заряженными частицами - задача практически невыполнимая: слишком мал выход этого элемента при слиянии двух атомных ядер. Поэтому калифорний сегодня получают, облучая тяжелые изотопы плутония и кюрия в нейтронных потоках мощных ядерных реакторов, построенных специально для производства трансуранов. Иначе, в обычном котле, накопление калифорния будет происходить слишком медленно. Потребуется десятки лет, чтобы плутоний или кюрий превратились в элемент №98. На пути плутоний→калифорний в осколки превращаются 9999 ядер из 10000. В конечном итоге на один грамм калифорния затрачивается 10 килограммов ²³⁹Pu. И все же потери в реакторе в тысячи раз меньше потерь при синтезе калифорния в пучке ускоренных ядер. Изотоп ²⁵²Cf по существу замыкает цепочку плутоний-калифорний. Это ядро слабо взаимодействует с нейтронами, его очень трудно превратить в еще более тяжелые изотопы. ²⁵²Cf становится как бы естественным "тупиком" в реакторной цепи превращений плутония. Поэтому в тупике и скапливаются в основном ядра изотопа ²⁵²Cf, а более легкие изотопы - ²⁴⁹Cf, ²⁵⁰Cf, ²⁵¹Cf - получают в гораздо меньших количествах, хотя и стоят в предыдущих звеньях цепи превращений. На пути от плутония до калифорния 99.7% всех ядер распадается, и лишь 0.3% пройдут всю цепочку превращений.



Рис. 1. Ядерные превращения при переходе от плутония к калифорнию

Лучше всего изучен изотоп ²⁵²Cf. Он оказался незаменимо полезен для многих физических исследований. Хотя основной вид его распада - α-распад, интенсивность параллельного спонтанного деления достаточно велика (3.08%). Микрограмм ²⁵²Cf в единицу времени дает столько же ядер-осколков, сколько микрограмм урана при интенсивном облучении нейтронами в ядерном реакторе. Поэтому его применяют

для изучения осколков деления. Главное применение калифорния - изготовление мощных и чрезвычайно компактных источников нейтронов. Грамм ²⁵²Cf испускает 3*10¹² нейтронов в секунду. Он применяется в качестве пусковых источников нейтронов для ядерных реакторов, нейтронного каротажа (определении нефтяных пластов по характеру отражения нейтронов средой).

Калифорний получил известность за свою чрезвычайно малую критическую массу, якобы в "диапазоне грамм", создавая множество спекуляций по поводу возможности создания "карманных" ядерных бомб. Так же как и у других трансурановых элементов, нечетные изотопы делятся тепловыми нейтронами и имеют наиболее подходящие свойства деления. Только два изотопа подходящие кандидаты на роль делящегося вещества - долгоживущие ^{249}Cf и ^{251}Cf . Расхожее представление о калифорнии как об оружейном материале обычно сосредотачиваются на ^{252}Cf , вследствие его чрезвычайной нейтронной излучательной способности. Так, число вторичных нейтронов при спонтанном делении у ^{252}Cf очень велико: в среднем на акт деления приходится 3.82 нейтрона. Известно, что даже незначительная прибавка к числу вторичных нейтронов сильно влияет на критическую массу делящегося вещества, уменьшает ее. Однако относительно маленький период полураспада ^{252}Cf , интенсивное и проникающее нейтронное излучение, высокая тепловая мощность делают его достаточно непригодным для оружейного использования. К тому же, даже на десяток граммов калифорния придется переработать 100 кг плутония, а это очень много.

Изотопы калифорния получают при длительном (3—4 года) облучении урана, плутония, америция или кюрия в ядерных реакторах с высокой плотностью потока нейтронов. Изотопы калифорния также могут быть получены в ходе термоядерной реакции. В настоящее время ^{252}Cf получают в ядерных реакторах при длительном облучении ^{239}Pu . Полный выход изотопа составляет $3 \cdot 10^{-3}$, т. е. из 1 кг ^{239}Pu можно получить 3 г ^{252}Cf . Выделение изотопа из смеси трансплутониевых элементов осуществляют ионообменным или хроматографическим методами, либо электрофорезом и экстракцией.

Благодаря испусканию мощного потока нейтронов [$2,3 \cdot 10^{12}$ нейтр/(с·г)] ^{252}Cf применяют как в нейтронно-активационном анализе, так и в нейтронной радиографии; в геологоразведке и при добыче полезных ископаемых; в сталелитейной, химической, нефтеперерабатывающей, угледобывающей промышленности; в ядерной энергетике и авиационно-космической технике. Апробирован метод контактной терапии злокачественных опухолей с использованием источников ^{252}Cf и применение их для нейтронной радиохирургии. Применяется для производства компонентов ядерного оружия (ядерные и термоядерные заряды малой мощности).

Описаны две аварии в радиохимических лабораториях США, в результате которых небольшие количества ^{248}Cf и ^{252}Cf в виде оксидов поступали в органы дыхания. В одном случае удалось ценить динамику выведения ^{249}Cf из легких человека. Снижение удержания радионуклида в легких хорошо описывалось суммой двух экспонент: 17% радионуклида выводилось с $T_{эфф}$, равным 25 сут, 83% — 1210 сут (через 7 сут после инъекции).

При интратрахеальном введении растворимых нитратов, хлоридов ^{252}Cf резорбированная в кровь доля радионуклида достигает у крыс и собак 60—70 %. Остальное количество изотопа выводится из легких в ЖКТ. Скорость резорбции калифорния из легких в кровь зависит от вида животного: на 128 сут после введения нитрата ^{252}Cf в легких крыс обнаружен 1%, у собак — 18,4% введенного количества. Наиболее медленно выводющаяся из легких фракция ^{252}Cf у крыс составляет 1,4 % ($T_{эфф} = 300$ сут), у собак -20% ($T_{эфф} = 440$ сут). У собак ^{252}Cf выводится в 10 раз медленнее, чем у крыс.

Независимо от пути поступления, химической формы соединения, pH раствора, вида и пола животных поступившая в кровь доля калифорния распределяется в основном между скелетом, печенью и почками. Характерной особенностью распределения ^{252}Cf в организме крыс разного возраста является повышение отложения радионуклида в скелете и соответственно его снижение в печени с уменьшением возраста. Величина отложения калифорния по органам депонирования зависит от вида животного. У китайских хомячков отложение ^{252}Cf в почках в среднем в 5 раз выше, чем у крыс, и достигает 13%. У собак, по сравнению с крысами, при поступлении растворимых солей ^{252}Cf отмечено меньшее отложение в печени и соответственно большее в скелете.

Небольшие количества ^{252}Cf задерживаются длительное время в селезенке (от 0,1 до 1,7 %), щитовидной железе (от 0,03 до 0,3 %), надпочечниках, яичниках и яичках (от 0,003 до 0,05 %). Вследствие небольших размеров этих органов концентрация ^{252}Cf в них может превышать концентрацию радионуклида в органах основного депонирования.

Наиболее медленно калифорний выводится из скелета. Во всех экспериментах, в которых длительность наблюдения превышала 2 года, значение $T_{эфф}$ из скелета ^{252}Cf приближалось к T (965 сут) и находилось в пределах 550—900 сут. Для ^{249}Cf , у которого $T_{1/2} = 351$ года, $T_{эфф}$ из скелета составил 3900 сут. Таким образом, более 70% ^{252}Cf распадается в скелете и только 30% выводится за счет биологических процессов.

Вследствие короткого пробега α -частиц в биологических тканях (~50 мкм) информация об отложении атомов калифорния по микроструктурам органа является первостепенной для точной оценки поглощенной дозы в объеме и объяснения биологических эффектов. В течение первых суток после интратрахеального введения нитрата ^{252}Cf крысам независимо от вводимого количества изотоп равномерно распределяется по всем структурам легочной ткани. Через 3—7 сут наряду с участками равномерного распределения α -треков

появляются участки более плотного скопления треков — «звезды». Со временем неравномерность распределения калифорния, характеризующаяся «звездами», увеличивается.

Раннее отложение калифорния в мягких тканях наблюдалось как внутри клеток, так и вне их. Внеклеточное отложение обусловлено агрегацией радионуклида по волокнам соединительной ткани. Первоначальное отложение калифорния в печени крыс является однородным по всей ткани органа, связано с гепатоцитами и в меньшей степени с клетками ретикулоэндотелия. Высокая концентрация радионуклида наблюдается вокруг центральных вен. В отдаленные сроки микрораспределение становится неравномерным: на гисто-радиограммах в это время обнаруживаются единичные треки между большими скоплениями радионуклида — «звездами». По данным автордиограмм срезов почек крыс, максимальная концентрация калифорния отмечается в ранние сроки в корковом слое с единичными «горячими пятнами» в мозговом веществе.

Биологический эффект обуславливается ионизирующим излучением, образующимся при ядерных превращениях изотопов калифорния. Ядерные превращения ^{252}Cf сопровождаются образованием осколков с высокой энергией, испусканием α -частиц, нейтронов, γ -излучения спонтанного деления, а также γ -, β -излучения образующихся осколочных элементов.

Табл. 6. Вклад различных видов излучения ^{252}Cf в суммарную энергию, выделяемую при распаде радионуклида.

Вид излучения	Среднее число частиц на одно превращение	Энергия одной частицы, МэВ	Энергия излучения, МэВ
α -излучение	0,97	6,11	5,930
Ядра отдачи	0,97	0,097	0,094
Осколки спонтанного деления	0,06	92,5	5,550
Нейтроны спонтанного деления	0,114	2,3	0,262
γ -излучение			
спонтанное деление	0,33	0,74	0,244
осколки деления	0,33	0,79	0,261
β -излучение осколков деления	0,21	1,44	0,302

При поступлении ^{252}Cf в организм человека или животных основную дозовую нагрузку в тканях создаёт α -излучение и высокоэнергетические осколки деления. В тех ситуациях, когда ^{252}Cf является источником внешнего облучения, поглощенная доза обусловлена нейтронами, γ -излучением спонтанного деления, а при небольших расстояниях от

источника (несколько сантиметров) и β -излучением.

Высокая проникающая способность гамма-нейтронного излучения ^{252}Cf — основной радиационный фактор при работе с закрытыми источниками радионуклида. При этом вклад нейтронной компоненты в суммарный биологический эффект является основным. Он обусловлен особенностями передачи энергии незаряженных частиц веществу. Однако, учитывая более быструю потерю энергии быстрыми нейтронами при прохождении через вещество по сравнению с гамма-квантами, вклад гамма-компоненты будет возрастать с увеличением размеров объекта и обуславливать конечный биологический эффект. Эффективность гамма-нейтронного излучения ^{252}Cf в отличие от чистого гамма-излучения мало зависит от мощности дозы. По подавлению репродуктивной способности опухолевых и нормальных клеток разных культур доза гамма-нейтронного излучения, приводящая к выживанию 37 % клеток в диапазоне мощности дозы 0,0015—2,8 Гр/ч, практически одинакова и составляет 1,0 Гр.

Относительная биологическая эффективность гамма-нейтронного излучения ^{252}Cf увеличивается с уменьшением суммарной поглощенной дозы, что объясняется слабой степенью восстановления повреждений тканей от нейтронного воздействия. Эффективность гамма-нейтронного излучения ^{252}Cf в меньшей степени, чем действие гамма-излучения, модифицируется гипоксией.

При поступлении ^{252}Cf в организм биологическое действие изотопа будет определяться в основном дозой α -излучения, создаваемой в органах длительного депонирования.

Острое лучевое поражение. Ведущими симптомами в картине острого лучевого поражения ^{252}Cf являются: нарушение гемодинамики с ранним повреждением сосудистой сети и развитием геморрагического синдрома, изменения костной ткани, печени, почек и связанных с ними систем и органов, инфекционные процессы, резкое сокращение продолжительности жизни. У крыс острое лучевое поражение ^{252}Cf развивается после поступления в организм радионуклида в количествах от 148 кБк/кг и выше. При этом тяжесть поражения, время проявления и выраженность патологических изменений пропорциональны поглощенной дозе в скелете. Первым клиническим симптомом острого лучевого поражения ^{252}Cf является развитие лейкопении. При средней мощности дозы в скелете крыс (0,9 Гр/сут) снижение лейкоцитов наблюдается с первых суток. Максимальное снижение общего числа лейкоцитов у крыс после инкорпорации остротоксических количеств ^{252}Cf отмечено на 7—28 сут. Начиная со второго месяца заболевания, наблюдается восстановление клеточного состава периферической крови, в первую очередь за счет нейтрофилов. Собаки в несколько раз чувствительнее к воздействию ^{252}Cf , чем крысы. Уменьшение нейтрофилов на 50% наблюдается при средней мощности дозы 0,07—0,15 Гр/сут у крыс и 0,01 Гр/сут у собак. Наиболее чувствительными клетками периферической крови у собак являются нейтрофилы, затем

лимфоциты и эритроциты. При усредненной дозе в скелете 0,45 Гр/сут и выше все крысы, получившие ^{252}Cf , погибают в острой фазе лучевого поражения.

Подострое и хроническое лучевое поражение. В подострой фазе лучевого поражения ^{252}Cf крысы погибают в основном от неспецифических инфекционных заболеваний (легочная, кишечная инфекция). По клиническим и морфологическим тестам этот период характеризуется как период относительной лабильной морфофункциональной нормализации, что обусловлено, с одной стороны, уменьшением мощности дозы на органы вследствие выведения радионуклида, а с другой — вкладом восстановительных и компенсаторных процессов. В это время осуществляется нормализация гематологических показателей. К концу первого месяца поражения ^{252}Cf и позже происходит относительная нормализация сосудистых повреждений. Однако параллельно в течение этого периода осуществляется становление аутоиммунных реакций радиационного генеза, дающих вторую волну сосудистой патологии, наслаивающейся на старые изменения.

Хроническое лучевое поражение ^{252}Cf развивается у части крыс, получивших радионуклид в количестве 148—592 кБк/кг, и у всех крыс, получивших 74—18,5 кБк/кг. Характерным для этого периода является сочетание гипо- и гиперпластических, склеротических, дистрофических, аутоиммунных, восстановительных, дисгормональных и неопластических процессов в критических и топографически связанных с ними органах и железах внутренней секреции. Хронически эффективные количества ^{252}Cf не изменяют уровень содержания клеток в костном мозге и показатели периферической крови по сравнению с нормой. В хронической фазе поражения ^{252}Cf патологические изменения в печени протекают по типу хронического токсического гепатита. При дозе менее 2 Гр в печени эти процессы отсутствуют. Почечная патология протекает как клубочково-канальцевая недостаточность. При дозах менее 0,4 Гр патология почек отсутствует. При поступлении ^{252}Cf через органы дыхания в легких крыс отмечены изменения в сосудистой сети и лимфатической системе, что приводит к развитию склероза, хронической пневмонии и формированию опухолей. Минимальная доза α -излучения, приводящая к развитию пневмосклероза у части крыс, — 0,9 Гр.

Отдаленные последствия. Сокращение продолжительности жизни не наблюдается у крыс-носительниц ^{252}Cf при кумулятивной дозе в скелете и легких соответственно менее 1,9 и 1,2 Гр. При меньших дозах ^{252}Cf продолжительность жизни животных может превышать продолжительность жизни контрольной популяции. Гипопластические процессы развиваются в кроветворной и лимфоидной тканях, половых и эндокринных органах крыс при введении ^{252}Cf в количествах 148 кБк/кг и более. Склерозы формируются в печени, почках, легких при накоплении в органах доз α -излучения ^{252}Cf от 0,4 Гр и более. Дисгормональные состояния, выявленные в широком диапазоне доз, не имеют четкой дозовой зависимости и свидетельствуют о нарушениях регуляторных механизмов.

В хронической фазе лучевого поражения у крыс, в организм которых поступил ^{252}Cf , развиваются опухоли скелета, кроветворной ткани, печени, а при поступлении радионуклида через органы дыхания — опухоли легких. Остеосаркомы развиваются у крыс в диапазоне кумулятивных поглощенных доз α -излучения ^{252}Cf от 0,1 до 35 Гр, опухоли легких — от 1,3 до 10,4 Гр. Лейкозы развиваются у крыс, в скелете которых аккумулируются поглощенные дозы от 0,05 до 50 Гр. Частота их увеличивается с ростом поглощенной дозы и достигает 14 %. Развитие опухолей печени наблюдается у крыс при дозах в органе от 0,7 до 11,4 Гр; частота их увеличивается с увеличением дозы.

Для ^{249}Cf , ^{250}Cf , ^{251}Cf , ^{252}Cf , ^{253}Cf и ^{254}Cf группа радиационной опасности А, МЗА = $3,7 \cdot 10^3$ Бк.

Табл. 7. Гигиенические нормативы калифорния (Категория А).

Радио- нуклид	Состояние радионук- лида в соединении	Критический орган	ДСА, Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
^{249}Cf	Р	Кость	$6,7 \cdot 10^2$	74	$2,9 \cdot 10^{-5}$
	НР	Легкие	$2,6 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^3$	—
^{250}Cf	Р	Кость	$6,7 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^2$	$8,9 \cdot 10^{-5}$
	НР	Легкие	$2,6 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^3$	—
^{251}Cf	Р	Кость	$7,0 \cdot 10^2$	77,7	$3,2 \cdot 10^{-5}$
	НР	Легкие	$2,6 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^3$	—
^{252}Cf	Р	Кость	$1,9 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	НР	Легкие	74	$1,5 \cdot 10^3$	—
^{253}Cf	Р	Кость	$5,6 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^4$	—
	НР	Легкие	$2,6 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
^{254}Cf	Р	Кость	10,7	$2,4 \cdot 10^2$	—
	НР	Легкие	4,1	$2,2 \cdot 10^2$	$8,9 \cdot 10^{-5}$

Для количественного определения изотопов калифорния необходимо получение их в чистом виде, что требует отделения их от сопутствующих лантаноидов и актиноидов. Учитывая небольшие весовые количества изотопов калифорния, основными методами являются спектрометрические.

При работе с радиоактивными изотопами калифорния, необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом

работ. Дезактивация пораженных участков кожи растворами пентамина и $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$, препаратом «Защита-7», пастой-ПБ. Рвотные средства (апоморфин 1% - 0,5 мл подкожно) или промывание желудка водой. Солевые слабительные, очистительные клизмы.

5. ЭЙНШТЕЙНИЙ

Es ⁹⁹ [252] 5f ¹¹ 7s ²	Эйнштейний	
	t° кип. (°C) ...	Степ.окис. +2 +3
	t° плав.(°C) 860	Плотность ...
	ОЗО ...	в зем. коре -

Эйнштейний – **Einsteinium**, (**Es**), 99-ый элемент периодической системы, седьмой открытый трансурановый элемент.

А.Гьорсо и Г.Т.Сиборгом (Беркли, США) в продуктах взрыва термоядерного устройства, произведенного на коралловом островке Элугелаб, входящем в атолл Энвиевоток в Тихом океане в ноябре 1952 (операция «Майк») обнаружили два новых элемента – эйнштейний и фермий. Обнаруженный изотоп ²⁵³Es с периодом полураспада T = 20,5 сут образовался при β -распаде ²⁵³U и дочерних изотопов (²⁵³U образовался в результате преимущественно последовательного захвата 15 нейтронов ядрами ²³⁸U). Затем были найдены и другие пути синтеза элемента. В частности, этот элемент был получен при применении бомбардировке ионами азота урановых мишеней.

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
*		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
**		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Известны изотопы Es с массовыми числами от 243 до 256). Сравнительно долгоживущий изотоп ²⁵⁴Es (период полураспада 276 сут) получен нейтронной бомбардировкой, этот элемент был выделен в весовых количествах. Наиболее долгоживущий изотоп ²⁵²Es имеет период полураспада 471,7 сут.

Эйнштейний (Es)	
Атомный номер	99
Внешний вид	Радиоактивный искусственно получаемый металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	252,083 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	292 пм
Электронная конфигурация	[Rn] 5f ¹¹ 7s ²
Химические свойства	
Электроотрицательность (по Полингу)	1,3
Электродный потенциал	Es←Es ³⁺ -2,0В Es←Es ²⁺ -2,2В
Степени окисления	3
Температура кипения	1130 К

Изучение эйнштейния может производиться с использованием макроколичеств изотопов ²⁵³Es (T = 20,5 сут), ²⁵⁴Es (T=276 сут) и ²⁵⁵Es (T_{1/2} = 38,3 сут), получение которых путём облучения образцов более лёгких элементов весьма ограничено, поскольку требует многих последовательных реакций захвата нейтронов и, соответственно, длительного времени пребывания образцов в ядерных реакторах с большой плотностью нейтронного потока. В большинстве исследований пользовались наиболее доступным короткоживущим изотопом ²⁵³Es, однако использование ²⁵⁴Es будет возрастать по мере того, как он будет становиться всё более доступным. Эйнштейний в виде металла, характеризующегося относительно высокой летучестью, может

быть получен путём восстановления EsF_3 литием; кристаллы имеют гранецентрированную кубическую структуру; температура плавления 860°C . В обычном водном растворе эйнштейний существует в наиболее устойчивой форме в виде Es^{3+} (даёт зелёную окраску), но в сильно восстановительных условиях может быть получен и в виде Es^{2+} . Восстановительный потенциал $\text{Es}^{3+}/\text{Es}^{2+}$, по оценке, равен - 1,24 в относительно нормального водородного потенциала. Синтезированы и изучены многие твёрдые соединения эйнштейния, такие, как Es_2O_3 , EsCl_3 , EsOCl , EsBr_2 , EsBr_3 , EsI_2 и EsI_3 . Электронная структура атомов Es в газообразном состоянии $5f^{11}7s^2$ (после структуры радона).

В водных растворах он образует трехвалентные ионы, соосаждается с гидроокисями и фторидами редких земель, а из разбавленной азотной кислоты экстрагируется трибутилфосфатом. Известно несколько комплексных соединений эйнштейния, существующих в растворах органических веществ. Наиболее тщательно изучено поведение эйнштейния в ионообменных колонках.

Эйнштейний нашёл некоторое практическое применение — в качестве мишеней для синтеза еще более далеких трансурановых элементов. Из эйнштейния-253 впервые получен элемент № 101, названный в честь Д.И.Менделеева. Но главное, ради чего изучают свойства эйнштейния и других трансурановых элементов (кроме плутония), — это систематизация знаний о сверхтяжелых ядрах, выяснение закономерностей, на основе которых можно будет синтезировать сверхтяжелые элементы гипотетической пока области относительной стабильности.

6. ФЕРМИЙ

<div><div><div>Fm¹⁰⁰</div><div>[257]</div></div><div>5f¹²7s²</div></div>	Фермий	
	t° кип. (°C) ...	Степ.окис. +2 +3
	t° плав.(°C) ...	Плотность ...
	ОЭО ...	в зем. коре -

Фермий - *Fermium* (**Fm**), химический элемент III группы периодической системы Менделеева, атомный номер 100, атомная масса 257, 0951, относится к актиноидам. Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп ²⁵⁷Fm (период полураспада 94 сут). Назван по имени Э. Ферми. Получен искусственно.

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
*		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
**		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Обнаружен в конце 1952 в продуктах распада термоядерного взрыва, осуществленного в Тихом океане в ноябре 1952 г. под именем "Операции Майк". Применяя новейшие методы исследования, проведенные А. Гьорсо и Г.Т. Сиборгом в Беркли над десятками килограммов коралловых отложений, собранных на одном из атоллов, ближе всего расположенном от места взрыва во время "Операции Майк", был найден элемент 100. Он был открыт при наличии всего лишь ... 200 его атомов! Затем были найдены и другие пути синтеза этого элемента. В частности, он был получен при бомбардировке ионами кислорода урановых мишеней. В 1955 на Международной научно-технической конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве элементу было присвоено название фермий в честь выдающегося ученого двадцатого столетия Энрико Ферми, внесшего большой вклад в науку об атоме и атомном ядре.

Фермий (Fm)	
Атомный номер	100
Внешний вид	Радиоактивный искусственно получаемый металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	257,0951 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	290 пм
Энергия ионизации (первый электрон)	630() кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Rn] 5f ¹² 7s ²
Химические свойства	
Электроотрицательность (по Полингу)	1,3
Электродный потенциал	Fm←Fm ³⁺ -1,96В Fm←Fm ²⁺ -2,37В
Степени окисления	3
Температура плавления	1800 К

Известно 15 изотопов фермия с массовыми числами от 244 до 258. Самый долгоживущий из них— фермий-257 с периодом полураспада 94 дня; он испускает альфа-частицы с энергией 6,5 Мэв. А самый короткоживущий изотоп — фермий-258, испытывающий спонтанное деление с периодом полураспада 380

миллионных долей секунды. Спонтанное деление оказалось основным видом распада еще для двух изотопов элемента № 100 — фермия-244 и фермия-256.

Большинство известных сейчас изотопов фермия получено бомбардировкой урана ускоренными ионами плутония, калифорния ионами кислорода, углерода и альфа-частицами. В частности, в опытах в Дубне, в Лаборатории ядерных реакций, был впервые получен фермий-247. Удалось установить, что этот альфа-активный изотоп существует в двух состояниях с периодами полураспада 35 и 9 секунд.

По химическим свойствам фермий сходен с другими актиноидами. Его основное валентное состояние $3+$. Лучше всего изучено поведение фермия в ионообменных колонках. В качестве носителя фермия обычно используется самарий. Хлориды фермия в водно-спиртовых растворах восстанавливаются магнием до двухвалентного состояния и фермий сокристаллизуется с самарием в кристаллах SmCl_2 . Это было первое в мире доказательство существования у фермия еще одной валентности — $2+$.

Определение радиоактивных свойств фермия-258 позволило сделать вывод о бесперспективности термоядерных взрывов для синтеза новых элементов.

7. МЕНДЕЛЕВИЙ

<div>Md¹⁰¹ [258]</div> <div>5f¹³7s²</div>	Менделевий		
	t° кип. (°C) ...	Степ.окис. +1 +2 +3	
	t° плав.(°C) ...	Плотность ...	
	ОЭО 1,2	в зем. коре -	

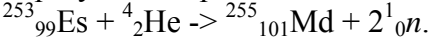
Менделевий, *Mendelevium*, Md, радиоактивный химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 101; относится к актинидам; металл. Наиболее характерная валентность менделевия равна 3+. Назван в честь Д.И.Менделеева, русского химика,

Впервые ²⁵⁶Md (период полураспада около 1 ч) получен американскими физиками А.Гиорсо, Б.Харви, Г.Шоппенем, С.Томсоном и Г.Сиборгом в 1955 при бомбардировке ничтожных количеств ²⁵³Es ионами гелия в 152-см циклотроне в Беркли (Калифорния, США). Первая идентификация элемента была удивительна, так как в опытах было получено всего 1 или 2 атома элемента. ²⁵⁸Md был получен в 1967. Оказалось, что он имеет исключительно большой период полураспада (~2 мес).

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
*		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
**		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Для получения первых 17, атомов этого элемента, на которых изучены его некоторые химические и физические свойства, потребовалось мобилизовать весь арсенал физики и химии того времени (1955): мощные циклотроны, жидкий гелий, тончайшие приемы хроматографического анализа, самую современную и совершенную аппаратуру для регистрации ядерных реакций, а в качестве "сырья" - один из изотопов также недавно синтезированного элемента эйнштейния. Обстреливая изотоп эйнштейния-253 альфа-частицами, получили первые атомы нового элемента.

В 1958 году были опубликованы результаты работ другой группы американских ученых — во главе с Л. Филлипсом. Они получили несколько сот атомов менделевия-256 и убедились, что группа Сиборга определила период полураспада этого изотопа неправильно: он равен не 30 минутам, а полутора часам. Ядра менделевия-256 распадаются, захватывая электрон с ближайшей орбиты. При этом менделевий-256 превращался в фермий-256 — спонтанно делящийся изотоп с периодом полураспада 3,5 часа. А за полчаса распадается половина ядер другого изотопа менделевия — изотопа с массовым числом 255. Этот изотоп образуется по реакции:



Видимо, эта реакция и шла в экспериментах 1955 года.

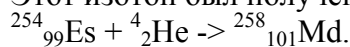
В 1964 году, обстреливая мишень из калифорния ионами углерода-13, А. Гиорсо с сотрудниками получил, еще один изотоп менделевия — ²⁵⁷Md.

Менделеевий(Md)	
Атомный номер	101
Внешний вид	Радиоактивный искусственно получаемый металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	258.1 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	287 пм
Энергия ионизации (первый электрон)	635(6.58) кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Rn] 5f ¹³ 7s ²
Химические свойства	
Электроотрицательность (по	1.3

Полингу)	
<u>Электродный потенциал</u>	$\text{Md} \leftarrow \text{Md}^{3+} -1.7\text{В}$ $\text{Md} \leftarrow \text{Md}^{2+} -2.4\text{В}$
<u>Степени окисления</u>	3
<u>Температура плавления</u>	1100 К

Наиболее долгоживущим является изотоп ^{258}Md , полученный А. Гиорсо и К. Хьюлетом.

Этот изотоп был получен на линейном ускорителе в Беркли по реакции



Вопреки прогнозам теоретиков период его полураспада оказался равным не 10 часам, а почти двум месяцам!

Уже в первой серии экспериментов было накоплено около 30 тысяч атомов нового изотопа.

Исследование свойств элемента затруднялось до последнего времени отсутствием достаточного количества атомов. В лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных проблем группа ученых получила сравнительно большие количества атомов менделевия путем облучения урана ионами неона и изучила свойства элемента.

Выше упоминалось уже, что менделевию, как и другим актиноидам, свойственна валентность 3+. Это установили сразу же после синтеза. Лишь через двенадцать лет американский химик Хьюлет с сотрудниками выяснили, что Md^{3+} сравнительно легко восстановить до Md^{2+} . Это не вызвало сенсации: у тяжелых лантаноидов, и в частности у тулия — редкоземельного аналога менделевия, известна такая же валентность.

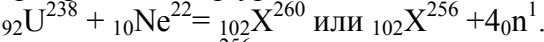
Теоретики предсказывали возможность существования одновалентных менделевия и тулия. Переход двух электронов на *f*-уровень означал бы для них образование устойчивой четырнадцатиелектронной подболочки. Однако одновалентный тулий неизвестен до сих пор, а одновалентный менделевий был впервые получен радиохимиками Института физической химии АН СССР в 1972. Одновалентный менделевий зарегистрирован в спиртовых солянокислых растворах. Оказалось, что в такой среде одновалентное состояние менделевия очень устойчиво. Из этих растворов менделевий соосаждался вместе с труднорастворимыми соединениями щелочных металлов, — это было прямым доказательством общности их свойств. Менделевий стал первым трансурановым элементом, для которого известно валентное состояние 1+.

8. НОБЕЛИЙ

Нобелий, Nobelium, No, элемент III группы периодической таблицы, атомный номер 102, относится к актинидам. Получен искусственно. Первые надёжные сведения от изотопах ²⁵¹No-²⁵⁶No получены в 1963-67 (СССР); наиболее устойчивый изотоп ²⁵⁹ (T=1,5 час) синтезирован в 1970 в США. Назван по имени А.Б.Нобеля.

Периодическая система элементов																		
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	
*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Летом 1957 г. Сотрудники Нобелевского физического института (Стокгольм, Швеция) сообщили о синтезе первых 12 атомов нового элемента 102 путем облучения кюрия-244 ядрами углерода-13. Не удалось сделать это и американским ученым Гиорсо и Сиборгу, которые сообщили, что при бомбардировке ядер кюрия-246 ионами углерода (C-12 и C-13) они получили изотоп элемента 102 с массовым числом **254** и периодом полураспада около 3 сек. Однако они не смогли его идентифицировать химическим путем. Наиболее убедительные исследования сделаны в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне под руководством Г.Н.Флерова. Здесь был избран другой путь синтеза элемента-102, временно обозначенного индексом "X": бомбардировкой ядер урана-238 ионами неона.



Установлено, что период полураспада изотопа ¹⁰²X²⁵⁶ (спонтанного деления на два приблизительно одинаковых осколка) превышает 1000 сек. В настоящее время во многих лабораториях продолжают исследования с целью изыскания методов получения и определения времени жизни изотопов элемента 102.

Сейчас в Аргонской национальной лаборатории (США) тяжелые ядра получают на установке ATLAS путем столкновения ядер кальция со свинцовой мишенью. Среди продуктов столкновений в малой доле присутствуют ядра изотопа нобелия-254. Эти ядра состоят из 102 протонов и 152 нейтронов и имеют относительно большой период полураспада T=55 секунд. Рождение ядер происходит внутри прибора, называемого "гамма-сферой", который представляет собой сферу, окруженную гамма-детекторами. С помощью гамма- сферы регистрируется гамма-излучение, испускаемое возбужденными и вращающимися ядрами. Пройдя через масс-анализатор, ядра попадают в кремниевый детектор, где они идентифицируются по характеристикам их распадов на более мелкие ядра. Ядро нобелия-254 является самым тяжелым из ядер, гамма-спектр которого был детально исследован. На основе измерений сделан вывод о том, что форма образующихся ядер нобелиума-254 отличается от сферической примерно на 20%. Было также показано, что столь тяжелые ядра могут иметь угловой момент ≈ 14ħ.

Нобелий(No)	
<u>Атомный номер</u>	102
<u>Внешний вид</u>	Радиоактивный искусственно получаемый металл
Свойства атома	
<u>Атомная масса (молярная масса)</u>	259,1009 <u>а.е.м. (г/моль)</u>
<u>Радиус атома</u>	285 <u>пм</u>
<u>Энергия ионизации</u> (первый электрон)	640(6,63) <u>кДж/моль (эВ)</u>
<u>Электронная конфигурация</u>	[Rn] 5f ¹⁴ 7s ²
Химические свойства	
<u>Электроотрицательность</u> (по Полингу)	1,3
<u>Электродный потенциал</u>	No←No ³⁺ -1,2В No←No ²⁺ -2,5В

<u>Степени окисления</u>	3, 2
<u>Температура плавления</u>	1100 <u>K</u>

9. ЛОУРЕНСИЙ

Лоуренсий		
Lr	103	t° кип. ... Степ.окис. +3
	[260]	t° плав.(°C) ... Плотность ...
5f¹⁴6d¹7s²	ОЭО	... в зем. коре -

Лоуренсий, *Lowrencium*, Lr, элемент III группы периодической системы, атомный номер № 103, массовое число 262 - последний актинид. Радиоактивен, самый долгоживущий изотоп этого элемента ^{262}Lr имеет период полураспада 3,6 часа. Получен искусственно в 60-х гг. 20 в. Назван в честь изобретателя циклотрона, физика Эрнеста О. Лоуренса.

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
*			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Открыт А.Гиорсо, Т.Сиккеландом, А.Ларшем и Р.Латимером в Калифорнийском университете в апреле 1961. Элемент был получен бомбардировкой калифорния ионами бора в линейном ускорителе тяжелых ионов в Беркли. Полученный изотоп (либо ^{258}Lr , либо ^{259}Lr) имел период полураспада ~8 с. Результаты этих опытов в дальнейшем не подтвердились, но данное американскими исследователями название элемента 103 в честь Э. Лоуренса сохранилось.

Лоуренсий(Lr)	
<u>Атомный номер</u>	103
<u>Внешний вид</u>	Радиоактивный искусственно получаемый металл
Свойства атома	
<u>Атомная масса (молярная масса)</u>	262.11 <u>а.е.м.</u> (г/моль)
<u>Радиус атома</u>	282 <u>пм</u>
<u>Электронная конфигурация</u>	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
Химические свойства	
<u>Электродный потенциал</u>	Lr←Lr ³⁺ -2В
<u>Степени окисления</u>	3

Лоуренсий – металл, плотность, т.пл. и т. кип в настоящее время неизвестны. Электронная структура атома 5f¹⁴6d¹7s². Первые химические эксперименты с несколькими сотнями таких атомов радиохимии Дубны провели в 1968 году. Физики получали изотоп $^{256}103$, атомы которого хлорировали в специальной колонке, и по дочерним (а на этот раз и “внучатым”) продуктам судили о летучести образовавшегося хлорида. Летучесть, как и в случае с элементом № 102, оказалась минимальной. Так было определено, что элемент № 103 — последний актинид. Впоследствии американские радиохимии установили, что в водных растворах устойчивое окислительное состояние элемента № 103 — 3+. Тем самым были подтверждены еще раз предпосылки теоретиков о четырнадцати радиоактивных элементах-аналогах.

Лекция 15. НОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИЗОТОПЫ

1. ДОЛИНА ЯДЕРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

2. ТРАНСАКТИНИДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

2.1 Сверхтяжёлые элементы

2.2 Резефордий

2.3 Дубний

2.4 Сиборгий

2.5 Борий

2.6 Хассий

2.7 Мейтнерий

2.8 Дармштадтий

2.9 Рентгений

2.10 Унунбий

2.11. Унунтрий

2.12. Унунквадий

2.13. Унунпентий

2.14 Унунгексий

2.15 Унунсептий

2.16 Унуноктий

3. «ДОВОДОРОДНЫЕ» ЭЛЕМЕНТЫ

4.«ЭКЗОТИЧЕСКИЕ» ЯДРА

5. НА ПУТИ К НЕЙТРОННОЙ МАТЕРИИ

1. ДОЛИНА ЯДЕРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

Для анализа вопроса, как радиоактивные изотопы распределяются среди известных стабильных, воспользуемся Периодической таблицей элементов. Известно, что почти все элементы с числом протонов $Z \leq 83$ имеют хотя бы один стабильный изотоп (Наиболее тяжелыми стабильными ядрами являются изотопы свинца ($Z=82$) и висмута ($Z=83$)). Исключение составляют два элемента: технеций ($Z=43$) и прометий ($Z=61$), наиболее долгоживущие изотопы которых имеют периоды полураспада соответственно $T_{1/2}=2.6 \cdot 10^6$ лет и $T_{1/2}=265$ дней.

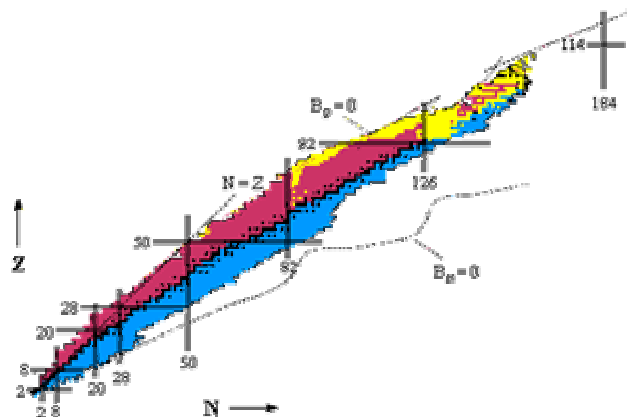


Рис.1а Z-N диаграмма известных нуклидов (черные точки – стабильные изотопы, цветные – радиоактивные (с разными типами распада)).

Число изотопов, существующих у каждого элемента, весьма различно, существенно различается и отношение числа радиоактивных изотопов к стабильным у каждого конкретного элемента.

Рассмотрим диаграммы Z-N, т.е. рассмотрим устойчивость изотопов в зависимости от числа протонов и нейтронов в ядре. На **Рис.1а**, **Рис.1б** и **Рис.1в** показаны разные варианты N-Z диаграмма атомных ядер. Стабильные ядра, существующие в природе, - их 273 - на ней представлены черными квадратами.

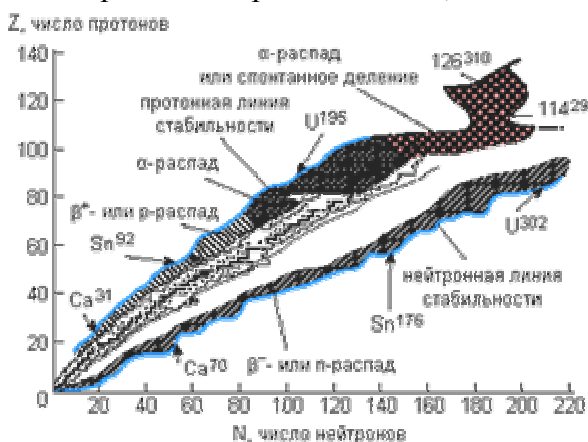


Рис.1б. Нейтронно-протонная карта изотопов. Черными квадратами представлены ядра стабильные или долгоживущие. Ломаной сплошной кривой представлена область известных ядер, испытывающих электронный распад β^- и β^+ -распады). Двумя сплошными линиями вблизи области α -распада показаны границы известных в настоящее время ядер. Внешние сплошные кривые ограничивают предполагаемую область стабильных ядер. За этими линиями начинается «море» нестабильности. Нижняя линия определяет нейтронную границу стабильности (n-распад), верхняя – протонную (β -распад). Штрихпунктирной линией ограничена ожидаемая область стабильности сверхтяжелых ядер. На границе области стабильности обозначены последние стабильные, еще не синтезированные, изотопы.

Сначала напомним основные сведения о стабильности ядер. Ядерные силы чрезвычайно сильны, но действуют только на коротких расстояниях. Стабильность ядер определяется балансом притягивающих ядерных сил между нуклонами: нейтронами (n) и протонами (p), и отталкивающих кулоновских сил, которые действуют между заряженными протонами. Таким образом, в ядре осуществляются разного типа взаимодействия - (n-p), (n-n), (p-p). Наиболее сильными являются (n-p)-взаимодействия. Поэтому наиболее стабильными являются ядра с близким числом нейтронов и протонов, так как в них осуществляется максимальное число (n-p)-взаимодействий. Чистые (n-n)-системы являются нестабильными (за исключением нейтронных звезд, где стабилизирующими силами являются гравитационные силы). Нестабильны и системы, состоящие из малого числа протонов и большого числа нейтронов, и наоборот.

Для стабильных ядер характерно вполне определенное значение N/Z , определяемое равновесием ядерных и кулоновских сил в ядре. Легкие стабильные ядра ($A < 40$) имеют приблизительно равные числа нейтронов и протонов. В области более тяжелых ядер отношение числа нейтронов к числу протонов начинает возрастать и достигает величины 1,6 в районе $A=250$. Это изменение легко понять, если учесть короткодействующий характер ядерных сил и возрастающую роль кулоновского взаимодействия протонов с ростом A . Поэтому для ядер с массой больше 40 ($N=Z=20$) кулоновские силы сдвигают линию стабильности в сторону нейтроноизбыточных ядер (больших N). Кулоновские силы также ограничивают область существования тяжелых ядер, для которых короткодействующие ядерные силы не могут компенсировать кулоновские силы отталкивания, и тяжелые ядра с числом протонов $Z > 90$ распадаются путем спонтанного деления с образованием двух более стабильных кусков - осколков деления. Этим же объясняется и то, что ядра тяжелее урана ($Z > 92$) в природе пока не обнаружены.

Тяжелые ядра оказываются энергетически более устойчивыми, если содержат большее число нейтронов N по сравнению с числом протонов Z . С левой стороны от стабильных ядер находятся ядра, перегруженные протонами (протоноизбыточные ядра), справа - ядра, перегруженные нейтронами (нейтроноизбыточные ядра). Ядра, сильно перегруженные нейтронами или протонами, обычно называют экзотическими ядрами. Более темным цветом на **Рис.1а** выделены атомные ядра, обнаруженные в настоящее время.

Пунктирная линия очерчивает область возможного существования атомных ядер. Связанное состояние ядра определяется как состояние, связанное относительно испускания нейтронов или протонов, т.е. считается, что атомное ядро существует, если оно не испускает нуклоны из основного состояния. Линия $B_p=0$ (B_p - энергия отделения протона) ограничивает область существования атомных ядер слева (proton drip-line). Линия $B_n = 0$ (B_n - энергия отделения нейтрона) - справа (neutron drip-line). Вне этих границ атомные ядра существовать не могут, так как они распадаются за характерное ядерное время ($\sim 10^{-23}$ с) с испусканием одного или нескольких нуклонов. Если среднее время жизни ядра $\tau < 10^{-22}$ с, обычно считается, что ядра не существует. Характерные времена жизни для радиоактивных ядер $\tau > 10^{-14}$ с.

Рассчитать границы нуклонной стабильности довольно сложно, т.к. точность, с которой оцениваются энергии связи ядер (несколько сотен кэВ), недостаточна для того, чтобы определить будет ли ядро β - радиоактивным или оно будет распадаться с испусканием нуклона. Поэтому точность предсказания границы существования атомных ядер для отдельных элементов может составлять 4-5 единиц по A. В первую очередь это относится к границе нейтронной стабильности. Кулоновское взаимодействие протонов делает невозможным существование ядер, сильно перегруженных протонами. Для легчайших ядер граница $B_p = 0$ проходит довольно близко от долины стабильности. Потенциальный барьер, обусловленный кулоновским взаимодействием и орбитальным моментом вылетающего из ядра нуклона, может привести к увеличению времени жизни ядерной системы и несколько сдвинуть границу существования атомных ядер. Увеличение заряда ядра приводит к увеличению кулоновского барьера и соответственно к увеличению периода полураспада ядра.

Более подробно границы стабильности относительно разных типов распада представлены на **Рис.2**.

У больших ядер нестабильность возникает вследствие конкуренции между притяжением нуклонов ядерными силами и кулоновским отталкиванием протонов. Не существует стабильных ядер с зарядовым числом $Z > 83$ и массовым числом $A > 209$. Но радиоактивными могут оказаться и ядра атомов с существенно меньшими значениями чисел Z и A .

На **Рис.1б** показана рассчитанная теоретиками нейтронная и протонная линия стабильности. Ядра, перегруженные нейтронами (нейтроноизбыточные) или протонами (протоноизбыточные), расположенные за линией стабильности, являются несвязанными ядрами (нет баланса между кулоновскими и ядерными силами) и распадаются за время 10^{-22} секунды и менее.

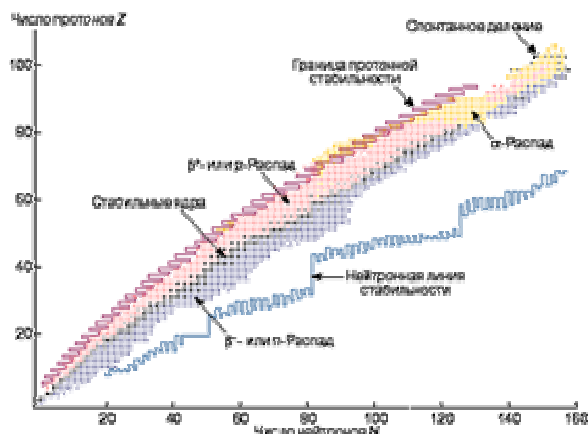


Рис.1в. Границы стабильности изотопов. Стабильные изотопы показаны черными точками, известные радиоактивные - красными, синими, желтыми и зелеными точками в зависимости от преимущественного типа распада; границы устойчивости, определяемые по капельной модели ядра, показаны сплошной линией. Пустые места на карте означают, что в принципе эти изотопы в будущем могут быть открыты.

Нахождение линии стабильности является само по себе важной и достаточно сложной задачей, так как ее положение зависит от многих параметров, определяющих свойства ядер. Радиоактивные ядра, находящиеся между линиями стабильности, а их около 7000, могут быть синтезированы только искусственно. Число еще неизвестных ядер составляет около 4000 (заштрихованные области на карте изотопов). Физикам предстоит еще много работы, чтобы приблизиться к линии стабильности особенно в области средних и больших масс ядер ($N > 30$). Что касается ядер легчайших элементов (изотопов водорода, гелия, лития, бериллия), то здесь граница стабильности уже достигнута, то есть синтезированы все стабильные ядра. Между тем даже нестабильные ядра (с отрицательной энергией связи) могут существовать в виде ядерных систем, в которых взаимодействие нуклонов приводит к появлению некоторых ядерных состояний, хотя и чрезвычайно короткоживущих ($\sim 10^{-21}$ секунды). Исследование таких короткоживущих ядерных состояний дает важнейшую информацию о возможности дальнейшего продвижения к островкам стабильности, которые предположительно существуют в "море" нестабильности.

Если ядро содержит значительно больше протонов, чем нейтронов, то нестабильность обуславливается избытком энергии кулоновского взаимодействия. Ядра, которые содержали бы большой избыток нейтронов над числом протонов, оказываются нестабильными вследствие того, что масса нейтрона превышает массу протона. Увеличение массы ядра приводит к увеличению его энергии.

Область расположения стабильных ядер обычно называют долиной стабильности (**Рис.1**). Для ядер долины стабильности характерно следующее отношение числа нейтронов к числу протонов:

$$N/Z = 0.98 + 0.015 \cdot A^{2/3}, \quad (2)$$

где $A = N + Z$ – массовое число.

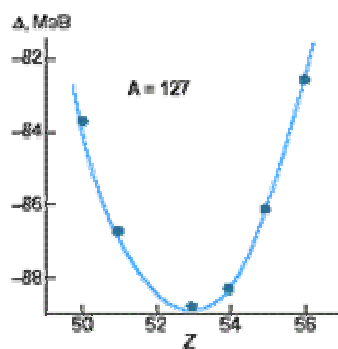


Рис.2. Зависимость дефекта массы A от Z для изобарных ядер с $A = 127$ нарушается в пользу нейтронов

Как уже упоминалось в предыдущей лекции, радиоактивный распад возможен только в том случае, если сумма масс продуктов будет меньше массы исходного нуклида. Дефект массы определяется как разность между энергией покоя атома $M(Z,N)c^2$ и суммой масс составляющих его нуклонов и тем самым он показывает, как сильно связаны нуклоны в ядре. На **Рис.2** приведена в качестве примера кривая для изобарных ядер с $A = 127$. Она похожа на кривую, получаемую при поперечном сечении глубокой долины. Изобарное ядро, находящееся на самом дне долины, — это единственное стабильное ядро; ядра,

располагающиеся на склонах долины, нестабильны, и они как бы скатываются на ее дно, распадаясь, как правило, с испусканием электрона или позитрона.

Изображенные на **Рис.2** изобарные ядра с $A = 127$ никоим образом не исключительные, дефекты масс для других групп изобарных ядер тоже располагаются на кривых, напоминающих поперечные сечения долин. В самом низу, на дне долины, оказываются стабильные ядра, а вокруг них резко поднимаются горы нестабильных. Чем короче время жизни ядра, тем выше гора, с которой оно скатывается в долину стабильности. В легких ядрах в долине число протонов примерно равно числу нейтронов, и этот факт необходимо отразить введением так называемого члена с симметричной энергией

$$E_{\text{sym}} = \epsilon (N - Z)^2 / A \quad (3)$$

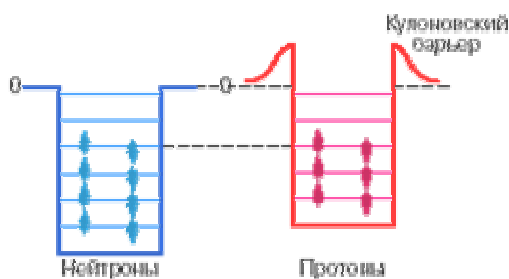


Рис.3. Схематическое изображение потенциальных ям для протонов и нейтронов в ядре; минимум полной энергии ядра обеспечивается тогда, когда наивысший протонный и нейтронный уровни находятся на одной высоте, примерно на 8 МэВ ниже нулевого уровня

Симметричная энергия возникает вследствие квантовых свойств ядерной материи, а именно в силу того, что и протоны и нейтроны являются фермионами (частицами с полуцелым спином, и у протона и у нейтрона, как и у электрона, спин равен $1/2$), то есть для них справедлив принцип Паули. Принцип Паули запрещает находиться фермионам в одном и том же квантовом состоянии. Для ядра это означает, что нуклоны последовательно заполняют дискретные энергетические уровни, образующиеся в потенциальной яме ядра аналогично тому, как происходит заполнение электронных уровней в атоме. Так как электрический заряд нуклонов разный, протоны и нейтроны независимо последовательно заполняют свои энергетические уровни. Из-за наличия у протонов кулоновского взаимодействия глубина потенциальной ямы для протонов несколько меньше, чем для нейтронов, как это показано на **Рис.3**.

Наивысшие протонный и нейтронный уровни должны находиться при одной энергии. Симметричная энергия возникает по той причине, что в силу принципа Паули ядра с большим числом нуклонов имеют и большую среднюю кинетическую энергию, а потому энергетически выгодно ядру иметь равное число протонов и нейтронов. Если, скажем, в ядре нейтронов будет больше и их наивысший занятый уровень по энергии окажется расположенным выше последнего занятого протонного уровня, то ядро становится нестабильным и путем β -распада внутриядерного нейтрона $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$ перейдет в состояние с меньшей энергией. При β -распаде всегда кроме электрона (или позитрона) испускается также и нейтрино. При распаде нейтрона образуется электронное антинейтрино, и поэтому над $\bar{\nu}_e$ поставлен, как это принято для античастиц, знак "тильда". Аналогично при избытке протонов ядро оказывается нестабильным по отношению к позитронному распаду. Из приведенных аргументов сразу следует, что если глубины нейтронного и протонного потенциалов одинаковы, как это практически имеет место в легких ядрах, то числа протонов и нейтронов в ядре должны быть одинаковы, что и наблюдается экспериментально. По мере увеличения Z в силу роста кулоновского отталкивания протонов глубина их потенциальной ямы уменьшается, а значит, в ядре будет больше нейтронов.

В энергии ядра следует учесть также так называемый эффект спаривания. Эксперименты свидетельствуют о наличии дополнительного взаимодействия притяжения, заставляющего два одинаковых нуклона спариваться между собой, образуя состояния с нулевым моментом количества движения. Указанное обстоятельство приводит к тому, что наиболее устойчивы четно-четные ядра (ядра с четным числом протонов и четным числом нейтронов), затем идут нечетные и, наконец, нечетно-нечетные. Причем масса ядер при последовательном изменении заряда $Z_{\text{на}}$ единицу меняется не плавно, а скачкообразно. Любой непарный нуклон всегда имеет меньшую энергию связи.

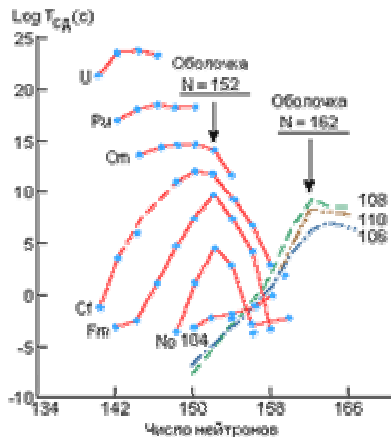
2.1 Сверхтяжёлые элементы

В настоящее время полагают, что основная часть Периодической таблицы заполнена полностью, и обнаружить внутри её какие-либо новые элементы невозможно. Единственная перспектива – выйти за пределы Таблицы, синтезируя элементы с всё большим числом протонов. Сейчас Периодическая система элементов продолжает развиваться за счёт наработки новых «сверхтяжёлых» элементов.

Все элементы с $Z > 93$ синтезированы искусственно с использованием интенсивных потоков нейтронов или пучков ускоренных тяжелых ионов. Нейтронный метод синтеза новых элементов, использующий потоки нейтронов из реакторов или ядерных взрывов, дал возможность синтезировать новые элементы вплоть до фермия ($Z=100$). Метод этот основан на последовательном захвате нейтронов ядрами урана. Например, ядро ^{238}U поглощает нейтроны, превращается в ядро ^{239}U , которое испытывает электронный распад и превращается в ядро 93-го элемента – ^{239}Np . Если облучение в реакторе проводится достаточно длительное время (год или более), то за это время в образце накопятся ядра не только нептуния, но и следующих за ним элементов. Например, ^{239}Np может в результате электронного распада превратиться в 94-й элемент – ^{239}Pu . Затем ядро этого элемента захватывает два нейтрона, после чего ^{241}Pu испытывает электронный распад и превращается в ядро 96-го элемента – америция и т.д. Однако ядра тяжелее 100-го элемента – фермия нейтронным методом синтезировать не удалось.

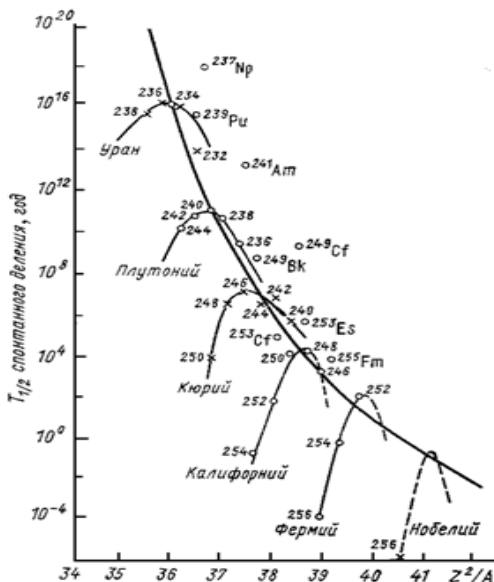
Принципиальное ограничение на синтез новых элементов таким способом связано с существованием других типов распада в цепочке образующихся ядер, например, спонтанного деления, которое разрывает цепочку ядер, образующихся после захвата нейтронов. Восемь элементов, завершающих первую сотню периодической таблицы, были открыты американскими учеными с использованием нейтронного метода.

Рис. 4. Зависимость времени жизни изотопов различных элементов по отношению к спонтанному делению ($T_{\text{сд}}$) от числа нейтронов. Пунктиром показаны расчетные кривые для 106, 108 и 110 элементов.



Дальнейшее продвижение в область трансфермиевых элементов стало возможным лишь с появлением ускорителей тяжелых ионов. При слиянии двух ядер может образоваться новое ядро с зарядом, равным сумме зарядов двух ядер. Эти так называемые реакции полного слияния, о которых говорилось выше, были успешно реализованы на ускорителях тяжелых ионов. Синтез элементов «второй сотни» с использованием реакций с тяжелыми ионами велся исключительно на циклотронах. Эксперименты были чрезвычайно сложными. Из миллиардов образующихся ядер нового элемента выживало лишь одно. Все остальные быстро распадались путем деления на два осколка, испускания нейтронов и заряженных частиц. Кроме этого, новые трансфермиевые ядра имели время жизни порядка секунд (для $Z=101-103$) и оно катастрофически уменьшалось с увеличением порядкового номера элемента (**Рис.4**).

Рис. 5. Периоды полураспада тяжелых ядер

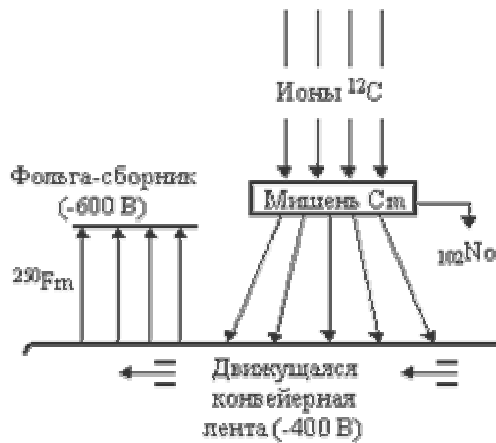


Еще в 1966 В.М.Струтинским было предсказано сильное увеличение стабильности (времени жизни) ядер вблизи магических чисел 114 для протонов и 184 для нейтронов (114-й элемент с числом нейтронов 184). Эти предсказания основывались на оболочечной модели, в которой ядро рассматривается как ряд последовательно заполняемых протонных и нейтронных оболочек. Ядра с замкнутыми оболочками, имеющими число протонов или нейтронов 2, 8, 20, 50, 82, 126, отличаются от своих соседей повышенной стабильностью. Последним известным дважды магическим ядром является изотоп свинца-208 (82 протона и 126 нейтронов). Как показали теоретические расчеты, магическими числами являются также 114 для протонов и 184 для нейтронов.

Изотопы вблизи следующего за свинцом-208 дважды магического ядра 114-298 должны обладать повышенной стабильностью и именно здесь можно ожидать нового увеличения времени жизни сверхтяжелых элементов. Эксперименты подтвердили значительное увеличение стабильности тяжелых изотопов 106, 108 и 110-го элементов вблизи числа нейтронов, равного 162. Физики считают, что это обусловлено существованием еще одной нейтронной оболочки, связанной с деформацией ядра.

В правом верхнем углу $N-Z$ диаграммы (**Рис.1**) расположена интенсивно исследуемая в настоящее время область сверхтяжелых атомных ядер. Открытие и исследование сверхтяжелых атомных ядер с $Z=109-118$ показывает, что в этой области ядер существенную роль в повышении их стабильности играют ядерные

оболочки. Достаточно хорошее согласие теоретических расчетов с полученными в последнее время экспериментальными данными (**Рис.5**) позволяет прогнозировать существование острова стабильности в районе $Z=110-114$ и $N=178-184$. Трудность проникновения на остров стабильности связана с тем, что нет комбинации соответствующих ядер, использование которых в качестве мишени и налетающей частицы позволили бы попасть в центр острова стабильности.



С продвижением в трансурановую область возникла проблема выделения и идентификации короткоживущих изотопов. В связи с тем, что для получения этих элементов, как правило, используют пучки тяжелых ионов, продукты реакции за счет большого первоначального импульса вылетают из мишени в направлении первичного пучка. Это обстоятельство и используется для идентификации продуктов реакции.

Рис. 6. Схема установки по изучению изотопов методом двойной отдачи

Выбитые из мишени продукты реакции собираются с помощью различных методов и переносятся к анализирующему устройству. Наиболее простой метод - метод прямого сбора ионов отдачи на

механической подложке. В некоторых экспериментах используется то обстоятельство, что образующиеся трансфермиевые элементы часто распадаются с испусканием α -частиц. Тогда находящийся на движущейся ленте радиоактивный изотоп, образующийся в результате α -распада, вновь получает импульс отдачи и

переходит на второй сборник (**Рис. 6**). Этот метод, называемый методом двойной отдачи, позволяет провести дополнительную селекцию продуктов реакции.

Часто используется метод торможения ионов отдачи в газовой среде с последующим сбором их либо с помощью электростатического поля, либо с помощью газовой струи. В качестве тормозящего газа чаще всего используется инертный газ гелий.

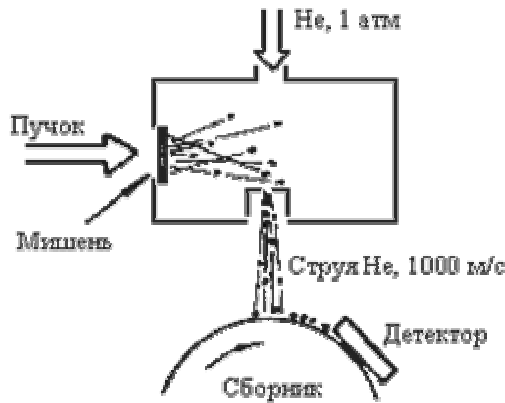


Рис. 7. Схема установки для сбора атомов отдачи из газовой струи

Рис. 7 иллюстрирует один из способов использования метода газовой струи. Ядра отдачи тормозятся в специальном объеме, заполненном гелием при давлении около 1 атмосферы. Капиллярная трубка соединяет этот объем с другим объемом, откачиваемым с помощью высокоскоростного насоса. За счет разницы в давлениях образуется узконаправленная газовая струя. Ионы отдачи в этой струе имеют скорости около 1000 м/с . Газовая струя ударяет в сборник и тяжелые ионы адсорбируются на его поверхности. Часто используется модификация метода газовой струи, при которой струя газа пропускается через бумажные либо органические волокнистые фильтры. Все эти методы обеспечивают 70-80% сбора образующихся ядер. Эффективность регистрации слабо меняется с течением времени, что особенно существенно для экспериментов с низким выходом продуктов реакции. Следующая задача - быстрая транспортировка продуктов реакции к детектору. Часто сборники устанавливаются на движущейся ленте либо на вращающемся колесе. Зная скорость движения

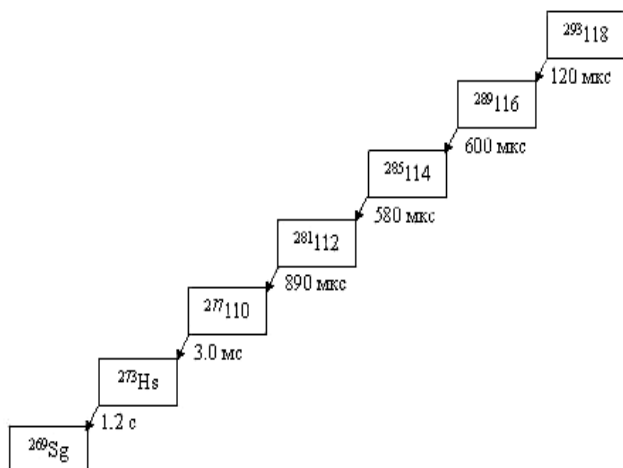
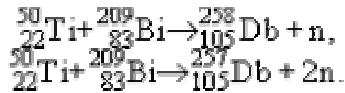


Рис. 8. Пример цепочки последовательных α -распадов при синтезе сверхтяжелого ядра.

сборника и измеряя число зарегистрированных событий несколькими детекторами, расположенными по направлению движения, можно определить период полураспада образующегося изотопа.

При идентификации трансфермиевых элементов было использовано то обстоятельство, что в области трансфермиевых элементов α -распад является одним из основных типов радиоактивного распада. Поэтому идентификация цепочек последовательного α -распада (**Рис. 8**) становится важным методом идентификации изотопов. Рассмотрим это на примере 105 элемента. Для получения 105-го элемента в качестве мишени был выбран изотоп

висмута ^{209}Bi . При облучении его ионами ^{50}Tl ожидалось образование изотопов дубния ($Z=105$) с массовыми числами 258 и 257.



Последний канал реакции наблюдался при энергии ионов титана 4.92 МэВ/нуклон как цепь распадов, оканчивающихся изотопами ^{249}Md и ^{245}Es . Обнаружение α -распадов с энергией 8.940 и 8.750 МэВ коррелирует с хорошо установленным распадом ^{249}Md ($E_\alpha=7.980$ МэВ). При энергии 4.75 МэВ/нуклон наблюдались две различные цепочки распадов, соответствующих образованию изотопов дубния с массовым числом 258. Периоды полураспада изотопов ^{258}Db и ^{257}Db составляют соответственно 4.4 ± 0.7 с и 0.7 ± 0.3 с. Таким образом анализ цепочек распада трансфермиевых элементов показывает, что для большинства ядер с $Z>100$ наблюдается каскадный α -распад. При этом по мере увеличения Z увеличивается и энергия α -распада. Регистрация энергий последовательно испускаемых α -частиц является одним из основных методов идентификации трансфермиевых элементов.

Некоторые изотопы сверхтяжёлых элементов представлены на **Рис. 9**. Видно, что в основная масса их имеет периоды полураспада, измеряемые микросекундами, однако, при приближении к области стабильности время жизни составляет уже секунды, а в районе «магических чисел) периоды полураспада достигают десятков минут.

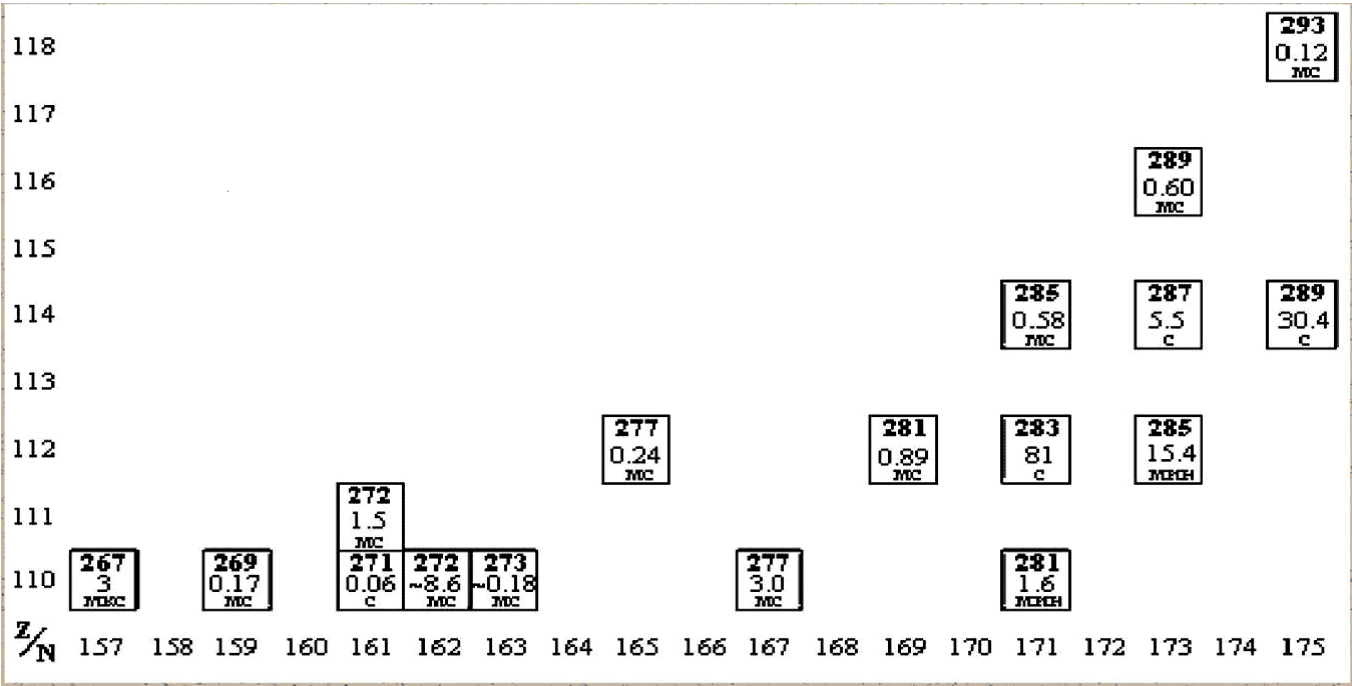


Рис. 9. Дальние трансактиноидные элементы

Коротко остановимся теперь на некоторых свойствах трансактиноидных элементов. Элементы с атомными номерами 104 и далее называются трансактиноидными. Все они получаются искусственно и являются радиоактивными. Об открытии 104 элемента заявила группа советских ученых в 1964 и группа американских ученых в 1969. Открытие 105-го элемента было заявлено советской группой в 1968, а американской – в 1970. О получении 106-го элемента было объявлено советскими и американскими учеными в 1974, открытие 107-го заявлено советской группой в 1976, а группой ученых из ФРГ в 1981. Та же группа из ФРГ заявила об открытии 109-го элемента в 1982, а элемента 108 – в 1984. В настоящее время для элементов 104–111 Генеральная ассамблея ИЮПАК утвердила названия и символы:

Названия химических элементов № 104–109

Номер элемента	Название	Символ	Происхождение названия	Авторство
104	Резерфордий	Rf	Э.Резерфорд	Дубна-Беркли
105	Дубний	Db	Дубна	Дубна-Беркли
106	Сиборгий	Sg	Г.Сиборг	Беркли-Ливермор
107	Борий	Bh	Н.Бор	Дармштадт
108	Хассий	Hs	Хассия	Дармштадт
109	Мейтнерий	Mt	Л.Мейтнер	Дармштадт

2.10 Унунбий

Унунбий (Ununbium, Uub) - 112-й химический элемент. Ядро наиболее стабильного изотопа, UUb–287, состоит из 112 протонов, 175 нейтронов и имеет период полураспада 10—15 минут. Унунбий, по-видимому, серебристая жидкость, похожая на ртуть, но менее вязкая. Относится к той же химической группе, что цинк, кадмий и ртуть.

Унунбий впервые синтезирован 9 февраля 1996 в Институте тяжёлых ионов (Gesellschaft für Schwerionenforschung, GSI) в Дармштадте, Германия С. Хоффманном, В. Ниновым, Ф. П. Хессбергером, П. Армбрустером, Х. Фолгером, Г. Мюнценбергом. Унунбий получен путём стрельбы цинковыми атомными ядрами по свинцовой мишени в ускорителе тяжёлых ионов.

Элемент также был синтезирован в 2000 и 2004 гг. в российском наукограде Дубне в Объединённом институте ядерных исследований.

В 2006 в том же Объединённом институте ядерных исследований синтез изотопов элемента был подтверждён его химическим идентифицированием по конечному продукту распада. Мишень из плутония-242 облучалась ускоренными до 0,1 скорости света ионами кальция-48. В реакции образовывался изотоп элемента 114 и проникал в камеру со смесью гелия и аргона при атмосферном давлении. После альфа-распада через пол секунды указанный изотоп превращался в изотоп элемента 112, который газовой струей переносился в новую криогенную камеру с золотыми детекторами. На детекторах были зарегистрированы распады ядер элемента 112.

Некоторые российские учёные предлагают назвать элемент лаврентием (Lv) - в честь Лаврентия Берия.

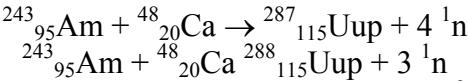
2.11. Унунтрий

Унунтрий (лат. *Ununtrium*, Uut) — химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 113, атомная масса [284], наиболее устойчивый изотоп ²⁸⁴Uut. Радиоактивен. Металл, по-видимому находится в твердом состоянии при 298K (25°C). Цвет неизвестен, но, вероятно, металлический и серебристо-белый или серый. Название дано по порядковому номеру (лат. *Ununtrium* «стотринадцатый»). Название временное и в дальнейшем будет изменено. Синтезировавшие элемент ученые из российского наукограда Дубна предлагают назвать его беккерелием (Bk) в честь открывателя радиоактивности Анри Беккереля, ученые из Японии — японием (Jp).

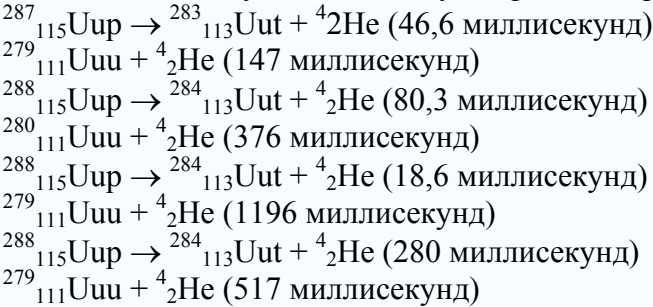
В феврале 2004 года были опубликованы результаты экспериментов, проводившихся с 14 июля по 10 августа 2003 года, в результате которых был получен 113-тый элемент. Исследования проводились в г. Дубна (Россия) в Объединённом институте ядерных исследований на циклотроне U400 с газонаполненным сепаратором отдачи (U400 cyclotron with the Dubna gas-filled recoil separator, DGFRS) совместно с Национальной лабораторией Лоренс Ливермор, США (Lawrence Livermore National Laboratory, USA). В этих экспериментах начальным продуктом были четыре атома изотопа элемента 115. Все четыре атома подверглись радиоактивному распаду испустив альфа-частицы и превратившись в изотопы элемента 113. Заявление о регистрации элемента 113 ещё не было ратифицировано IUPAC, но результаты экспериментов были опубликованы в престижном научном журнале.

Унунтрий (Uut)	
Атомный номер	113
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	(284) а.е.м. (г/моль)

Поскольку получено было только около четырех атомов элемента 113 (через реакцию распада элемента 115, полученного в реакции слияния ядер кальция (Ca) с ядрами америция (Am)), получить заметное количество, однозначно снимающее все вопросы о существовании элемента, не удалось, и, возможно, никогда не удастся. В экспериментах, приведших к открытию элемента 115 происходила следующая реакция:



В этих первых экспериментах были получены три ядра изотопа ²⁸⁸Uup и одно ядро изотопа ²⁸⁷Uup. Все полученные ядра распались меньше чем через секунду, испуская α-частицы. В результате распада образовались изотопы элемента 113 (массовый номер 283 или 284, содержит 113 протонов и 170 или 171 нейтрон). Эти изотопы элемента 113 тоже радиоактивны и претерпели дальнейший α-распад, превратившись в изотопы элемента 111 и далее вниз по крайней мере до элемента 105 (Дубний (Db)). Одному из атомов потребовалось более секунды, чтобы путем распада превратиться в элемент 111:



В сентябре 2004 г. о синтезе изотопов элемента объявила группа из Японии. В мае 2006 г. в том же Объединённом институте ядерных исследований синтез изотопов элемента был подтверждён его химическим идентифицированием по конечному продукту распада.

Известные изотопы:

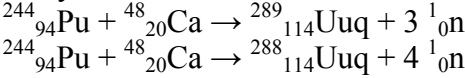
Изотоп	Масса	Период полураспада	Тип распада
²⁸³ Uut	283	0,147 с	α to ²⁷⁹ Uuu
²⁸⁴ Uut	284	0,376–1,196 с	α to ²⁸⁰ Uuu

2.12. Унунквадий

Унунквадий (лат. *Ununquadium*, Uuq), химический элемент IV группы периодической системы, атомный номер 114, атомная масса 289, из известных изотопов наиболее устойчив ²⁸⁹Uuq. Элемент радиоактивен. Металл, по-видимому, находится в твердом состоянии при 298К (25°С). Цвет неизвестен, но, вероятно, металлический и серебристо-белый или серый.

Унунквадий/ Ununquadium (Uuq)	
Атомный номер	114
Внешний вид	Металл, вероятно серебристо-белого цвета
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	[289] а.е.м. (г/моль)
Электродный потенциал	0,80 В
Степени окисления	4, 2
Кристаллическая решётка	
Структура решётки	кубическая гранецентрированная

Получение



Наиболее распространенные моды распада, по-видимому, альфа-распад (с превращением в изотопы элемента 112) и спонтанное деление. Период полураспада составляет около 30 секунд для ²⁸⁹Uuq и 2 секунды для ²⁸⁸Uuq.

Изотоп	Масса	Период полураспада	Тип распада
²⁸⁷ Uuq	287	10±7 с	α-распад в ²⁸³ Uub
²⁸⁸ Uuq	288	2,8±1,4 с	α-распад в ²⁸⁴ Uub
²⁸⁹ Uuq	289	20–30 с	α-распад в ²⁸⁵ Uub

Элемент получен путём синтеза изотопов (через реакцию слияния ядер кальция с ядрами плутония) впервые в декабре 1998 года и подтверждён в 2004 и в 2006 гг. в Объединённом институте ядерных исследований (Дубна, Россия), совместно с Ливерморской Национальной лабораторией, США (Lawrence Livermore National Laboratory, USA). Согласно оболочечной теории, унунквадий может иметь более долгоживущие изотопы.

В 2004 г. в том же Объединённом институте ядерных исследований синтез изотопов элемента был подтверждён его химическим идентифицированием по конечному продукту распада.

Название дано по порядковому номеру (искусственно образовано из корней латинских числительных: *Ununquadium* можно буквально перевести как «одно-одно-чет(ыр)ий»). Название временное и в дальнейшем, как предполагается, будет изменено. Синтезировавшие элемент ученые из российского наукограда Дубна предлагали назвать его дубний (Db), однако решением ИЮПАК такое название получил элемент 105.

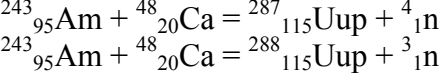
2.13. Унунпентий

Унунпентиум (Унунпентий) (лат. *Ununpentium*, Uup), химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 115, атомная масса 288, наиболее устойчивый изотоп ²⁸⁷Uup. Радиоактивен, металл, по-видимому находится в твердом состоянии при 298К (25 С). Цвет неизвестен, но, вероятно, металлический и серебристо-белый или серый (оранжевый?). Название элементу дано по порядковому номеру (искусственно образовано из корней латинских числительных; *Ununpentium* можно приблизительно перевести как «одно-одно-пятый»). Название временное и в дальнейшем, как предполагается, будет изменено. Синтезировавшие элемент ученые из российского наукограда Дубна предлагают назвать его ланжевений (Ln) в честь французского физика Ф. Ланжевена.

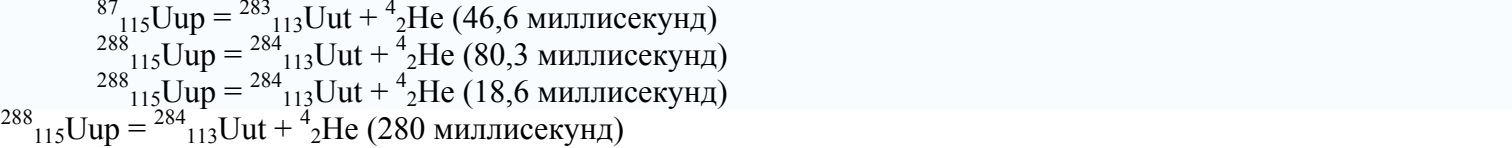
Унунпентий (Uup)	
Атомный номер	115
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	288 а.е.м. (г/моль)

Сообщения об экспериментах, в результате которых путём синтеза изотопов был получен 115-тый элемент, появились в феврале 2004 года. Исследования проводились в г. Дубна (Россия) в Объединённом институте ядерных исследований на циклотроне U400 с газонаполненным сепаратором отдачи (U400 cyclotron with the Dubna gas-filled recoil separator, DGFRS) совместно с Национальной лабораторией Лоренс Ливермор, США (Lawrence Livermore National Laboratory, USA). Только четыре атома были идентифицированы. О синтезе элемента также сообщали ученые из Японии. В мае 2006 г. в том же Объединённом институте ядерных исследований синтез изотопов элемента был подтверждён его химическим идентифицированием по конечному продукту распада.

В настоящее время, идентификация элемента 115 все ещё должна быть подтверждена IUPAC, но данные экспериментов, приведших к открытию элемента 115, были изданы в престижном журнале. Поскольку получено было только около четырех атомов элемента 115 (через ядерные реакции соединения ядер кальция (Ca) с ядрами америция (Am)), получить заметное количество, однозначно снимающее все вопросы о существовании элемента, не удалось, и, возможно, никогда не удастся.



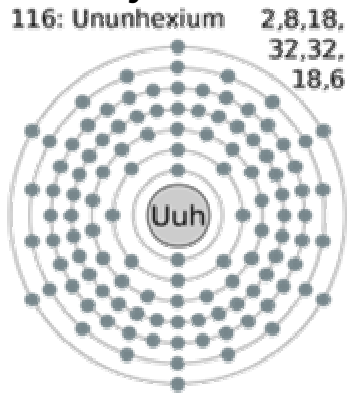
В этих первых экспериментах были получены три ядра изотопа ²⁸⁸Uup и одно ядро изотопа ²⁸⁷Uup. Все полученные ядра распадались меньше чем через секунду, испуская α-частицы. В результате распада образовались изотопы элемента 113 (массовый номер 283 или 284, содержит 113 протонов и 170 или 171 нейтронов). Эти изотопы элемента 113 тоже радиоактивны и претерпели дальнейший α-распад, превратившись в изотопы элемента 111 и далее вниз по крайней мере до элемента 105 (Дубний (Db)).



Известные изотопы:

Изотоп	Масса	Период полураспада	Тип распада
²⁸⁷ Uup	287	0,0466 с	α to ²⁸³ Uut
²⁸⁸ Uup	288	0,0186—0,280 с	α to ²⁸⁴ Uut

2.14 Унунгексий



Унунгексий (Унунхексий, Унунгексиум) (лат. *Ununhexium*, *Uuh*) - химический элемент VI группы периодической системы, атомный номер 116, атомная масса 292. Временное обозначение — Uuh.

Радиоактивен. Металл, по-видимому находится в твердом состоянии при 298K (25°C). Цвет неизвестен, но, вероятно, металлический и серебристо-белый или серый.

Название дано по порядковому номеру (искусственно образовано из корней латинских числительных; *Ununhexium* можно приблизительно истолковать как «одно-одно-шестий»). Название временное и в дальнейшем, как предполагается, будет изменено. Синтезировавшие элемент ученые из российского наукограда Дубна предлагают назвать его флёровием (Fl) в честь российского физика

Г.Н.Флёрова, руководителя группы, синтезировавшей элементы с номерами от 102 до 110.

Унунгексий (Uuh)

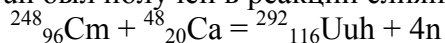
Атомный номер	116
---------------	-----

Свойства атома

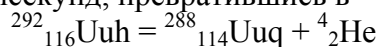
Атомная масса (молярная масса)	292 а.е.м. (г/моль)
--------------------------------	---------------------

Заявления об открытии элементов 116 и 118 в 1999 году в Беркли, США оказались ошибочными и даже сфальсифицированными. Синтез по объявленной методике не был подтвержден в российском, немецком и японском центрах ядерных исследований, а затем и в самих США.

Унунгексий открыт путём синтеза изотопов в 2000 в г.Дубна, Россия, в Объединённом институте ядерных исследований (ОИЯИ). 6 декабря 2000 были опубликованы результаты эксперимента, при участии работников из Национальной лаборатории Лоренс Ливермор (Калифорния, США), Исследовательского Института Ядерных Реакторов (Дмитровград, Россия), и Государственного предприятия Электрохимприбор (Лесной, Россия). В процессе эксперимента исследователи наблюдали распад изотопа ^{292}Uuh , превратившегося в ^{288}Uuq . Изотоп ^{292}Uuh был получен в реакции слияния ядер ^{248}Cm с ядрами ^{48}Ca :



Изотоп $^{292}_{116}\text{Uuh}$ распался через 47 миллисекунд, превратившись в $^{288}_{114}\text{Uuq}$:



В 2004 в том же Объединённом институте ядерных исследований синтез изотопов элемента был подтверждён его химическим идентифицированием по конечному продукту распада.

Тип распада: $^{292}\text{Uuh} \rightarrow ^{288}\text{Uuq} + ^4_2\text{He}$

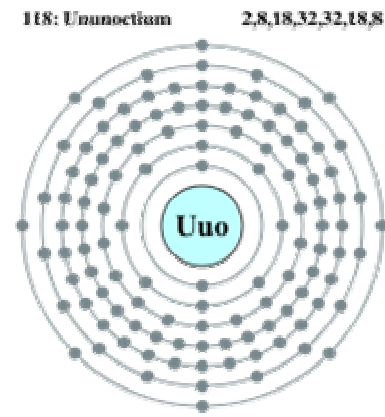
2.15 Унунсептий

Унунсептий (эка-астат) — временное наименование для несуществующего пока химического элемента с атомным номером 117. Временное обозначение — Uus. Слово «унунсептий» образовано из корней латинских числительных и буквально обозначает что-то наподобие «одно-одно-семий» (числительное «117-й» строится совсем иначе). В настоящее время элемент не получен.

Унунсептий(Uus)	
Атомный номер	117
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	291 а.е.м. (г/моль)

2.16 Унуноктий

Унуноктий (эка-радон) — временное наименование для химического элемента с атомным номером 118, синтез изотопов которого был впервые осуществлѐн в 2001 году и подтверждѐн в 2004 году в Объединѐнном институте ядерных исследований (ОИЯИ)¹ в российском наукограде Дубна. Временное обозначение - Uuo. Возможно, тяжѐлый инертный газ.



Ядро атома 118-го элемента образовалось в результате бомбардировки мишени из калифорния ионами изотопа кальция.

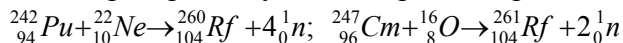
Унуноктий (Uuo)	
Атомный номер	118
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	293 а.е.м. (г/моль)

Периодическая система элементов																		
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm		Yb		Lu	
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		No		Lr	

2.2 Резерфордий

Резерфордий, *Rutherfordium*, Rf, 104 элемент IV группы периодической таблицы. Получен искусственно. Известны только радиоактивные изотопы: ^{260}Rf и ^{259}Rf (периоды полураспада 0,1 и 4,5 сек), впервые (1964 и 1966) обнаруженные в Дубне (СССР) по спонтанному делению ядер, и ^{261}Rf и ^{257}Rf , впервые (1969) зарегистрированные в Беркли (США) по альфа-излучению. Наиболее устойчив изотоп 261 ($T=70$ с). Назван по имени Э.Резерфорда.

Резерфордий был получен в лабораториях Дубны и Беркли по реакциям



Первоначально он был назван курчатовием, но затем остановились на резерфордии.

Химически является как аналог гафния, он - 6d-элемент.

Замечание. Из 10 возможных 6d-элементов к 2000 синтезированы 6: резерфордий $_{104}\text{Rf}$, дубний $_{105}\text{Db}$, сиборгий $_{106}\text{Sg}$, борий $_{107}\text{Bh}$, ганий $_{108}\text{Hn}$, мейтнерий $_{109}\text{Mt}$.

На начало 2006 года известно 16 изотопов резерфордия (а также 9 изомеров) с массовым числом от 253 до 268 и периодом полураспада от 23 мкс до 13 часов.

Резерфордий является первым "трансактиноидным" элементом. Электронная конфигурация атомов Rf в газовой фазе $5f^{14}6d^27s^2$ аналогична конфигурации первого "транслантаноидного" элемента гафния (Hf) $4f^{14}5d^26s^2$. Это подтверждается аналогией хим. свойств Rf и Hf. Так, безводный хлорид Rf по летучести близок к четырёххлористому гафнию ($t_{\text{возг}} = 313^\circ\text{C}$) и намного более летуч, чем хлориды актиноидных элементов ($t_{\text{кип}}$ выше 1500°C). Воспользовавшись этим свойством, в Дубне (1966) осуществили химическое отделение атомов Rf от сопутствующих радиоактивных актиноидных элементов. Т. о. было подтверждено, что резерфордий принадлежит к побочной подгруппе IV группы периодической системы элементов. Американские исследователи пришли позже к такому же выводу на основании сравнения химического поведения Rf, Hf и актиноидных элементов в водных растворах. Все исследования выполнялись с несколькими десятками атомов Rf, т. к. выход реакции ядерного синтеза очень мал; работы осложнялись коротким временем жизни изотопов Rf.

Установлено, что в степени окисления +4 он образует летучие при температурах $250\text{—}300^\circ\text{C}$ галогениды RfCl_4 и RfBr_4 . При экстракционных процессах с участием сложных комплексных ионов поведение Rf значительно отличается от поведения ионов трехвалентных актиноидов и свидетельствует о существовании в этих системах иона Rf^{4+} .

2.3 Дубний



Дубний (dubnium), Db, 105 элемент 5 группы периодической таблицы, атомный вес 262 а.е.м., назван в честь подмосковного города Дубны, где были синтезированы этот и другие трансурановые элементы. Элемент 105 впервые получен на ускорителе в наукограде Дубне (Объединённый институт ядерных исследований) в 1970 группой Г.Н.Флёрова и независимо в Беркли (США). На 2000 известно 4 изотопа с массовыми числами 257, 260 – 262, наиболее устойчивый из которых – ^{262}Db ($T = 40$ с). Исследования показали, что этот элемент имеет степень окисления +5 и по свойствам во многом сходен с Ta. Были синтезированы летучие соединения DbCl_5 , DbBr_5 . Радиоактивен. Металл, повидимому находится в твердом состоянии при 298 К (25 °С). Цвет неизвестен, но, вероятно, металлический и серебристо-белый или серый.

Дубний был синтезирован русскими и американскими учеными независимо друг от друга с помощью технологии бомбардировки. В 1967 Флеров сообщил об элементе 105 после экспериментов в Объединённом институте ядерных исследований, заключавшихся в реакциях между ионами ^{243}Am и ^{22}Ne . В 1970 Гиорсо с сотр. обнародовали результаты синтеза дубния в городе Беркли (Калифорния, США). В их методе происходили столкновения между ^{249}Cf и ^{15}N ионами.

Известные изотопы:

Изотоп	Масса	Период полураспада	Тип распада
^{255}Db	255.1074	1.6 с	α to ^{251}Lr ; SF
^{256}Db	256.1081	2.6 с	α to ^{252}Lr ; SF; EC to ^{256}Rf
^{257}Db	257.1079	1.5 с	α to ^{253}Lr ; SF; EC to ^{257}Rf
^{258}Db	258.1093	4.2 с	α to ^{254}Lr ; SF; EC to ^{258}Rf
^{259}Db	259.1097	1.2 с	α to ^{255}Lr
^{260}Db	260.1114	1.5 с	α to ^{256}Lr ; SF; EC to ^{260}Rf
^{261}Db	261.1121	1.8 с	α to ^{257}Lr ; SF
^{262}Db	262.11376 (16)	34 с	α to ^{258}Lr ; SF; EC to ^{262}Rf
^{263}Db	263.1153	30 с	α to ^{259}Lr ; SF

2.4 Сиборгий

Сиборгий, *Seaborgium*, Sg, искусственно полученный химический элемент VI группы периодической системы, атомный номер 106, атомный вес 265. Радиоактивен наиболее устойчивый изотоп ²⁶⁵Sg (период полураспада 21 с). Назван по имени Г.Т.Сиборга.

Сиборгий(Sg)	
Атомный номер	106
Внешний вид	Вероятно, серебристый или серый металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	У самого стабильного изотопа 266.1219 а.е.м. (г/моль)
Температура плавления	Вероятно, выше комнатной температуры К

Нестабильное радиоактивное вещество, синтезированное в 1974 в лаборатории имени Лоуренса Калифорнийского университета в Беркли. По некоторым данным, первые крайне неустойчивые изотопы 106-го элемента были получены в СССР за несколько месяцев до открытия в Беркли. Работавшая в Дубне группа Г.Н.Флерова и Ю.Оганесяна синтезировала ядра ²⁵⁹106 и предложила назвать элемент Резерфордием (Rf). По решению IUPAC элемент назван в честь физика из Беркли Гленна Сиборга, который участвовал в открытии плутония и девяти других трансурановых элементов. Сиборг стал первым учёным, при жизни которого элемент был назван его именем.

Сиборгий принадлежит к числу трансактиноидов, предположительно расположен в группе VIB, в седьмом периоде системы Менделеева. Формула трёх внешних электронных слоев атома сиборгия предположительно такова 5s² p⁶ d¹⁰ f¹⁴ 6s² p⁶ d⁴ 7s². Синтезировано несколько изотопов сиборгия с массовыми числами 259, 261, 263, 265 и 266, различающихся периодом полураспада. Наибольший период полураспада (21 с) имеет ²⁶⁵Sg. Металл, по-видимому находится в твёрдом состоянии при 298 К (25°С). Цвет неизвестен, но, вероятно, металлический и серебристо-белый или серый.

2.5 Борий

Борий, *Borium*, Bh, искусственно полученный химический элемент VII группы периодической системы, атомный номер 107, атомный вес 264. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{264}Bh (период полураспада 0,44 с). Назван по имени Н.Бора.

Известны изотопы с атомными весами от 260.12 до 267.13. Наиболее стабильный изотоп из известных — борий-264 с периодом полураспада 0.44 сек или по другим источникам 1 сек. Предположительно борий-267 будет более стабильным (период полураспада 17 с), но он ещё не синтезирован

Борий(Bh)	
Атомный номер	107
Внешний вид	Вероятно, серебристо-белый или серый металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	264.1247 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	предположительно 128 пм
Энергия ионизации (первый электрон)	предположительно 660 кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	$5f^{14}6d^57s^2$
Плотность	предположительно 37 г/см ³
Температура плавления	Вероятно, выше комнатной температуры К

Борий впервые синтезирован в 1976 группой Юрия Оганесяна в центре ядерных исследований в Дубне. Группа Оганесяна синтезирована борий-261 - весьма нестабильный изотоп с периодом полураспада всего 11.8 миллисекунды (в тот момент считалось, что его период полураспада ещё короче – 1 - 2 миллисекунды). Это было сделано путём бомбардировки висмута-204 ядрами хрома-54. В 1981 группа немецких учёных из Института тяжёлых ионов (Gesellschaft für Schwerionenforschung, Institute for Heavy Ion Research) в Дармштадте подтвердила открытие советских физиков и синтезировала более стабильный изотоп, борий-262. Немцы предложили назвать новый элемент «борий» в честь датского физика Нильса Бора. Советские физики хотели назвать его «дубний» в честь своего института. Спор о названиях касался всех элементов с атомными номерами 101—109. Чтобы разрешить конфликт, IUPAC присвоил элементу временное название unnilseptium, что по латыни значит «сто седьмой», и обозначение Uns. В 1994 году IUPAC порекомендовал, чтобы элемент был назван борий. Название «дубний» получил 105-й элемент. Хотя название «борий» согласуется с традицией называть атомные элементы именами великих физиков, оно неудобно тем, что элемент легко спутать с бором. Тем не менее оно было принято всеми странами в 1997 году.

2.6 Хассий

Хассий, *Hassium*, Hs, искусственно полученный химический элемент VIII периодической системы, атомный номер 108, атомный вес 265. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{265}Hs (период полураспада 0,002 с). Назван по месту открытия – земля Гессен (Hessen), Германия.

Хассий (Hs)	
Атомный номер	108
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	(269) а.е.м. (г/моль)

Впервые сообщения об открытии элемента 108 появились в начале 1970-х гг. и были совершенно неожиданными для экстремально короткоживущих и трудноуловимых сверхтяжёлых химических элементов. По результатам экспедиции в пустынном районе вблизи полуострова Челекен у Каспийского моря группой ученых СССР на основании фиксирования треков (следов ядер) был сделан смелый вывод об обнаружении элемента в природе. Впоследствии научная достоверность заключения была оспорена как недостаточно доказанная. Первые надёжные данные об искусственно синтезированном элементе 108 были получены в 1984 году в Дубне и независимо и одновременно на ускорителе вблизи Дармштадта - города в федеральной земле Гессен.

Латинское название старинного немецкого княжества Гессен, а затем великого герцогства Гессен-Дармштадт— *Hassia*, отсюда и утвержденное название элемента (хотя по-русски его логичнее было бы называть гессием).

В Дармштадте (Германия) впервые исследованы химические свойства хассия (*hassium*) - трансуранового элемента с порядковым номером 108, открытого в 1984. Как оказалось, хассий способен создавать газообразный оксид, похожий на оксид осмия. Исследование стало возможным благодаря новой методике выделения и детектирования оксидов элементов 8-й группы, разработанной в Берклеевской лаборатории. Ядра хассия получались в реакциях синтеза при бомбардировки пучком ионов Mg^{26} мишени из Sm^{248} . После окисления они переносились потоком гелия в детектор, где оседали на поверхности полупроводника, выстраиваясь в цепочки. Эти цепочки оставались устойчивыми при несколько более высокой температуре (около -20°C), чем аналогичные цепочки из оксида осмия. Элемент 108 является на сегодняшний день самым тяжелым из тех элементов, у которых удалось исследовать химические свойства.

2.7 Мейтнерий

Мейтнерий, *meitnerium*, **Mt**, химический элемент VIII группы периодической системы, атомный номер 109, атомный вес 268, радиоактивен, известен один изотоп ²⁶⁶Mt (период полураспада 3,5 мс). Получен искусственно. Назван по имени Л.Мейтнер (Майтнер).

Мейтнерий(Mt)	
Атомный номер	109
Внешний вид	Цвет неизвестен, но, вероятно, металлический и серебристо-белый или серый. металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	от 266,136 до 271,1412 а.е.м. (г/моль)

Искусственно синтезированный элемент, в природе не встречается. Нигде не используется. Открыт в 1982 в Центре исследования тяжелых ионов (ЦИТИ) (нем. *Gesellschaft für Schwerionenforschung, GSI*), Дармштадт, Германия. Назван в честь австрийского физика Лизы Мейтнер.

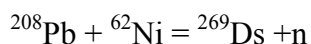
2.8 Дармштадтий

Дармштадтий (лат. *Darmstadtium*, бывший унунний) - искусственно синтезированный химический элемент VIII группы периодической системы, атомный номер 110, обозначение **Ds**. Для изотопов с атомными массами 267—273 период полураспада составляет микросекунды. Но для более тяжелых изотопов с массами 280, 281 период полураспада достигает от 7,6 секунд до 1,1 минуты.

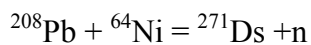
Дармштадтий (Ds)	
Атомный номер	110
Внешний вид	Металл, по-видимому находится в твердом состоянии при 298 К (25 С). Цвет неизвестен, но, вероятно, металлический и серебристо-белый или серый
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	267—281 а.е.м. (г/моль)
Электронная конфигурация	возможно [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁹ 7s ¹ предположения сделаны на основе платины

Элемент получил название по месту открытия. Впервые синтезирован 9 ноября 1994 в Центре исследований тяжелых ионов (*Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI)*), Дармштадт, С. Хоффманном, В. Ниновым, Ф. П. Хессбергером, П. Армбрустером, Х. Фолгером, Г. Мюнценбергом, Х. Дж. Шоттом. Обнаруженный изотоп имел атомную массу 269.

Новый элемент был получен в процессе слияния атомов никеля и свинца. Реакция была достигнута благодаря ускорению атомов никеля до высокой энергии в акселераторе частиц (ионов) UNILAC в GSI. В течение большого количества дней многими миллиардами миллиардов атомов никеля обстреливалась мишень из свинца, чтобы произвести и идентифицировать единственный атом дармштадтия. Дармштадтий был четвертым элементом, обнаруженным в GSI. Между 1981 и 1984 там были получены и выделены элементы 107 (борий), 108 (хассий), 109 (мейтнерий). После открытия дармштадтия там же были синтезированы элементы 111 (рентгений) и 112 (Ununbium). До сих пор не удалось получить сколько-нибудь заметное количество дармштадтия, и, возможно, никогда не удастся (со времени его открытия было получено лишь несколько атомов). Это связано с тем, что элемент распадается, испуская альфа-частицы, с периодом полураспада приблизительно в 270 микросекунд. Впервые дармштадтий получили через реакцию слияния ядер свинца с ядрами никеля:



Другой изотоп дармштадтия был получен в результате реакции слияния атома свинца с более тяжелым изотопом никеля:



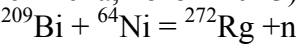
Международный Совет по теоретической и прикладной химии (IUPAC) в августе 2003 на своей 42-й Генеральной ассамблее в Оттаве официально ввел в Периодическую систему новый химический элемент под номером 110 и с названием дармштадтий. Рабочая группа IUPAC подтвердила открытие нового химического элемента еще в 2001. За последние два года происходили лишь проверки истинности его существования и необходимые уточнения строения нового атома.

Металл, по-видимому, находится в твердом состоянии при 298К (25°С). Цвет неизвестен, но, вероятно, металлический и серебристо-белый или серый. Радиоактивен.

2.9 Рентгений

Рентгений, *rentgenium*, **Rg**— искусственно синтезированный химический элемент I группы периодической системы, атомный номер 111, обозначение Rg. Наиболее долгоживущий изотоп имеет атомную массу 280 и период полураспада 3,6 секунд.

Элемент-111 был впервые синтезирован 8 декабря 1994 в немецком городе Дармштадте. Авторами первой публикации, которая вскоре появилась в немецком журнале «Zeitschrift fur Physik», были С. Хофманн, В. Нинов, Ф. П. Хессбергер, П. Армбрустер, Х. Фольгер, Г. Мюнцерберг, Х. Шётт, А. Г. Попеко, А. В. Еремин, А. Н. Андреев, С. Саро, Р. Яник и М. Лейн. Помимо немецких физиков в международную группу входили трое ученых из российского Объединенного института ядерных исследований, болгарин (В.Нинов), два словака и один представитель Финляндии. Первооткрыватели предложили назвать элемент рентгением в честь знаменитого немецкого физика, лауреата Нобелевской премии, открывшего знаменитые лучи, Вильгельма Конрада Рентгена (правильнее Рёнтгена, 1845—1923). Первый синтез был проведен по реакции:



и привел к образованию изотопа с периодом полураспада всего 1,5 мс (миллисекунды). Позднее открытие было подтверждено в других исследовательских центрах; по другим ядерным реакциям были получены изотопы ²⁷⁹Rg (период полураспада 170 мс) и ²⁸⁰Rg (3,6 с). Все изотопы рентгения распадаются с выделением α-частицы. Рентгений — переходный металл, аналог золота, структура его электронной оболочки передается формулой [Rn]5f¹⁴6d¹⁰7s¹

Рентгений (Rg)	
Атомный номер	111
Внешний вид	Металл. Цвет неизвестен, но, вероятно, металлический
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	272—280 а.е.м. (г/моль)
Электронная конфигурация	возможно [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ¹

Остальные недавно открытые элементы носят пока условные названия: унунбий (112), унунтрий (113), унунквадий (114), унунпентий (115), унунгексий (116), унунсептий (117) и унуноктий (118).

3. «ДОВОДОРОДНЫЕ» ЭЛЕМЕНТЫ

Ещё Д.И.Менделеев задумывался над вопросом возможно ли существование в природе элементов легче водорода? Учёных давно интересует вопрос, что произойдёт, если заменить протон на позитрон или гиперон, а электрон – на тяжёлый мезон?

Ответы на эти вопросы сейчас известны: ничего особенного - никаких новых («доводородных») элементов не возникнет, а получится атом водорода!

В попытке продолжить Периодическую таблицу в сторону лёгких элементов первым был получен атом позитрония, в котором две частицы, электрон и позитрон, вращаются относительно друг друга. Позитроний нестабилен - через 10^{-7} или 10^{-10} с (соответственно при антипараллельных и параллельных спинах частиц) происходит аннигиляция e^+e^- . Атомы позитрония вступают в химические реакции (присоединение по ненасыщенным водородным связям, замещение других атомов, окисление и др.) подобно атому водорода. Поэтому позитроний рассматривается как изотоп водорода (подобно протию, дейтерию и тритию).

Замечание. Сравнение позитрония с атомом водорода не совсем точно. Хотя позитроний в целом – система нейтральная (его заряд равен нулю), это не означает, что он не окружен электрическим полем. Поля не было бы, если бы оба заряда располагались в одном месте. В позитронии же заряды находятся на расстоянии примерно $0,2 \cdot 10^{-8}$ см, а потому поле, создаваемое позитроном, не уничтожается полностью полем, которое создается электроном. В результате позитроний может притянуть к себе еще один заряд – электрон или позитрон, и образовать связанную систему, состоящую из трех частиц. Систему, состоящую из двух электронов и одного позитрона, удалось создать в 1980 г. американцу Миллсу. Её назвали отрицательным ионом позитрония. Должен существовать и положительный ион позитрония, аналог иона молекулы водорода, содержащего два протона и один электрон. Но он пока не получен.

В качестве положительно заряженного ядра атома может использоваться не только протон или позитрон, но и любая другая положительно заряженная частица, например, мюон.

Мюон [сокр. мю-мезон] — физически неустойчивая элементарная частица с массой покоя, равной 207 электронных масс, зарядом, равным положительному или отрицательному электрическому заряду и спином 1/2; время жизни мюона равно $2,2 \cdot 10^{-6}$ с; относится к классу лептонов. Отрицательно заряженный мюон является античастицей по отношению к положительно заряженному мюону, и наоборот.

Положительный мюон способен захватывать на свою орбиту обычный электрон, образуя мюоний, аналог атома водорода.

Мюоний - нестабильная связанная система из положительно заряженного мюона (μ^+) и электрона (e^-), по структуре аналогичная атому водорода. Время жизни мюония около 10^{-6} с. Атомная водородная система, состоящая из положительного мюона в качестве центрального ядра и электрона, является модельным легким аналогом атомарного водорода.

Атом мюония (Mu) по основным параметрам (размер, ионизационный потенциал и т.п.) близок к атому H, отличаясь от последнего массой ($m_{\text{Mu}} \sim m_{\text{H}}/9$). Он вполне аналогичен водороду, например, в твердом теле μ^+ -мезоны занимают такие же положения равновесия, какие заняли бы замедляющиеся в нем протоны. С помощью теории кинетического изотопного эффекта можно оценить разницу в скоростях химических реакций водорода и мюония. Установлено, что при нормальных условиях изотопный эффект незначителен. Тем не менее есть одно обстоятельство, которое будучи малосущественным для реакций обычных атомов, даже таких легких, как водород, для реакций мюония может приобретать решающее значение - квантово-механический туннельный эффект. По сравнению с предсказаниями классической теории скорость химической реакции значительно возрастает. Для зависимости скорости химической реакции от температуры закон Аррениуса не имеет места: уже при комнатной температуре мы находимся в квантовой области.

Попытки заменить протон на положительно заряженный гиперон (в разы тяжелее протона) также всегда приводят к получению водородоподобного атома.

Второе направление модификации атома водорода – замена орбитального электрона на другую отрицательно заряженную элементарную частицу: мезоны или адроны. Действительно, известно, что μ^- -мезоны, поскольку последние способны замещать электроны в атомах и молекулах, образуя мезоатомы (иногда их называют мюонными атомами).

Мезоатом [см. мез(о)...] — атом, в котором один из электронов замещен отрицательно заряженным мюоном; в мезоатоме мюоны расположены в сотни раз ближе к ядру, чем электроны в обычном атоме. В более широком смысле, мезоатом – атомоподобная система, в которой силы электростатического притяжения связывают положительное ядро с одним (или несколькими) отрицательно заряженными мюонами (мюонный атом) или адронами (адронный атом). Мезоатом может содержать также электроны.

Адроны - элементарные частицы, участвующие в сильном взаимодействии (барионы и мезоны, включая все резонансы).

Барионы - /от греч. - тяжелый/, "тяжелые" элементарные частицы с полуцелым спином и массой, не меньшей массы протона, участвуют во всех известных фундаментальных взаимодействиях; к барионам относятся нуклоны, гипероны и многие из резонансов.

В простейшем мезоатоме – мюонном водороде μ^- вращается вокруг протона. По размерам такой атом в 207 раз меньше обычного атома водорода. Можно сделать еще один шаг и представить себе мезомолекулу – два ядра, соединенные между собой не электроном, как обычно, а мюоном. Например, ион молекулярного дейтерия *dde* представляет собой два дейтона и общий электрон. Дейтоны находятся в нем на расстоянии порядка двух боровских радиусов.

Свойства мезоатомов мы подробно рассмотрим в отдельной лекции, здесь только укажем, что система протон-мезон обладает всеми химическими свойствами водорода.

Можно ожидать, что любая комбинация состоящих из двух элементарных частиц (их уже более 300), одна из которых – положительно, а другая - отрицательно заряжена, будет представлять собой атом водорода. Поэтому, до тех пор, пока заряд частицы будет кратен заряду электрона, мы всегда будем получать элемент водород. (Что будет с химией в случае появления частиц с дробными зарядами неизвестно, поскольку ни одной такой элементарной частицы пока не обнаружено).

4. «ЭКЗОТИЧЕСКИЕ» ядра

Фундаментальная проблема ядерной физики - получение и изучение свойств ядер, находящихся в экстремальном состоянии - экзотических ядер. Это ядра, имеющие большой угловой момент («бешено» вращающиеся ядра), высокую энергию возбуждения («горячие» ядра), сильнодеформированные ядра (супер- и гипердеформация, ядра с необычной конфигурацией), ядра с аномально высоким числом нейтронов или протонов (нейтроноизбыточные и протоноизбыточные ядра), сверхтяжёлые ядра с числом протонов $Z > 110$. Изучение свойств ядерной материи в экстремальных состояниях дает информацию о свойствах микромира и позволяет моделировать различные процессы, происходящие во Вселенной.

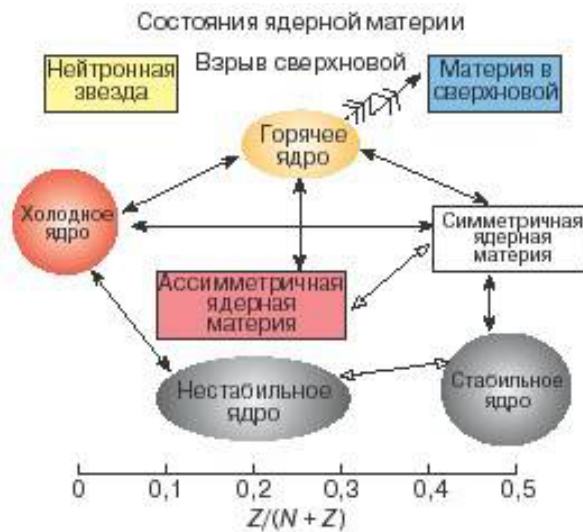


Рис. 10. Схематическое представление состояний ядерной материи в зависимости от соотношения числа протонов (Z) к общему числу нуклонов ($N + Z$) в ядре.

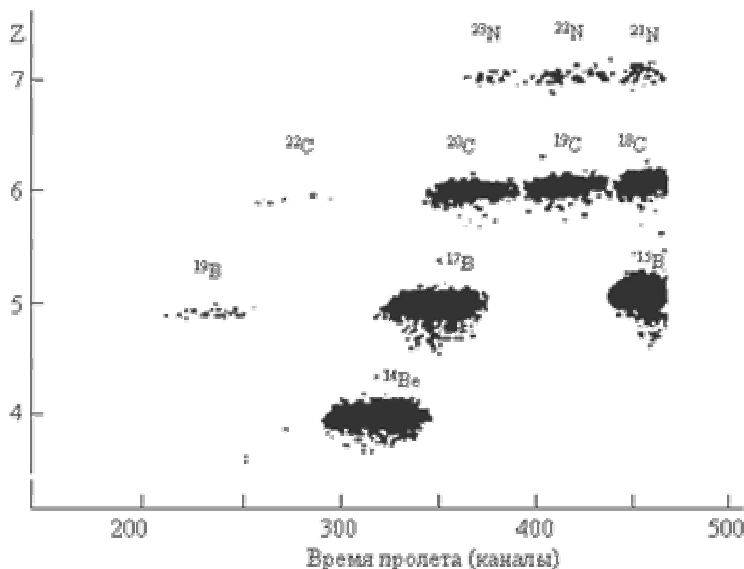
Таким образом, синтезируя и изучая экзотические состояния ядер, мы продвигаемся в понимании не только фундаментальных свойств самого ядра, но и окружающей нас Вселенной.

На **Рис. 10** схематично показаны состояния ядерной материи. Первое состояние - симметричная ядерная материя (1). Оно определяется свойствами стабильных ядер - их энергией (E), плотностью распределения нейтронов (N) и протонов (Z), массой (m) и др. Второе состояние - это чисто нейтронная материя, аналогом которой могут быть нейтронные звезды. Оно достигается увеличением нейтронного избытка в ядрах, которые искусственно синтезируются в лабораторных условиях на мощных ускорителях. И, наконец, материя, соответствующая состоянию вещества в сверхновых космических образованиях, характеризующаяся чрезвычайно высокой плотностью ($\sim 10^{12}$ г/см³) и температурой ($\sim 10^9$ градуса). Это состояние материи также моделируется искусственно в ядерных реакциях с ускоренными до высоких энергий ядрами (несколько гига-электронвольт на нуклон).

Для синтеза экзотических ядер используются ускорители тяжелых ионов с энергиями от десятков мегаэлектронвольт до сотен гигаэлектронвольт. Для того чтобы началась ядерная реакция, энергия ускоренного ядра должна превышать кулоновскую энергию отталкивания двух положительно заряженных ядер, которая обычно составляет несколько десятков МэВ. При энергиях выше кулоновского барьера возможны различные каналы реакции, вероятность которых зависит от энергии ядра-снаряда, от свойств самих взаимодействующих ядер, а также от расстояния, на котором сталкиваются два ядра. При лобовых столкновениях с энергиями ниже порога фрагментации двух ядер (~ 30 МэВ/нуклон), когда происходит полный развал, фрагментация ядер частицы и мишени, в основном протекают реакции полного слияния ядер мишени и бомбардирующего иона с образованием нового составного ядра, имеющего заряд и массу, близкую к сумме зарядов и масс двух взаимодействующих ядер. Это новое составное ядро имеет очень высокую температуру, так как вся кинетическая энергия бомбардирующей частицы переходит во внутреннюю энергию возбуждения нового ядра, и большой угловой момент, то есть большую скорость вращения. В таком состоянии это экзотическое ядро существует всего лишь 10^{-16} секунды и затем переходит в менее

экзотическое состояние, «остывшая» и уменьшая скорость вращения. Релаксация может происходить по-разному. Тепловая энергия кипящего ядра сбрасывается в основном из-за испарения нейтронов и заряженных частиц, а энергия вращения благодаря испусканию гамма-квантов. После этого ядро переходит в основное состояние, уменьшая массу на число испарившихся нейтронов, которое может достигать значительной величины (до 18-22 нейтронов).

Рис. 11. Времяпролетный спектр масс ядер

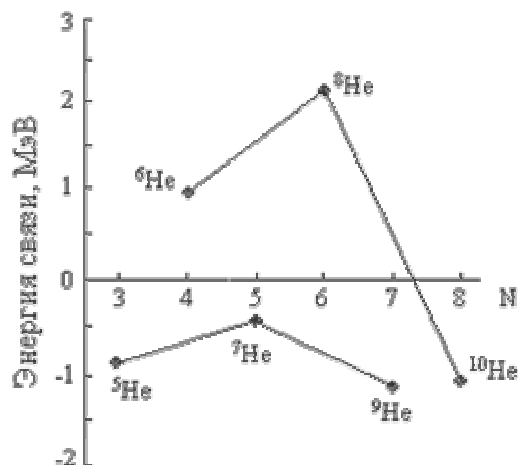


Масса конечного ядра может быть меньше начального составного ядра на 18-22 единицы. При

этом возникает новое нейтронодефицитное экзотическое ядро, расположенное на границе ядерной стабильности. Это один из способов получения экзотических ядер. Хотя горячее начальное составное ядро и живет 10^{-16} секунды, испаряющиеся из него нуклоны сообщают экспериментаторам информацию о состоянии этого ядра - его температуре (ядерный термометр), угловом моменте, плотности нуклонов в этом ядре. Следовательно, измеряя характеристики испущенных из составного ядра нуклонов, можно также делать выводы о свойствах ядерной материи в этом экзотическом ядре, имеющем высокую температуру.

Кроме реакций слияния, при большом радиусе взаимодействия двух ядер могут протекать и другие процессы, например реакции передачи нуклонов, развалы бомбардирующего ядра с захватом его части ядром мишени. С увеличением энергии бомбардирующего ядра при ее определенном пороговом значении (~ 30 МэВ/нуклон) ядра начинают фрагментировать, то есть раскалываться на множество более легких ядер в широком диапазоне масс, зарядов и температур.

Оказалось, что в реакциях фрагментации ядер в больших количествах могут образовываться как сильно **нейтроноизбыточные**, так и сильно **нейтронодефицитные** ядра. Избыток и дефицит нейтронов в конечных ядрах зависит от соотношения нейтронов и протонов в бомбардирующем ядре. Например, если



использовать пучок изотопа кальция-48 (самый нейтронообогащенный изотоп (20 протонов и 28 нейтронов), встречающийся в природе), то удаётся синтезировать более тридцати новых нейтроноизбыточных ядер, расположенных у самой границы ядерной стабильности – ^{18}B , ^{22}C , ^{23}N , ^{24}O , ^{29}F и др. Граница нейтронной стабильности $N=0$ в настоящее время относительно хорошо известна лишь для самых легких ядер. На **Рис. 11** показан полученный методом времени пролета спектр масс ядер с $Z=4-7$.

Рис. 12. Энергия связи одного и двух нейтронов в изотопах He («гелиевая аномалия»)

Граница нейтронной стабильности достигнута для изотопов с $Z=4$ с обнаружением ^{11}Be . На пучке ^{56}Fe был синтезирован самый тяжелый связанный изотоп с $Z=5$ - ^{19}B . В совместных экспериментах на пучках ^{40}Ar и ^{48}Ca с энергией ~ 50 МэВ/нуклон были обнаружены связанные нейтроноизбыточные ядра ^{22}C , ^{23}N , ^{29}F , $^{29,30,32}\text{Ne}$.

Особый интерес представляют легкие нейтроноизбыточные ядра, т.к. для них получено наибольшее отношение N/Z : для ^9He $N/Z=3.5$, для ^{34}Na - 2.1, а для ^{252}Cf - 1.6. Исследования легких нейтроноизбыточных ядер позволяют получить информацию о свойствах нейтронного вещества и малонуклонных экзотических систем.

Интригующая ситуация существует со свойствами сверхтяжелых изотопов водорода и гелия. Сначала была обнаружена так называемая «гелиевая аномалия», когда стабильность ядер с увеличением числа нейтронов при приближении к линии стабильности не уменьшалась, а даже увеличивалась. Изотоп ^8He оказался более связанной системой по отношению к эмиссии одного и двух нейтронов, чем ^6He , т.е. ядро ^8He оказалось более стабильным, чем ядро ^6He . Такую же зависимость обнаружили и для несвязанных изотопов гелия: ^5He , ^7He , ^9He , ^{10}He (например, энергия отделения нейтрона у ^7He больше, чем у ^5He , **Рис. 12**). В системе ^{10}He (два протона и восемь нейтронов) был обнаружен резонанс, который свидетельствовал, что это ядро не связано всего лишь на 1 МэВ. Впоследствии такая же аномалия наблюдалась и для тяжелых несвязанных изотопов водорода (^6H оказался более стабильным, чем ^4H), проявляющихся также в виде резонансных состояний. Эти закономерности в поведении энергии связи тяжелых изотопов позволили более оптимистически взглянуть на проблему существования острова стабильных легких элементов.

Замечание. В 2003 появились публикации о синтезе сверхтяжелого изотопа водорода ^7H в реакции $^8\text{He}(p,^2\text{He})$. В отличие от сложившихся представлений, два нейтрона из четырех, входящих в состав нейтронного гало ^8He , образуют с альфа-частичным остовом ядро ^6He в возбужденном состоянии.

Существенную роль в области легких нейтроноизбыточных ядер играют силы n - n спаривания. Как правило все легкие ядра, по которым проходит граница нейтронной стабильности (за исключением $Z=1$) имеют четное число нейтронов. Так например, изотоп ^{14}Be имеет связанное состояние, в то время как ^{13}Be не имеет. Аналогичная ситуация с ^{22}C и ^{21}C . Нестабильными по отношению к испусканию нейтронов являются изотопы ^{16}B и ^{18}B , в то время как ^{17}B и ^{19}B стабильны.

Исследование свойств ядер, сильнообогащенных нейтронами, позволило обнаружить еще одно интересное явление - существование так называемых «нейтронных гало». Это явление появляется у ядер, находящихся у границы стабильности, таких, как ^8He , ^{11}Li , ^{14}Be , ^{17}B . В этих ядрах было экспериментально обнаружено высокое значение нуклонного радиуса. Оказалось, что у ^{11}Li два слабосвязанных нейтрона находятся на большом удалении от основного остова, представляющего из себя ядро ^9Li . Радиусы этих ядер в несколько раз превышают радиусы соседних ядер. Радиусы ядер обычно выражают в фемтометрах (Фм) (1

Фм равен 10^{-13} см). Так вот, у ядра ^{11}Li радиус оказался равным 12 Фм, тогда как для ^9Li он равен 2.5 Фм. Необычная структура этих ядер проявляется в увеличении вероятности протекания ядерных реакций с такими ядрами, поскольку она пропорциональна радиусу взаимодействующих ядер.

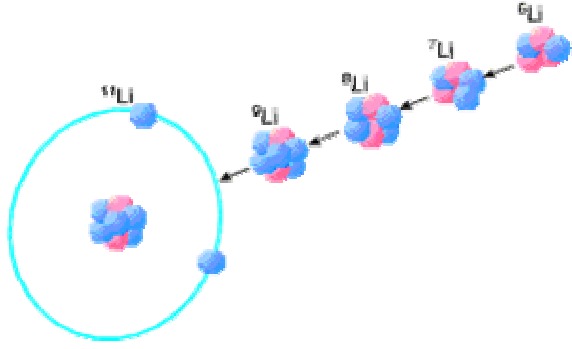


Рис. 13. Схематическое изображение эволюции ядра лития по мере увеличения числа нейтронов

Снова обратимся к легким нейтроноизбыточным ядрам. В стабильных ядрах все нейтроны сильно связаны с ядром, но посмотрим, что происходит по мере увеличения числа нейтронов.

На **Рис. 13** показана в качестве примера эволюция ядра лития. Вначале прибавления нейтронов к стабильному ^6Li вплоть до ^9Li нейтроны "компактно" укладываются к имеющимся нуклонам. Но на ^9Li заканчивается формирование оболочки, и в ^{11}Li два нейтрона оказываются намного дальше компактного кора ^9Li , образуя диффузное облако или гало почти чисто нейтронного вещества. Поэтому изучение свойств таких ядер (^8He , ^{14}Be) во вторичных реакциях (взаимодействие такого ядра с обычными ядрами) может существенно расширить наши знания о ядерной материи.

Если обратиться к другому склону долины стабильности, к протоноизбыточным ядрам, то здесь исследователей ждут эффекты, связанные с ролью кулоновской энергии в формировании ядерной материи. Для этих ядер ожидаются новые типы распада, такие, как задержанная эмиссия бета-частиц, протонная радиоактивность и эмиссия кластеров. Мы рассмотрим их в следующей лекции.

В настоящее время исследуется проблема – как проявляются обнаруженные для ядер долины стабильности магические числа в экзотических ядрах. В области ядер $N = 20$ неожиданной оказалась нестабильность дважды магического ядра ^{28}O ($Z = 8$, $N = 20$). Исследование распадных характеристик ядер вблизи ^{44}S дали первую информацию о существовании деформированных ядер с $N = 28$. Были получены ядра ^{45}Fe , ^{49}Ni с экстремальным отношением N/Z . Получено самое тяжелое дважды магическое самосопряженное ядро ^{100}Sn ($Z = N = 50$).

Эти новые неожиданные явления, обнаруженные для экзотических ядер, приводят к новому взгляду на атомные ядра, и позволяют глубже понять ядерную динамику. Это делает экзотические ядра предметом приоритетных исследований.

5. На пути к нейтронной материи

При рассмотрении Периодической таблицы особо интересен вопрос, где будут располагаться элементы, не имеющие в своём составе протонов. Каковы вообще химические свойства нейтронной материи, т.е. элементам с $Z=0$, не имеющим на своих орбитах электронов. Поэтому химики с напряжённым вниманием следят за успехами физиков, приближающихся к синтезу в земных условиях нейтронной материи.

Исследование нейтроноизбыточных ядер позволяют продвигаться к островкам стабильности, которые предположительно существуют в «море» нестабильности. Первый такой островок может существовать для чисто нейтронных ядер с числом нейтронов около 20. Однако в настоящее время экспериментально синтезировать такие нейтронные ядра невозможно. Пока удалось синтезировать динейтрон ($2n$), тринейтрон ($3n$), тетранейтрон ($4n$). Они оказались нестабильными, однако динейтрон оказался «почти стабилен». Химия тетранейтрона пока не изучена, но это – дело времени (не ясно только, если у него эта химия вообще!).

Лекция 16. ЭФФЕКТ ОТДАЧИ

1. Энергия отдачи.

В результате испускания частицы или кванта ядро получает энергию отдачи, величина которой может быть рассчитана, исходя из закона равенства импульсов испускаемой частицы или фотона p и атома отдачи P : $p=P$. Импульс атома отдачи равен: $P=MV$, где M -масса атома отдачи; V -его скорость. Кинетическая энергия атома отдачи E равна:

$$E=MV^2/2=M^2V^2/2M=P^2/2M=p^2/2M$$

Рассмотрим четыре случая: испускание "тяжелых" частиц (α -частиц, протонов, нейтронов; возникновение продуктов деления и т.п.), квантов, электронов и β -распад.

Испускание "тяжелых" частиц. Импульс частицы равен $p_\alpha=mv$, где m и v - масса и скорость частицы. Кинетическая энергия атома отдачи: $E_\alpha=m^2v^2/2M$. Т.к. кинетическая энергия испускаемой частицы $\epsilon=mv^2/2$, то $E_\alpha=m\epsilon/M$. Подставляя ϵ в Мэв, а M и m в атомных единицах массы, получим значение энергии отдачи в Мэв.

Пример. При радиоактивном распаде радон-222 испускает α -частицу с энергией 5.482 Мэв. Образующийся при этом атом отдачи ^{218}Po будет иметь энергию отдачи $E_\alpha=4*5.482/218=0.1$ Мэв.

Так как энергия α -частиц при радиоактивном распаде и энергия частиц, испускаемых промежуточным ядром при ядерных реакциях, имеют значения порядка нескольких Мэв, то энергии отдачи имеют величины порядка сотен Кэв.

Испускание квантов. Импульс кванта (фотона) определяется из уравнения $p_\gamma=\epsilon_\gamma/c$, где ϵ_γ -энергия фотона; c -скорость света. Кинетическая энергия атома отдачи после испускания фотона: $E_\gamma=\epsilon_\gamma^2/2Mc^2$. Если энергия выражена в Мэв, а масса атома отдачи - в атомных единицах массы, то $E_\gamma=536*10^{-6}\epsilon_\gamma^2/M$.

Пример: При облучении иода нейтронами происходит реакция $^{127}\text{I}(n,\gamma)^{128}\text{I}$. Энергия γ -квантов равна 7 Мэв. Энергия отдачи равна $E_\gamma=536*10^{-6}*7^2/128=205*10^{-6}$ Мэв=205 эв.

Испускание моноэнергетических электронов. Моноэнергетические электроны испускают при изомерном переходе возбужденных и метастабильных ядер, путем внутренней конверсии. Импульс электрона p_e определяется из уравнения

$$p_e = \left(\frac{\epsilon^2 + 2\epsilon_e m_0 c^2}{c^2} \right)^{1/2}, \text{ где } \epsilon_e\text{-энергия электрона, } m_0\text{-масса покоя электрона. Кинетическая энергия атома отдачи}$$

$$E_e = \frac{\epsilon^2 + 2\epsilon_e m_0 c^2}{2Mc^2}$$

Введя значение скорости света, массы электрона и перейдя от значений массы в граммах к атомным единицам массы, получим выражение для энергии отдачи в Мэв

$$E_e = \frac{(536\epsilon_e^2 + 541\epsilon_e)10^{-6}}{M}$$

Пример: При радиоактивном распаде ^{69m}Zn происходит испускание квантов с энергией 0.436 Мэв и электронов конверсии 0.426 Мэв. Энергия отдачи равна $E_\gamma=536*10^{-6}*(0.436)^2/69$ Мэв= 1.5 эв; $E_e=(536*10^{-6}*(0.426)^2+541*10^{-6}*0.426)/69$ Мэв=6.5 эв

Энергия электронов конверсии обычно составляет десятки и сотни кэв, а энергия отдачи - от сотых долей до нескольких эв.

β -Распад. При β -распаде одновременно с электроном испускается нейтрино. Поскольку спектр бета частиц – непрерывный, то и спектр атомов отдачи имеет непрерывный характер. Обычно в расчетах определяют максимальную и наиболее вероятную энергии атомов отдачи. Суммарный импульс p_β определяется как

$$p_\beta^2 = p_e^2 + p_\nu^2 + 2p_e p_\nu \cos\theta,$$

где p_e и p_ν - импульсы β -частицы и нейтрино, а θ -угол между ними. С учетом $p_\nu=\epsilon_\nu/c$, где ϵ_ν -энергия нейтрино, кинетическая энергия атома отдачи после β -распада

$$E_\beta = \frac{\epsilon^2 + 2\epsilon_e m_0 c^2 + \epsilon_\nu^2 + 2\epsilon_e \sqrt{\epsilon^2 + 2\epsilon_e m_0 c^2} \cos\theta}{2Mc^2}$$

При атомных единицах массы и энергии в Мэв

$$E_{\beta} = 536 \cdot 10^{-6} (\varepsilon_e^2 + 1.02 \varepsilon_e + \varepsilon_v^2 + 2 \varepsilon_v (\varepsilon_e + 1.02 \varepsilon_e)^{1/2} \cos \theta) / M$$

Энергия отдачи E_{β} меняется в зависимости от угла θ так, что крайние значения отличаются знаком суммы в выражении

$$E_{\beta} = 536 \cdot 10^{-6} ((\varepsilon_e + 1.02 \varepsilon_e)^{1/2} \pm \varepsilon_v)^2$$

Пример: При β -распаде RaE' получается ^{210}Po , максимальная энергия β -частиц равна 1.17 Мэв. Отсюда максимальное значение энергии отдачи равно $E_{\beta} = 536 \cdot 10^{-6} (1.17^2 + 1.02 \cdot 1.17) / 210$ Мэв = 6.5 эв.

Максимальная энергия электронов при β -распаде имеет величины от десятых до нескольких Мэв. Энергия отдачи меняется от сотых до нескольких десятков эв.

Энергия отдачи может быть также рассчитана, исходя из энергетических характеристик ядерной реакции. Для "тяжелых" частиц она равна: $E = (E_H + Q)m/M + E_H m_H/M$, где E_H и m_H - энергия и масса налетающей частицы; Q - энергия ядерной реакции; M - масса атома отдачи, образующегося в результате реакции; m - масса вылетевшей частицы.

В случае γ, n -реакции $E = (\varepsilon_{\gamma} + Q) \frac{m}{m + M} = E_n \frac{m}{M}$ где ε_{γ} - энергия γ -кванта; E_n - энергия нейтрона.

2. Образование атомов отдачи.

Если радиоактивный атом, получающийся в результате ядерного превращения, образуется в молекуле, то его энергия отдачи передается остатку молекулы и идет на ее поступательное движение и возбуждение: $E = E_B + E_K$, где E - энергия отдачи; E_B - энергия возбуждения молекулы; E_K - энергия поступательного движения молекулы. Энергия возбуждения молекулы тратится на разрыв химической связи:

$$E_B = E - \frac{(M + M_R)v_1^2}{2}, \text{ где } M - \text{масса атома отдачи; } M_R - \text{масса остатка; } v_1 - \text{скорость движения молекулы. По закону}$$

сохранения импульсов условием отсутствия разрыва связи будет равенство импульса атома отдачи и молекулы: $MV = (M + M_R)v_1$, где V - скорость атома отдачи. Тогда

$$E_B = E - \frac{M + M_R}{2} \left(\frac{MV}{M + M_R} \right)^2 = E \frac{M_R}{M + M_R}$$

Если $M_R \gg M$, то $E_B = E$ и вся энергия отдачи может идти на разрыв химической связи. При $M_R = M$ лишь половина энергии отдачи может затрачиваться на разрыв химической связи, а если $M_R \ll M$, то E_B близко к нулю и энергия отдачи переходит в энергию поступательного движения всей молекулы. Химическая связь сохраняется. Так как энергия связи атомов в молекулах составляет величины порядка 2-5 эв, то в обычно после ядерных превращений возникшие атомы разрывают химические связи и с большой скоростью движутся в среде.

3. Заряд атомов отдачи

Энергия E_{β} , которую передает любому электрону атома ядро в момент отдачи, определяется из уравнения $E = m_{\beta} E/M$, где m_{β} - масса электрона; M - масса атома отдачи; E - энергия отдачи. Если величина E_{β} больше потенциала ионизации атома, то последний ионизируется. Число электронов, которое потеряет атом, определяется из соотношения величин потенциалов ионизации (первого, второго и т.д.) и энергии E_{β} . Только при ядерных реакциях, сопровождающихся выбрасыванием частицы, из атомов отдачи могут получаться положительно заряженные ионы. Если величина E_{β} меньше потенциала ионизации, то эта энергия затрачивается на электронное возбуждение атома. Если среда содержит атомы с отрицательным сродством к электрону, атомы отдачи при движении в такой среде могут образовывать отрицательно заряженные ионы. Заряженные "горячие" атомы могут образовываться также и в результате процесса Оже после β -распада или изомерного перехода, сопровождающегося конверсией электронов.

4. Пробег атомов отдачи.

Ограничимся здесь рассмотрением только процесса α -распада. Пробег атома отдачи в некотором материале, после α -распада материнского изотопа можно рассчитать, исходя из пробега α -частиц в том же материале. Пробег α -частиц в веществе оценивается по их пробегу в воздухе

$$R_{\alpha} = 0.0003 \frac{R_{0,\alpha}}{\rho} \sqrt{\bar{A}},$$

где $R_{0,\alpha}$ - средний пробег α -частиц в воздухе, \bar{A} -средний атомный вес вещества, ρ -плотность вещества. (Для цепочки $^{228}\text{Th} \rightarrow ^{216}\text{Po}$: средняя энергия α -частиц $\bar{E}_{\alpha} = 6.02$ МэВ, $R_{0,\alpha} = 4.6$ см, $E_{\text{отд}} = 0.13$ МэВ.)

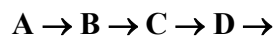
Пробег атомов отдачи в веществе

$$\bar{R} = 95 * 10^{-8} \frac{1}{\rho} \left(\frac{\bar{A}}{B} \right),$$

где $\left(\frac{\bar{A}}{B} \right)$ -приведенный атомный вес, B - тормозная способность. В воздухе $R_{0,\text{отд}} = 1.04 * 10^{-2}$ см. В полиэтилене ($\rho = 0.93$ г/см³, $\bar{A} = 4.66$ см) $R_{\alpha} = 0.003$ см, $R_{\text{отд}} = 6 * 10^{-6}$ см. В ThO_2 ($M = 264$, $\rho = 10.03$ г/см³, $R_{\alpha} = 0.0001$ см, приведенный атомный вес $\left(\frac{\bar{A}}{B} \right) = 27$, $R_{\text{отд}} = 2.7 * 10^{-6}$ см.

5. Концентрационные профили

Эффект отдачи способен кардинальным образом изменить характер распределения дочернего нуклида. В качестве примера рассмотрим «точечное» скопление материнского нуклида и проанализируем функцию распределения образующихся при его распаде дочерних элементов. Пусть в некоторой точке неограниченного пространства расположено точечное скопление радионуклида A , являющего родоначальником некоторого радиоактивного семейства генетически связанных радионуклидов. Начнем с цепочки радиоактивных превращений:



т.е. рассмотрим тройную отдачу. Будем полагать, что все радионуклиды претерпевают альфа-распад, причем энергии (и, следовательно, пробеги) всех атомов отдачи одинаковы.

Нас будет интересовать вопрос, как удаленность члена ряда от родоначальника семейства влияет на характер его распределения в пространстве после завершения всех процессов распада. Анализ проведем методом Монте-Карло. Если материнский изотоп A сконцентрирован в одной точке (Рис.1а), то автораддиограмма его первого дочернего продукта B будет иметь вид «бесконечно тонкого» кольца (Рис.1б). (Поскольку пробег атомов отдачи в реальной среде имеет некоторый разброс по величине, то в реальности очертания «экспериментального» кольца будут в той или иной степени размыты). Ситуация аналогична распределению гелия при α -распаде из точечного источника (характерные кольца окраски неоднократно наблюдались в природных слюдах). Распределение элемента C уже имеет вид круга (Рис.1в), радиус которого равен сумме двух пробегов. Концентрация дочернего нуклида падает при движении от центра к периферии, однако по краям круга появляется хорошо видимое кольцо. Для следующего дочернего нуклида D , пятно продолжает расширяться, также видно кольцо с повышенным содержанием нуклида, но оно расположено не на периферии пятна, а сравнительно недалеко от его центра.

Соответствующие «автораддиограммам» рис.1 кривые сканирования АРГ через центр скопления, т.е. кривые распределения концентрации нуклида по поверхности образца, приведены на Рис.2. Изотоп A распределен в виде узкого прямоугольного импульса, изотоп B – в виде двух прямоугольных импульсов, расположенных от центра источника на расстоянии, равном пробегу атомов отдачи. Распределение изотопа C тримодально, т.е. имеет вид большого симметричного пика с максимумом в центре скопления и двумя побочными пиками с крутыми внешними фронтами. Побочный пик удален от центра скопления на расстояние несколько меньшее, чем сумма двух пробегов отдачи. Распределение изотопа D бимодально: имеются два пика. Расположенные на расстоянии одного пробега от центра, минимум – в центре скопления. На периферии концентрация монотонно уменьшается при движении от центра, но на краях скопления концентрация обрывается довольно круто.

Перейдем теперь к рассмотрению процесса выхода атомов отдачи из источника различной геометрической формы. Начнем с источника в виде круглого диска. Автораддиограммы приведены на Рис 3, а концентрационные профили – на Рис 4. Видно, что при малых размерах источника, дочерний нуклид располагается в виде кольца с радиусом равным длине пробега атома отдачи в материале среды. По мере роста радиуса включения кольцо ширины увеличивается, а средняя концентрация в нем атомов отдачи падает. Как только радиус круглого источника начинает превосходить длину пробега, АРГ распределения дочернего

нуклида имеет вид круга с одинаковой концентрацией элемента в центральной области и с монотонно падающей концентрацией при движении от центральной области к периферии (Рис. 5 и 6). Прилегающий к источнику слой материала, равный длине пробега отдачи, обогащается дочерним элементом (чем дальше элемент отстоит от родоначальника ряда, тем дальше атомы отдачи удаляются от границ источника. При этом концентрационный профиль изотопа А имеет вид прямоугольного импульса, профиль нуклида В имеет «бутылочный» вид с плоским верхом, профиль нуклида С – пик с острым верхом, а профиль нуклида D – пик с покатой вершиной.

На Рис. 7 представлен концентрационный профиль, возникающий при выделении атомов отдачи из тонкого плоского источника. Видно, что формы профилей для различных потомков материнского нуклида существенно различаются. Авторадиограммы, возникающие при выделении атомов отдачи, различных членов ряда, принадлежащих одному семейству генетически связанных нуклидов, из квадратных источников разных размеров ($r=20$ и $r=60$) приведены на Рис.8 и 9 соответственно. Видно, что эффект отдачи существенно обедняет выступающие части (в данном случае углы) источника. Рис.10 ($r=20$) и 11 ($r=60$) иллюстрируют влияние размеров квадратного источника на вид концентрационных профилей дочерних атомов отдачи.

Другой класс задач возникает при рассмотрении попадания атомов отдачи из окружающей среды в некоторые компоненты среды, не содержащие в начальный момент времени ни материнских, ни дочерних элементов. Наиболее известным примером в этой области является эманирование за счет эффекта отдачи в поры различной конфигурации и геометрии (так называемое «отрицательное» эманирование, в противовес «положительному эманированию (выделению за счет эффекта отдачи) из меченых радионуклидами фазовых включений в материале). Некоторые примеры распределения атомов отдачи (тройная отдача) в порах в виде сферы и куба приведены на Рис. 12 – 15 (для простоты полагали, что пробеги атомов отдачи в материале и в поре одинаковы): Рис.12 – концентрационные профили при отдаче в круглую пору ($r=50$), Рис. 13 – концентрационные профили при отдаче в квадратную пору ($r=80$), Рис.14 - авторадиограммы при отдаче в квадратную пору, ($r=80$), Рис.15 – концентрационные профили при отдаче в плоскую щель, шириной $L=40$.

Результаты проведенных расчетов наглядно демонстрируют, что эффект отдачи существенным образом влияет на сдвиг радиоактивного равновесия. Например, если в зоне скопления материнского нуклида имеет место вековое равновесие, то при движении от центра к периферии, сначала следует зона обеднения дочерним нуклидом (нормальный сдвиг радиоактивного равновесия), а затем – зона, обогащенная дочерним радионуклидом (аномальный сдвиг радиоактивного равновесия). На окраине распределения вообще находится один конечный дочерний элемент, без какой-либо примеси какого либо из предыдущих элементов цепочки последовательных радиоактивных превращений, сопровождающихся α -распадом!

Подобное изменение характера распределения дочернего нуклида относительно материнского приводит к существенным физическим и химическим последствиям. Например, если конечный продукт – короткоживущий делящийся радионуклид с малой критической массой, то возникновение или диссипация его скопления будет усиливать и уменьшать интенсивность цепной ядерной реакции в окружающей среде. Локальная концентрация дефектов в твердом теле, также определяется локальной плотностью атомов отдачи. Точность и информативность методов датировки событий по сдвигу радиоактивного равновесия также связана с функцией распределения материнских и дочерних нуклидов относительно друг друга. Отсутствие учета подобных эффектов способно привести к совершенно неверной датировке событий и неправильному определению возраста вмещающих пород.

Методы расчета потоков атомов отдачи, покидающих включение, количества атомов отдачи различных членов ряда, покинувших включение к заданному моменту времени, коэффициентов перераспределения атомов отдачи между компонентами гетерогенной среды мы рассмотрим в лекции «Эманионный метод».

6. Кинетическая энергия осколков деления.

До сих пор мы в основном рассматривали судьбу атомов отдачи, образующихся при α -распаде. С точки зрения проведения радиационно-химических процессов непосредственно в ядерном реакторе, важным вопросом является использование кинетической энергии осколков деления для проведения энергоемких эндотермических процессов. Известно, что в ядерном реакторе 82% всей энергии деления выделяется в виде кинетической энергии атомов отдачи (атомами отдачи здесь являются продукты деления урана или другого тяжелого нуклида). Энергия осколков деления значительно выше, чем у атомов отдачи при альфа-распаде, массы – меньше, поэтому пробеги осколков в веществе существенно выше, чем у атомов отдачи после традиционных видов радиоактивного распада. Осколки имеют широкие энергетический, массовый и зарядовый спектры. Обладая высокими зарядом и энергией, осколки теряют энергию очень быстро в начале своего трека и создают плотную ионизационную колонку на своем пути. Подобные эффекты обеспечивают перспективность использования атомов отдачи – продуктов деления – в хемоядерном синтезе.

Обычно в делении на медленных нейтронах образуются два осколка с массовыми числами A_L и A_H , связанными между собой соотношением $A_L + A_H + \nu = A_T$, где A_L – масса легкого осколка, A_H – масса тяжелого осколка, ν – среднее число испущенных мгновенных нейтронов, A_T – масса делящегося промежуточного ядра (делящийся изотоп + нейтрон).

Вероятность деления на два равных по массе осколка очень мала, обычно отношение A_L/A_H лежит в пределах 1,4-1,5. Массовый спектр осколков деления представляет собой двугорбую кривую, приблизительно симметричную вертикальной линии $A_T/2$ (Рис.). Вероятность деления ядра на три части, где третьей частицей является α -частица большой энергией, составляет примерно 1/300; вероятность деления на три осколка сравнимой массы составляет около 1/800 и, следовательно, практического значения не имеет.

Из законов сохранения массы и импульса $A_L + A_H + \nu = A_T$ и $A_L v_L = A_H v_H$ следует, что энергии двух осколков, образовавшихся в одном акте деления, связаны соотношением $E_L/E_H = A_H/A_L$. Кинетическая энергия осколков обусловлена кулоновским отталкиванием их зарядов в момент деления. Основные характеристики продуктов деления, образующихся при делении ^{233}U , ^{235}U и ^{239}Pu на тепловых нейтронах, приведены в Табл.1. Энергетические (или скоростные) спектры осколков деления (Рис.) также представляют собой двугорбую кривую, но в отличие от массового спектра правый пик соответствует легким осколкам деления, а левый – низкоэнергетическим тяжелым, однако прямого соответствия всех точек энергетического спектра точкам массового установить нельзя из-за большой дисперсии полной кинетической энергии осколков. Зависимости средней кинетической энергии от массы осколка приведены на Рис. . Особенности этой зависимости – в отсутствии роста энергии легкого осколка с уменьшением массы и наличии «седла» на кривой в области массовых чисел 110 – 130 (при $A_H/A_L \approx 1$). Глубина седла оценивается в 25-35 МэВ.

Другой важнейшей характеристикой является наиболее вероятный ядерный заряд, причем имеется в виду заряд осколка, непосредственно образовавшегося в делении до его первого β -распада. Каждой массе осколка соответствует значение наиболее вероятного заряда Z_p . Максимумы распределения $Z_p(A)$ соответствуют значениям $Z_p=40$ для легкой и 56 для тяжелой групп осколков с ширинами распределений 14,5 и 17% соответственно. На Рис. представлена зависимость Z_p от массового числа A к моменту после испускания мгновенных нейтронов.

Процессы прохождения через вещество быстрых тяжелых многозарядных ионов, какими являются осколки деления, сложны и трудны для исследования. В отличие от α -частиц, протонов и электронов осколок обладает очень высоким ионным зарядом (16 – 22 е). Заряд его изменяется по мере торможения, причем осколок становится нейтральным тогда, когда его кинетическая энергия еще довольно высока. На своем пути осколок может создать в среде много ядер отдачи. Энергию, выносимую осколками из источника, можно оценить по формуле:

$$E_\ell = E_0 \left(1 - \frac{\ell}{R_0} \right)^n, \quad 0 \leq \ell \leq R_0$$

где E_0 – средняя начальная кинетическая энергия осколка, E_ℓ – энергия его после прохождения расстояния ℓ вдоль своего пробега длиной R_0 . Параметр n может изменяться от 1,5 до 2.

Согласно приближению Н.Бора: $\frac{v_\ell}{v_0} = \frac{R_0 - \ell}{R_0}$, где v_ℓ – скорость осколка после прохождения расстояния ℓ вдоль трека, $R^* = (R_0 - \ell)$ – оставшееся расстояние до конца трека (остаточный пробег).

Энергия осколка после прохождения расстояния ℓ :

$$E_\ell = E_0 \left(1 - \frac{\ell}{R_0} \right)^2,$$

Расстояние, которое осколок пройдет в той же среде, прежде чем окончательно затормозится, т.е. остаточный пробег:

$$R^* = R_0 \sqrt{\frac{E_\ell}{E_0}}$$

С помощью двух последних соотношений получим выражение для определения энергии осколка, пересекающего несколько различных по составу и примыкающих друг к другу сред. Пусть пробеги в них начальной энергии E_0 будут соответственно равны R_1 , R_2 , R_3 и т.д., а длина пути в каждой среде – l_1 , l_2 , l_3 и т.д. Если осколок, родившийся в первой среде, проходит в ней путь l_1 , то во вторую он попадет с энергией

$E_{1,2} = E_0 \left(1 - \frac{\ell_1}{R_1}\right)^2$. Пробег его во второй среде будет уже не R_2 , а $R_2^* = R_2 \sqrt{\frac{E_{1,2}}{E_0}}$. Энергия его на следующей

границе (2-й и 3-й сред) будет $E_{2,3} = E_{1,2} \left(1 - \frac{\ell_2}{R_2^*}\right)^2$. Выражая величины $E_{1,2}$ и R_2^* через начальные параметры E_0

и R_2 и введя обозначения $P_i = \ell_i/R_i$, где i - номер среды, получим

$$E_{2,3} = E_0 (1 - P_1)^2 \left(1 - \frac{P_2}{1 - P_1}\right)^2 = E_0 (1 - P_1 - P_2)^2$$

Аналогично

$$E_{3,4} = E_{2,3} \left(1 - \frac{\ell_3}{R_3^*}\right)^2 = E_0 (1 - P_1)^2 \left(1 - \frac{P_2}{1 - P_1}\right)^2 \left(1 - \frac{P_3}{(1 - P_1) \left(1 - \frac{P_2}{1 - P_1}\right)}\right)^2 =$$

$$= E_0 (1 - P_1 - P_2 - P_3)^2$$

и т.д.

В результате получаем энергию осколка после прохождения k различных сред (или на входе в $k+1$ среду) в функции расстояний, пройденных в каждой среде (ℓ_i) и тормозящих свойств этих сред, выраженных через пробеги в этих средах (для энергии E_0)

$$E_{k,k+1} = E_0 \left(1 - \sum_{i=1}^k \frac{\ell_i}{R_i}\right)^2, \quad 0 \leq \sum_{i=1}^k \frac{\ell_i}{R_i} \leq 1$$

Если осколок проходит через ряд плоскопараллельных слоев, пересекая их под углом θ к поверхности, то путь его в каждой среде будет связан с толщиной слоя d_i соотношением $\ell_i = \frac{d_i}{\cos \theta}$. Полагая, что путь осколка прямолинеен, получим

$$E_{k,k+1} = E_0 \left(1 - \frac{1}{\cos \theta} \sum p_i\right)^2, \quad \text{где } p = d_i/R_i - \text{“приведенные” толщины слоев.}$$

Величину пробега осколка деления в некоторой среде можно оценить по пробегу α -частицы в той же среде. Если в данной среде известен пробег α -частицы со скоростью, равной скорости осколка v , то пробег осколка:

$$R = 7,5 R_\alpha A Z^{-2/3} \left(\frac{v_0}{v}\right)^2,$$

где A и Z – массовое число и заряд осколка, v – скорость осколка, $v_0 = c/137$, c – скорость света.

Пробег α -частиц в воздухе при обычных условиях $R_\alpha(\text{см}) = 0,56$ (Мэв) для $0 < E < 4$ Мэв и $R_\alpha(\text{см}) = 1,24$ (Мэв) – 2,62 для $4 < E < 8$ Мэв. В других веществах пробег α -частиц дается выражением $R_\alpha(\text{мг/см}^2) = 0,56 A_s^{1/3} R_{\text{возд}}(\text{см})$, где A_s – массовое число тормозящей среды.

Если известен пробег осколка или α -частицы R_0 в среде с плотностью ρ_0 и средним атомным весом A_0 , то пробег в среде с плотностью ρ и атомным весом A оценивается по формуле $R = R_0 \frac{\rho_0}{\rho} \sqrt{\frac{A}{A_0}}$ или $R = R_0 \frac{\rho_0}{\rho} \frac{B_0}{B} \frac{M}{M_0}$,

где $B = \text{const} Z^{1/2}$ – атомная тормозная способность ($\text{см}^2/\text{атом}$) среды с молекулярным весом M , Z – число электронов на атом тормозящей среды. Для смеси элементов X и Y $B = k(m Z_X^{1/2} + n Z_Y^{1/2})$, где m и n – число атомов элементов X и Y соответственно.

Отметим, что по величине пробеги α -частиц средней энергии (4 Мэв) и осколков деления близки друг другу (2-3 см в воздухе, 15 микрон в алюминии).

Пробег осколков в веществе можно оценить по формуле:

$$R(\text{мг/см}^2) = (0,0391 + 0,0202 A_s / Z_s^{1/2}) E_0^{2/3},$$

где A_s и Z_s массовое число и атомный номер атома тормозящей среды.

Более точные оценки пробега дает формула, учитывающая массовое число осколка, A , и наиболее вероятный заряд его ядра, Z_p :

$$R(\text{мг} / \text{см}^2) = \left(0,0968 + 0,0497 \frac{A_s}{Z_s^{1/2}} \right) \frac{E_0^{1/2} A^{1/2}}{Z_p^{1/2}}$$

или

$$R(\text{мг} / \text{см}^2) = \left(0,0968 + 0,0497 \frac{A_s}{Z_s^{1/2}} \right) * \frac{1}{\rho_s} * \frac{E_0^{1/2} A^{1/2}}{(0,38A + 1,6)^{2/3}}$$

где ρ_s – плотность ($\text{г}/\text{см}^3$) тормозящей среды. Переход от пробегов, выраженных в микронах, к пробегам в $\text{мг}/\text{см}^2$ выполняется по соотношению $R(\text{мг}/\text{см}^2) = 0,1 R(\text{мк}) \rho_s(\text{г}/\text{см}^3)$.

Лекция 16. ЭФФЕКТ ОТДАЧИ

Энергия отдачи.

Образование атомов отдачи.

Заряд атомов отдачи

Пробег атомов отдачи.

Концентрационные профили

Кинетическая энергия осколков деления.

1. Горячие атомы.

Горячие атомы, ГА – атомы, возникающие в результате ядерных превращений. Каждое ядерное превращение сопровождается выделением энергии, которая распределяется между ядром и испускаемой частицей, в соответствии с законом сохранения импульса. Образовавшиеся возбужденные атомы называются горячими атомами, т.к. их энергия соответствует энергии атомов, «нагретых» до миллионов градусов. Их называют также атомами отдачи, поскольку они воспринимают кинетическую энергию отдачи, выделившуюся при распаде материнского ядра. (Часто, вместо термина горячие атомы, используется термин горячие частицы, под которыми понимают, как атомы, так и радикалы, обладающие энергией, превышающей энергию теплового движения. Горячие атомы образуются при ядерных реакциях; горячие свободные радикалы – при фотолизе, радиолизе и в электрическом разряде). Избыточная энергия может иметь величину от нескольких эв до сотен тысяч эв.

Согласно статистической трактовке, температура определяется средней кинетической энергией большого числа атомов или молекул. Однако можно говорить также о температуре отдельного атома. В этом случае вводят температуру, соответствующую кинетической энергии атома. Если кинетическую энергию атома приравнять энергии, наиболее вероятной при температуре T , то получаем

$$E_{кин} = \frac{1}{2}mv^2 = kT,$$

где k – константа Больцмана, $k=R/N_A$; R – газовая постоянная, N_A – число Авогадро.

$$T = \frac{E_{кин}}{k} = 1,16049 \cdot 10^4 \cdot E_{кин} \quad K / эВ$$

Кинетическая энергия, равная 1эВ или 1МэВ соответствует температуре 10^4 и 10^{10} К соответственно.

Например, при испускании α -частицы энергия атома отдачи достигает 10000 эв, а для реакций типа (n,γ) – 100 эв. В момент образования ГА может потерять большее число электронов, чем следует ожидать по его положению в периодической системе и образовать высокозарядный ион. Например, при изомерном переходе ^{80}Br , образующийся ядерный изомер имеет заряд, равный +10. Наряду с большой кинетической энергией для ГА характерно возбужденное электронное состояние.

При столкновениях энергия ГА или рассеивается, либо расходуется на химические превращения. Благодаря высокой кинетической энергии, возбужденному электронному состоянию и высокому положительному заряду, ГА способны вступать в такие химические реакции, в которые обычные атомы не вступают. Полученный ГА импульс в большинстве случаев бывает достаточно велик, чтобы разорвать одну или несколько связей атома в химическом соединении; при этом ГА отрывается от содержащей его молекулы. Энергия образования ГА (или горячего радикала) в свою очередь достаточна, чтобы вызвать возбуждение или диссоциацию еще нескольких молекул. После нескольких последовательных столкновений кинетическая энергия ГА снижается, и ГА вступают в разнообразные химические реакции с молекулами или радикалами исходного соединения или растворителя. Происходит микросинтез новых соединений или возвратом ГА в молекулу исходного соединения.

Отношение количества ГА, стабилизировавшихся в форме материнского вещества или вообще других молекул, к общему количеству возникших ГА, называется удержанием. При оценке поведения ГА необходимо принимать во внимание возможные процессы изотопного обмена, в результате которых достигается равнораспределение ГА между всеми химическими формами, содержащими данный атом.

С точки зрения прогнозирования радиационной стойкости реакторных материалов важны процессы стабилизации атомов отдачи в твердых телах: При стабилизации атомов отдачи в кристаллических твердых телах возникают каскады смещения, краудионы, термические пики (зона плавления и зона смещений), радиолиз и локальный термолиз. Например: при рассеянии 300 эв кинетической энергии в ионном кристалле атом отдачи с массой, равной 100 а.е., смещает 5-6 атомов из узлов решетки. Образование за 10^{-12} сек горячей зоны размером в 5 атомных радиусов (125 атомов) с температурой 10⁴ К. Спустя 10^{-11} сек зона включает 1000 атомов с температурой 1000К. Через 10^{-10} сек размер зоны увеличивается в несколько раз, а температура падает до 400К. В солях типа нитратов или сульфатов ГА стимулируют реакции разложения или диссоциации исходного соединения, ведущие к образованию меченых соединений. При последующем растворении или отжиге образца возникают многочисленные метастабильные соединения и состояния. При стабилизации ГА в кристаллическом твердом теле, из-за процесса каналирования (наличия предпочтительного движения по некоторым направлениям в кристаллической решетке) возникает существенно неоднородное распределение ГА в монокристаллах ("эффект теней").

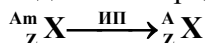
Горячие атомы нашли применение при синтезе меченых соединений. На свойствах ГА основан метод обогащения радиоизотопов (Эффект Сцилларда-Чалмерса). Перспективно использование реакций ГА в процессах полимеризации, синтеза аммиака и др.

2. Химические эффекты процессов радиоактивного распада.

Химические последствия радиоактивного распада представляют собой изменения, происходящие под влиянием самопроизвольных процессов, протекающих в ядре одного из атомов, входящих в состав молекулы. Наиболее интересными из таких процессов являются изомерный переход и β^- -распад.

Изомерные переходы.

Ядерная изомерия – явление существования изотопа в двух различных энергетических состояниях (метастабильном и основном). Эти состояния, как правило, связаны друг с другом генетически, т.е. одно из них возникает в результате распада другого. Этот распад можно представить следующим образом:



где ${}^A_m{}_Z\text{X}$ – ядро атома, находящегося в метастабильном состоянии; ${}^A{}_Z\text{X}$ – ядро атома, находящегося в основном состоянии; ИП – изомерный переход.

Химические последствия при изомерных переходах обусловлены «взрывообразными» разрушительными процессами исходных молекул, связанными с накоплением высокого положительного заряда на атомах, образующихся в результате этих превращений.

С явлением ядерной изомерии, изомерными состояниями и процессами, происходящими при изомерных переходах, приходится сталкиваться в различных областях радиохимии. Наличие ядерных изомеров у исследуемого радиоактивного элемента может привести к появлению «лишних» периодов полураспада и излучений, изменению химического состояния исследуемых форм радиоактивных элементов, и т.д. Все это необходимо учитывать при проведении радиохимических исследований.

С процессами образования изомерных ядер связано получение сверхтонких разновидностей атомов, лишенных каких-либо изотопных эффектов и поэтому являющихся идеальными радиоактивными индикаторами. Большой интерес представляют и химические последствия изомерных переходов, не имеющие какой-либо аналогии с процессами классической химии.

Ядерная изомерия является свойством как стабильных, так и радиоактивных ядер, содержащих нечетное число нуклонов. Однако она не является общим свойством четно-нечетных или нечетно-четных ядер, а только таких ядер, у которых нечетное число нуклонов заключено в пределах от 39 до 49, от 63 до 81, а также от 107 до 119. Энергетические уровни изомерных ядер характеризуются небольшими различиями (сотни, десятки и даже единицы кэВ). Эти различия на 1-3 порядка меньше энергии связи нуклонов в ядрах. При небольших энергетических различиях изомерные состояния ядер весьма сильно отличаются друг от друга по моментам количества движения. Метастабильные состояния ядер в отличие от обычных возбужденных состояний способны к весьма длительному существованию, и их периоды полураспада исчисляются часами, годами и даже сотнями лет.

Распад метастабильных состояний ядер может происходить двумя независимыми путями: излучением энергии возбуждения в виде γ -квантов (радиационные переходы) и путем внутренней конверсии – непосредственной передачей энергии возбуждения ядра одному из электронов внутренних оболочек атомов (при этом из атома вылетают электроны, называемые **электронами конверсии**). Эти процессы протекают параллельно, независимо друг от друга, в силу чего интенсивность каждого остается неизменной при устранении возможности протекания одного из них. Например, скорость распада путем радиационных переходов будет одна и та же для нормального атома и атома, лишенного электронных оболочек (в случае распада путем внутренней конверсии).

Кинетика распада при изомерном переходе описывается уравнением:

$$N_t = N_0 e^{-(\lambda_\gamma + \lambda_{B,K})t}$$

где λ_γ и $\lambda_{B,K}$ – постоянные радиоактивного распада метастабильного ядра, осуществляющегося путем радиационных переходов и внутренней конверсии соответственно.

Коротко остановимся на процессе внутренней конверсии. Энергия, равная разности энергий двух состояний ядра (стабильного и метастабильного), не обязательно должна излучаться в виде гамма-кванта. Она может передаваться также в виде кинетической энергии электрону оболочки, который покидает ядро с дискретной энергией. Моноэнергетические электроны, испускаемые в этом процессе, называют электронами конверсии. В противоположность электронам, испускаемым при β^- -распаде (т.е. электронам, дающим

энергетический спектр), электроны конверсии характеризуются монохроматическим распределением энергии. Коэффициент внутренней конверсии тем выше, чем больше Z и время жизни возбужденного ядра. В большинстве случаев электронами конверсии являются К-электронами и реже L – М-электронами, так как расстояние между ядром и электронами К-оболочки меньше, а вероятность их пребывания в ядре больше, чем для электронов других оболочек. Если все же энергия, отданная атомным ядром, меньше, чем энергия связи электронов К-оболочки, то электроны конверсии отщепляются от внешних оболочек.

После отщепления электронов конверсии возникает, как и при электронном захвате, вакансия в соответствующей оболочке, которая заполняется электронами с внешних оболочек. При этом образуется соответствующее характеристическое рентгеновское излучение. Характеристическое рентгеновское излучение может, в свою очередь, конвертироваться, т.е. вместо рентгеновского излучения происходит отщепление электронов с внешних оболочек. При этом испускаются моноэнергетические электроны (**электроны Оже**), обладающие очень низкой энергией. С увеличением порядкового номера выход Оже-электронов снижается.

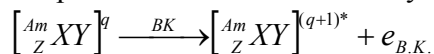
Рассмотрим процессы, происходящие при изомерном переходе атома в составе молекулы $[Z^{Am}XY_n]$. Если разрядка метастабильного состояния происходит с помощью радиационных переходов, то в силу неизменности порядкового номера элемента и малой вероятности взаимодействия γ -квантов с электронными оболочками атома, можно считать, что зарядовое состояние системы не изменяется. Единственной причиной химических изменений может быть явление радиоактивной отдачи при эмиссии γ -квантов.

Энергию атомов отдачи можно найти по формуле:

$$E_M = \frac{MV^2}{2} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} = \frac{E_\gamma^2 \cdot 10^6}{2M \cdot 931} \text{ эВ} = \frac{536E_\gamma^2}{M} \text{ эВ}.$$

При энергии γ -квантов, типичной для изомерных переходов (порядка 100 кэВ) и $M=100$ а.е.м., $E_M=0.05$ эВ. Эта энергия в сотни раз меньше энергии химических связей атомов. Отсюда следует, что радиационный распад метастабильных состояний атомов в составе устойчивых молекул не должен сопровождаться разрушением последних и изомер в основном состоянии будет находиться в составе исходной молекулы.

Если разрядка метастабильного состояния происходит путем внутренней конверсии, то непосредственным результатом является эмиссия электронов внутренней конверсии, возникновение вакансии во внутренних оболочках атома и изменение зарядового состояния молекулы в соответствии со схемой



где ВК – внутренняя конверсия. Звездочка указывает на то, что изменение зарядового состояния произошло вследствие удаления электрона с внутренней оболочки.

Энергия отдачи, полученная атомом основного изомера при эмиссии электрона внутренней конверсии, определяется выражением

$$E_M = E_{e_{BK}} \frac{m_e}{M} = (E_{II} - E_I) \frac{m_e}{M}$$

где $E_{e_{BK}}$ – энергия электрона внутренней конверсии, E_{II} – энергия перехода, E_I – энергия ионизации L - оболочки. Нетрудно подсчитать, что так же, как и при радиационной разрядке, энергия отдачи в данном случае оказывается много меньше энергии химической связи.

Основной причиной химических изменений при разрядке метастабильных состояний путем внутренней конверсии является возникновение вакансий во внутренних оболочках атомов.

Это означает не просто появление заряда в исследуемой молекуле, но и сосредоточение в одном из входящих в ее состав атомов огромной, с химической точки зрения, энергии, отвечающей потенциалу ионизации внутренних электронных оболочек. Последующее рассеяние этой энергии может осуществляться с помощью двух конкурирующих процессов – рентгеновских и Оже-переходов. В первом случае происходит последовательное испускание рентгеновских квантов с энергиями $E_{h\nu} = W_K - W_{L,M,N}$. Такие процессы приводят к постепенному перемещению вакансий от внутренних к внешним оболочкам, и завершаются в течение $10^{-15} - 10^{-16}$ с. Конечное состояние системы соответствует однократно ионизированной исходной молекуле.

Процессы рассеяния энергии с помощью Оже-переходов состоят в перераспределении ее между двумя электронами, находящимися в поле ядра, и остальными электронами. При этом один из электронов переходит в состояние с меньшей энергией (заполняет вакансию в нижележащей оболочке), а другой уходит за пределы атома. Результатом каждого Оже-перехода является удвоение зарядового состояния атома.

В действительности рассеяние энергии атома, ионизированного во внутренней оболочке, осуществляется как с помощью радиационных, так и с помощью Оже-переходов. Спектры зарядовых состояний атомов, возникающих при изомерных переходах, зависят от порядкового номера элемента, коэффициента внутренней

конверсии для соответствующей оболочки и относительной интенсивности радиационных и Оже-переходов. Характер спектра зарядовых состояний сохраняется и в том случае, когда изомерный переход происходит в атоме, являющемся частью молекулы. Это означает, что за время 10^{-15} - 10^{-16} сек. возникает спектр зарядов молекулярных ионов, в которых весь заряд сосредоточен на атоме, испытавшем изомерный переход (на атоме основного изомера). Образовавшийся за столь короткое время ион сохраняет все параметры структуры (длины связей, углы и т.д.) исходной молекулы и вместе с тем содержит в своем составе многократно ионизованный атом. Последнее обстоятельство предопределяет крайнюю неустойчивость таких частиц. Их распад начинается с наиболее быстрых процессов перераспределения заряда, который осуществляется путем перетекания электронов от нейтральных структурных единиц к многократно ионизованному атому основного изомера. Этот процесс проходит за время 10^{-14} сек. В результате этого внутри многозарядного иона образуется несколько одноименно заряженных центров. Эти центры испытывают кулоновское взаимодействие, которое является причиной взрывообразного распада иона с образованием различных заряженных фрагментов. Ниже приведено относительное содержание фрагментов, образовавшихся при изомерном переходе ^{80m}Br в составе CH_3Br (содержание Br^{5+} принято за единицу):

Br^{1+}	Br^{2+}	Br^{3+}	Br^{4+}	Br^{5+}	Br^{6+}	Br^{7+}	Br^{8+}	Br^{9+}	Br^{10+}
0.54	0.66	0.54	0.51	1.0	1.33	1.46	1.35	0.95	0.70
Br^{11+}	Br^{12+}	Br^{13+}	CH_3Br^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	C^+	H^+	
0.31	0.09	0.06	0.99	1.81	0.16	0.21	0.26	0.17	

Испускание электронов внутренней конверсии в сфере разделения изомеров можно использовать как способ идентификации изотопов-изобаров. Например, в реакции $^{81}\text{Br}(n,\gamma) \xrightarrow{6.2 \text{ min}} ^{82}\text{Br}$ выход метастабильного состояния достигает 90%. При этом образуются молекулярные ионы, молекулярные ионы, меченные $^{82}\text{Br} \rightarrow$, быстрые ионы, $^{82}\text{Br}^+ \rightarrow$ нейтральные ионы \rightarrow органические молекулы.

Взрывообразное разрушение материнской молекулы при изомерном переходе, осуществляемом путем внутренней конверсии, и связанное с этим изменение химического состояния основного изомера как основа разделения ядерных изомеров.

При этом неразрешимая на первый взгляд проблема разделения атомов, являющихся одновременно и изотопами и изобарами, сводится к сравнительно легкой задаче разделения различных химических форм одного и того же элемента (тем более, что основной изомер оказывается в форме простейших неорганических соединений).

Условия разделения ядерных изомеров: изомерные состояния связаны генетически; значительная доля изомерных переходов, осуществляемых путем внутренней конверсии, материнская форма атомов метастабильного изомера - соединение, в котором эти атомы удерживаются ковалентными связями; нет изотопного обмена между атомами изучаемого элемента, находящегося в исходной форме, и атомами новой химической формы, образующейся в результате изомерного перехода и последующих процессов стабилизации. Практически процесс разделения ядерных изомеров включает получение с помощью ядерных реакций или ядерных превращений метастабильного состояния, синтез материнского соединения, содержащего атомы в метастабильном состоянии, накопление основного изомера и отделение новой химической формы последнего от материнского соединения.

Пример: Рассмотрим разделение ядерных изомеров ксенона ^{133m}Xe . ^{133}Xe образуется по реакции $^{132}\text{Xe}(n,\gamma) ^{133m}\text{Xe}$ (Переход осуществляется на 87% путем внутренней конверсии). В качестве материнского соединения используется $^{133m}\text{XeO}_3$, который может быть получен как в результате β^- -распада ^{133}I в составе иодата, так и путем гидролиза высших фторидов ксенона, облученных медленными нейтронами. Сернокислый раствор триоксида ксенона, содержащего атомы метастабильного изомера ксенона, помещают в барботер, в котором осуществляется накопление основного изомера в новой химической форме. По окончании накопления основной изомер (газообразный ксенон) удаляется током гелия и поглощается активированным углем. Выход основного изомера совпадает с долей переходов, осуществляемых путем внутренней конверсии (87%). Это естественно, так как существует прямая связь между процессами, развиваемыми в электронных оболочках основного изомера, и его выходом. Выход изомера можно использовать для оценки коэффициента внутренней конверсии.

Химические последствия изомерных переходов представляют интерес для решения вопроса о наличии или отсутствии генетической связи между двумя изомерными состояниями. Возможность отделения основного изомера от материнского нуклида является надежным критерием наличия генетической связи и, наоборот, невозможность его отделения свидетельствует об отсутствии такой связи. Таким образом, например, была

установлена генетическая связь для пары изомеров ^{121m}Sn - ^{121}Sn и отсутствие ее для пары изомеров ^{123m}Sn - ^{123}Sn .

Химические превращения, индуцированные процессами β -распада.

Химические изменения при β -распаде атомов в составе молекулярных систем являются итогом ядерных, атомных и молекулярных процессов.

В отличие от процессов, происходящих при распаде изомерных состояний ядер, большая часть ядерных переходов при процессах β -распада не приводит к разрушению дочерней молекулярной системы (системы, которая возникает в результате замены ядра материнского атома ядром атома соседнего элемента).

Это связано со способностью электронных оболочек материнских атомов «приспосабливаться» к новому заряду ядра дочернего ядра дочернего атома. Общую картину процессов, происходящих при β -распаде атомов в составе молекул, можно представить следующим образом. Первичным процессом является превращение нуклонов в составе ядра и эмиссия ядерного электрона и нейтрино. Следствием этого является изменение химической природы атома и его зарядового состояния. Если материнский атом находится в составе молекулы, то результатом этих процессов будет возникновение первичных молекулярных образований.

Результатом β -распада является изменение заряда (природы) ядра, т.е. образование ядра нового элемента, находящегося в периодической системе на одну клетку правее по отношению к атому материнского элемента. Поскольку процессы β -распада сопровождаются увеличением числа протонов в ядре на единицу, а электронная оболочка наследуется от материнского атома, то в ней возникает дефицит электронов по отношению к новому ядру. Т.о., зарядовые состояния дочернего атома и молекулярной системы, включающей этот атом, увеличивается на единицу (+1).

Пример: $^{35}\text{SO}_4^{2-} \xrightarrow{\beta^-} ^{35}\text{ClO}_4$; $^{133}\text{IO}_3^- \xrightarrow{\beta^-} ^{133}\text{XeO}_3$; $^{14}\text{CH}_4 \xrightarrow{\beta^-} ^{14}\text{NH}_4^+$.

Одной из характерных особенностей первичных молекулярных образований является их детальная изoeлектронность исходной молекулярной системе (совпадение общего числа электронов и их характера). Эта особенность вытекает из того, что электронные структуры первичных молекулярных образований наследуются ими от исходных молекулярных систем. Так электронная структура метана полностью наследуется ионом аммония и, наоборот, электронная структура аммония сохраняется в метане, возникающем при позитронном распаде атома азота в составе этих ионов. Идентичность электронных и пространственных структур сохраняется и когда имеют место несколько последовательных β -превращений: $\text{BH}_4^- \xrightarrow{\beta^-} ^{14}\text{CH}_4 \xrightarrow{\beta^-} ^{14}\text{NH}_4^+$. Все члены указанных цепочек имеют тетраэдрическую структуру.

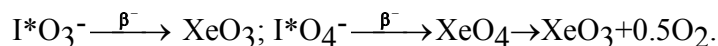
Правило В.Д.Нефедова: Если имеется устойчивая (отрицательно заряженная или нейтральная) исходная молекулярная система, в которой распадающийся атом связан ковалентными связями, то β -превращение этого атома приводит к новой, также устойчивой молекулярной системе.

Из различных аспектов последствий β -превращений атомов в составе молекулярных систем большой интерес представляет их использование для получения ранее неизвестных соединений (речь идет о химических формах, состав, структуру и возможность существования которых трудно предсказать на основании общих положений химии).

Синтез соединений ксенона. Использованию метода β -распада для синтеза соединений ксенона благоприятствовал ряд обстоятельств и прежде всего наличие нескольких цепочек превращений изотопов иода в радиоактивные изотопы ксенона с удобными для работы ядерно-физическими характеристиками. К таким цепочкам относятся:

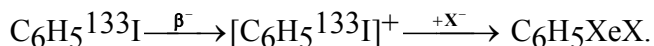
$^{131}\text{I}(8.1 \text{ сут}) \xrightarrow{\beta^-} ^{131m}\text{Xe}(12 \text{ сут}) \xrightarrow{\beta^-}$; $^{133}\text{I}(20.5 \text{ ч}) \xrightarrow{\beta^-} \text{Xe}(5.3 \text{ сут}) \xrightarrow{\beta^-}$; $^{135}\text{I}(6.7 \text{ ч}) \xrightarrow{\beta^-} ^{135}\text{Xe}(9.2 \text{ час}) \xrightarrow{\beta^-}$.

Для указанных цепочек превращений характерно то, что образование атомов ксенона в большинстве случаев не сопровождается возникновением возбужденных состояний ядер, переход которых в основное состояние осуществляется путем внутренней конверсии. Существенно и то, что β -переходы в этих цепочках сопровождаются испусканием ядерных электронов сравнительно небольшой средней энергии. До последнего времени единственным путем получения известных кислородных соединений ксенона (XeO_3 , XeO_4) был гидролиз высших фторидов (XeF_4 , XeF_6). Попытки получить оксиды ксенона прямым путем, из элементов, не увенчались успехом. Исходя из свойств оксианионных форм иода и связи этих свойств со свойствами первичных молекулярных образований, следовало ожидать, что β -распад иода в составе иодатов и периодатов приведет к возникновению соответствующих нейтральных кислородных форм ксенона. Происходящие при этом изменения можно представить с помощью схемы:



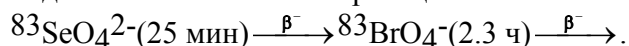
Если бета-распад иода происходит в составе иодид-иона, то образуется элементарный ксенон.

Процессы β^- -распада изотопов иода в составе кислородных соединений могут быть с успехом использованы для получения триоксида ксенона, содержащего различные радиоактивные изотопы этого элемента. Наиболее эффективным материнским соединением является о-периодат лития, β^- -распад изотопов иода в составе которого приводит к максимальному выходу XeO_3 . Существенно, что получающийся XeO_3 не содержит неактивных молекул триоксида ксенона, т.е. носителя. Химические последствия β^- -распада позволили впервые синтезировать органические соединения ксенона ониевого типа. Последние образуются при β^- -распаде изотопов иода в составе ароматических производных с последующей стабилизацией первичных молекулярных ионов по схеме



Процессы β^- -распада висмута в составе различных органических производных этого элемента сыграли большую роль в развитии химии полонийорганических соединений. Это обусловлено наличием удобной цепочки превращений $^{210}\text{Bi} \xrightarrow{\beta^-} ^{210}\text{Po}$ и богатой химией элементарноорганических соединений висмута.

Хорошо известны устойчивые кислородсодержащие химические формы, в которых хлор и иод находятся в высших степенях окисления (перхлораты, периодаты). Что касается перброматов (соединения брома (VII)), то долгое время их причисляли к несуществующим соединениям. Успешный синтез пербромата осуществляется с помощью ядерно-химического метода. В основе его лежит реакция:



Переход $^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-} ^{99\text{m}}\text{Tc}$ благоприятен для получения разнообразных соединений технеция, поскольку процесс β^- -распада не осложнен внутренней конверсией и эффектом Оже. Основной и устойчивой формой технеция, образующейся непосредственно при β^- -распаде молибдена в составе гексакарбонила этого элемента является катион $\text{Tc}(\text{CO})^{6+}$, изоэлектронный исходной молекуле $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Химические превращения, индуцированные ядерными реакциями. Помимо явления отдачи, образование горячих атомов сопровождается изменением валентности, сильной ионизацией, повышением реакционной способности. Валентность горячих атомов зависит от химических свойств радиоактивного элемента. На примере галогенов показано, что степень стабилизации радиоактивного элемента в его высшем валентном состоянии зависит от устойчивости этого валентного состояния. При облучении соединений не содержащих кислород, радиоактивные элементы образуются в основном в низших валентных состояниях. Так, ^{35}S , образующаяся при облучении KCl , получается преимущественно в виде сульфид-иона.

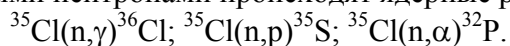
В приведенной ниже таблице приведены данные о состоянии ^{14}C , полученного по реакции $^{14}\text{N}(\text{n,p})^{14}\text{C}$.

Распределение ^{14}C , %

Продукт	Облучаемое соединение		
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4Br	Be_3N_2
CO_2	39.5	1.7	13.5
CO	2.0	1.3	0.06
CH_4	0.5	7.5	25.4
HCN	3.9	2.0	-
CH_3NH_2	16.1	79	6.3
HCOOH	15.5	1.3	3.8
HCHO	13.2	5.8	8.0
CH_3OH	0.7	0.4	0.1
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	7.3	0,4	6.5
$\text{CNH}(\text{NH}_2)_2$	-	-	18.5
H_2NCN	-	-	4.5
CH_3NHNH_2	-	-	10.7

Полагают, что горячий атом ^{14}C образует свободные радикалы CH , CO , CN , которые в зависимости от состава среды и различных условий вступают в реакции, приводящие к образованию продуктов, перечисленных в приведенной таблице. Все эти органические соединения, меченные ^{14}C , применяются в различных исследованиях.

При облучении CCl_4 медленными нейтронами происходят ядерные реакции:

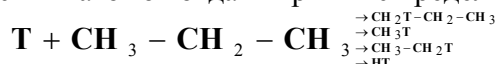


Тридцать процентов ^{35}S получается в элементарном состоянии, а остальная масса ее вступает во взаимодействие со средой и дает соединения типа CSCl_2 . Горячие атомы ^{35}S способны обмениваться с атомами серы CS_2 , хотя в обычных условиях эта реакция не идет. ^{32}P получается в виде фосфит- и гипофосфит-ионов, количество и отношение которых к общему количеству фосфора зависят от имеющихся примесей (кислород, вода и др.).

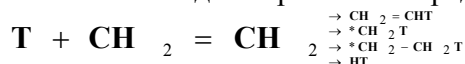
Химические реакции атомов отдачи в органических системах.

Реакции атомов отдачи трития. Атомы отдачи трития возникают по реакциям $^3\text{He}(n,p)^3\text{H}$ и $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$, что может быть использовано для синтеза меченных тритием органических соединений. Для горячих атомов водорода характерны следующие типы процессов: замещение и отщепление водорода, разрыв связи C-C, присоединение по двойной связи. Примерами являются:

1) Образование продуктов взаимодействия атомов отдачи трития с предельными углеводородами:



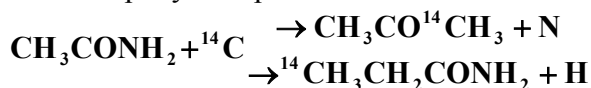
2) Образование продуктов взаимодействия атомов отдачи трития с непредельными углеводородами.



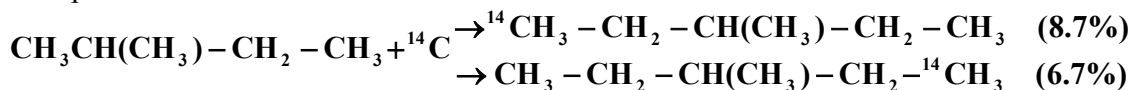
Реакции атомов отдачи углерода. Атомы отдачи углерода возникают по реакциям $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ $E_{\text{отд}}=0.04$ Мэв) и $^{14}\text{C}(n,2n)^{11}\text{C}$ ($T_{\text{отд}}=1.1$ Мэв), которые широко используются в синтезе меченных ^{14}C органических соединений. Оба вида атомов, несмотря на большую разницу в энергиях отдачи, дают приблизительно одинаковые выходы продуктов реакций, что указывает на справедливость модели, по которой реакции начинаются только после затормаживания атомов отдачи до определенных значений энергий, ниже энергии отдачи атомов обоих изотопов.

Первоначальный заряд атомов отдачи ^{11}C , вследствие ионизации их благодаря высокой скорости, нейтрализуется после нескольких первых соударений. При наличии в среде ионов с отрицательным зарядом к электрону, дальнейшее замедление может привести к образованию отрицательно заряженных ионов. В результате этого атомы отдачи углерода вступают в реакцию как нейтральные атомы или отрицательно заряженные ионы.

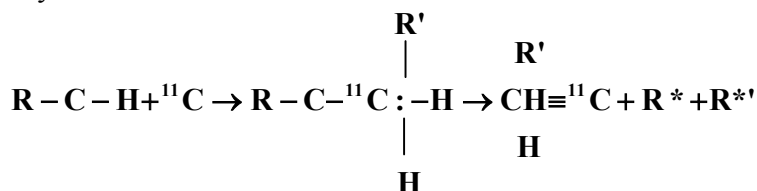
Атомы отдачи углерода могут замещать все атомы, кроме водорода. При таком замещении обычно получается статистическое распределение атомов отдачи в молекуле. Статистическое распределение происходит далеко не всегда, в большинстве случаев наблюдается отклонение от него. Это связано с вторичными реакциями возбужденных в результате замещения молекул. Например, при замещении азота и водорода в ацетальдегиде на атомы отдачи вместо отношения выходов продуктов реакций 1:3 наблюдается отношение 1:50:



В надтепловых реакциях доля переданной энергии и, следовательно, доля энергии, идущей на диссоциацию молекул, тем выше, чем больше масса молекулы. Большое значение имеет также строение молекулы. Так, в изопентане замещение атомов водорода происходит легче у атома углерода, который находится ближе к разветвлению:



При реакциях атомов отдачи углерода с углеводородами наблюдается большой выход ацетилена. Это объясняется так называемой реакцией вставки, которая идет с образованием возбужденно бирадикала с последующим распадом молекул с выделением ацетилена:



3. Удержание.

Известно, что радиоактивные атомы, получающиеся в результате ядерных превращений, частично оказываются в химическом соединении, в котором произошло их образование (в виде так называемого «материнского» соединения). Например, при облучении нейтронами галоиднопроизводных органических

соединений, значительная доля радиоактивного галоида, образующегося по n, γ -реакции, оказывается в виде исходной молекулы и не может быть отделена от нее. Это явление получило название удержания. Оно характеризуется долей радиоактивных атомов, образующихся после ядерного процесса в виде материнского соединения.

Первичное удержание. Химические связи атома отдачи с другими атомами в молекуле должны рваться. Отсутствие разрыва связи может иметь место:

- 1) если энергия связи больше энергии отдачи;
- 2) если доля энергии, затрачиваемая на разрыв связи, меньше энергии связи;
- 3) если имеет место компенсация суммарной энергии отдачи при испускании нескольких γ -квантов или β -частицы и нейтрино;
- 4) если направление движения атома по отношению к связи его с молекулой идет под малым углом внутрь молекулы.

Энергия отдачи может быть разложена на тангенциальную и радиальную компоненты. Первая сообщает молекуле вращательное движение, а вторая – идет на удаление или сближение атома отдачи с другими атомами. При направлении радиальной компоненты от центра тяжести молекулы энергия отдачи затрачивается на разрыв связи.

Удержание без разрыва химической связи вновь образовавшегося радиоактивного атома в молекуле называется первичным удержанием.

Вторичное удержание. Удержание не может являться только результатом сохранения молекул. Это следует из величин энергий отдачи, значительно превышающих энергии связи атомов в молекулах, и больших величин удержания в подавляющем числе ядерных превращений. Вторичное удержание является результатом химических реакций атомов отдачи с атомами среды, в которой они зарождаются и движутся. Это видно из того, что наряду с материнской молекулой радиоактивные атомы оказываются в виде молекул, которые являются продуктами замещения других атомов и атомных групп в материнской молекуле на атомы отдачи. Например, при облучении нейтронами бромистого этила $^{81}\text{Br}(n, \gamma)^{82}\text{Br}$ наряду с радиоактивным бромистым этилом образуется дибромэтан – продукт замещения водорода на атомы отдачи брома.

Удержание, являющееся результатом химических реакций атома отдачи с атомами среды, в которой зарождаются атомы отдачи, называется вторичным удержанием.

Не все горячие атомы вступают в химическое взаимодействие с окружающими атомами, часть из них в результате соударений охлаждается до тепловых скоростей. Такие атомы отдачи могут реагировать с продуктами радиолитического распада молекул среды, проходящего под действием атомов отдачи, внешнего облучения или облучения вследствие радиоактивного распада. Охлажденные до тепловых скоростей горячие атомы отдачи кроме радиационно-химических превращений могут вступать в обычные тепловые реакции и реакции теплового обмена.

4. Влияние различных факторов на удержание.

Наиболее вероятной реакцией атомов отдачи является замещение атомов равной или близкой массы. Для замещения атомов, сильно отличающихся по массе от атомов отдачи, имеет место прямая пропорциональность между долей замещенных атомов и отношением массы молекулы к сумме масс молекулы и атома отдачи.

Начальная энергия атомов отдачи мало влияет на вторичное удержание в виде материнской молекулы. Температура облучаемой системы не влияет на первичное и вторичное удержание в горячих и надтепловых процессах, но может влиять на вторичное удержание в радиационно-химических и тепловых реакциях. Так как материнское соединение получается, главным образом, за счет первичного удержания и реакций горячих атомов, то практически на его выход температура не влияет. Температура не сказывается также и на выходе продуктов замещения других атомов и атомных групп, которые получаются по высокоэнергетическим реакциям.

Сохранение молекул, после замещения какого-либо атома на атом отдачи в области высоких энергий, приводит к образованию возбужденных молекул, стабилизация которых возможна при условии отвода избыточной энергии. Такой отвод энергии затруднен в газообразном, возможен в жидком и легче реализуется в твердом состоянии веществ. Благодаря этому при переходе от газообразного к жидкому и от жидкого к твердому состоянию увеличивается удержание как в виде материнского соединения, так и в виде других продуктов высокоэнергетических реакций атомов отдачи, так как увеличивается вторичное и, следовательно, общее удержание.

При добавлении к облучаемому веществу другого вещества, не реагирующего с атомами отдачи или возбужденными молекулами, происходит снижение удержания с увеличением концентрации добавки от величины первичного удержания практически до нуля. Причиной такого явления служит замедление атомов

отдачи при малых концентрациях материнского соединения до тепловых скоростей без химического взаимодействия. Если нет первичного удержания, тепловых и радиационно-химических реакций, удержание вообще отсутствует.

При добавлении к облучаемому веществу акцептора радикалов, общее удержание падает сначала резко, а затем постепенно по прямолинейному закону в соответствии с изменением концентрации акцептора радикалов. Резкое падение удержания связано с конкуренцией акцептора радикалов с охлажденными до тепловых скоростей атомами отдачи при реакциях последних с радикалами. При достаточно большой концентрации акцептора радикалов, тепловые реакции между атомами отдачи и радикалами полностью отсутствуют и удержание идет только за счет высокоэнергетических процессов - за счет вторичного удержания. С увеличением длины углеводородной цепи молекул увеличивается удержание. Для галоидных атомов при переходе от соединений хлора к соединениям иода, как правило, удержание увеличивается.

5. Метод Сцилларда-Чалмерса

В 1934 году при облучении нейтронами броморганических соединений Сциллард и Чалмерс открыли эффект, который позволил заменить труднейшую проблему разделения изотопов, на простую задачу разделения химических соединений. Метод сразу же был использован для обогащения радиоактивных изотопов брома.

Сциллард и Чалмерс, облучая иодистый этил нейтронами, установили, что значительная часть радиоактивного ^{128}I , образующегося по реакции $^{127}\text{I}(n,\gamma)^{128}\text{I}$, может быть извлечена из органической фазы промывкой ее водой. Иод, связанный в иодистом этиле ковалентно. Не должен растворяться в воде. Образование радиоактивного иода в ионной форме или в элементарном состоянии может быть обусловлено разрушением связи между этильным остатком и ^{128}I , образующимся при захвате нейтрона ^{127}I .

Сцилларда - Чалмерса эффект – изменение химического состояния атомов после ядерных превращений, не приводящих к изменению заряда ядра, т.е. в реакциях (n,γ) , (γ,n) , $(n,2n)$ и т.п. Подобные реакции приводят к образованию составного возбужденного ядра, которое переходит в основное состояние путем эмиссии γ -квантов или ядерных частиц. Получаемая при этом атомом энергия отдачи во много раз превышает энергию химической связи элемента в облучаемом соединении, вследствие чего происходит распад исходной молекулы и радиоактивный элемент оказывается в форме свободного атома или иона. Если между последним и облучаемым соединениями не происходит быстрого изотопного обмена, то возможно физико-химическое отделение образовавшихся новых химических форм от облучаемого образца. При этом чрезвычайно трудная проблема разделения изотопов (при несоизмеримо малом содержании одного из них) может быть заменена более простой проблемой разделения различных форм одного и того же элемента.

Сцилларда-Чалмерса эффект лежит в основе получения высококонцентрированных препаратов радиоизотопов, образующихся при реакции (n,γ) . Эта реакция служит одним из основных источников получения радиоизотопов. К сожалению, даже в случае применения нейтронных источников высокой интенсивности этот тип ядерных реакций приводит к препаратам сравнительно небольшой удельной активности (вследствие разбавления получающегося радиоизотопа исходным соединением). Для получения радиоактивных изотопов с очень большой удельной активностью или без носителей необходимо отделять радиоизотопы от основного вещества мишени, что и достигается использованием эффекта Сцилларда-Чалмерса.

Разделение атомов отдачи от других атомов может быть осуществлено только при выполнении следующих условий.

- 1) Образующийся радиоактивный атом отдачи должен находиться в другом химическом состоянии (например, в другом состоянии окисления), чем исходные атомы.
- 2) Не должен происходить изотопный обмен между радиоактивными и нерадиоактивными атомами.
- 3) Исходные соединения должны быть химически и радиационно стойкими.

Этим требованиям в значительной степени удовлетворяют элементоорганические и комплексные соединения, карбонилы металлов и некоторые другие.

Эффективность эффекта Сцилларда-Чалмерса, зависящая от выбора исходных соединений, условий облучения и метода изолирования радиоактивного изотопа, характеризуется выходом (В) и фактором обогащения (Ф). Выход В определяется отношением числа радиоактивных атомов, выделяемых при изолировании, к общему числу радиоактивных атомов в облучаемом соединении и выражается в %. Метод Сцилларда-Чалмерса в режиме разделения галоидов органических соединений обеспечивает выход 70-100%. Фактор Ф представляет собой отношение удельной активности обогащенной фракции к удельной активности облученного вещества до разделения; Ф изменяется от очень небольших значений до очень больших величин (10^8 и больше).

Пример: При облучении нейтронами раствора, содержащего перманганат-ион, атом марганца захватывает нейтрон. Протекает ядерная реакция $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$. Образовавшийся атом радиоактивного марганца испускает γ -квант и получает энергию отдачи, которая разрушает ион MnO^{4-} с образованием Mn^{7+} , MnO^{5+} , MnO_2^{3+} и MnO^{3+} . Все эти ионы могут вступать во вторичные реакции, в результате которых происходит распределение радиоактивного марганца между материнской молекулой и двуокисью марганца. Для того, чтобы образовавшаяся в процессе облучения двуокись марганца не концентрировалась на дне сосуда, где производится облучение, облучают кислые растворы перманганата. После облучения раствор нейтрализуют аммиаком. Радиоактивный марганец (в виде $^{56}\text{MnO}_4^-$) отделяют от облученного перманганата фильтрованием нейтрального раствора через бумажный фильтр.

6. Методы исследования реакций горячих атомов.

Для изучения реакций атомов отдачи проводят такое облучение вещества или смеси веществ ядерными частицами, при котором образуются горячие атомы. При исследовании реакций горячих атомов, образующихся в результате радиоактивного распада, радиоактивный элемент вводят в интересующие соединения или систему.

В ходе эксперимента измеряется распределение радиоактивного изотопа, образующегося в результате ядерного процесса, между продуктами реакций атомов отдачи. Для изучения механизма реакций исследуется зависимость выхода продуктов реакций от концентрации добавок (акцепторов радикалов, модераторов, акцепторов возбуждения), температуры, агрегатного состояния, начальной энергии атомов отдачи и т.п.

Для целей идентификации и количественного определения продуктов реакций применяют для легколетучих веществ газо-жидкостную хроматографию или разгонку с носителями предполагаемых продуктов реакций. Для труднолетучих веществ используют электрофорез на бумаге, бумажную и тонкослойную хроматографию, а также осаждение из растворов с носителями предполагаемых продуктов реакций. В твердых веществах дополнительно изучают изменение распределения радиоактивного изотопа в продуктах реакций в ходе нагревания (отжига) облученных образцов. На получаемых результатах сказывается действие растворителя. Прямое без растворения образца определение продуктов реакций в твердых веществах проводится методом гамма-резонансной спектроскопии (эффект Мессбауэра).

7. Химия горячих атомов на осколках деления ядерного топлива.

Известно, что химическая промышленность является одной из наиболее энергоемких отраслей производства (20% мирового потребления энергии приходится на химию). Отсюда следует необходимость разработки способов повышения КПД использования энергии в промышленных процессах, и в первую очередь способов прямого преобразования ядерной энергии в химическую. При этом наибольший интерес представляют методы, в которых значительная доля энергии деления ядерного горючего используется в химическом процессе при одновременном производстве тепловой или электрической энергии. С этой целью радиационно-химических процессы проводят непосредственно в ядерном реакторе. Здесь кинетическая энергия осколков деления, составляющих свыше 80% энергии деления, используется для проведения энергоемких эндотермических процессов. Процессы под действием кинетической энергии осколков, а также ядерные реакторы и петлевые устройства для проведения этих процессов называются «хемоядерными».

Для проведения хемоядерного синтеза на осколках деления используется топливо, лишенное герметической оболочки. Благодаря этому образующиеся осколки деления имеют возможность выйти за счет своей энергии в реагент и передать ему часть своей энергии. К хемоядерному устройству предъявляются следующие требования:

1. Хемоядерное топливо должно иметь чрезвычайно большое отношение поверхности к объему для уменьшения поглощения энергии атомов отдачи в самом источнике.
2. Ширина канала с реагентом должна быть не слишком мала по отношению к остаточному пробегу осколков деления в реагенте для уменьшения «перекрестного поглощения» - непроизводительных потерь энергии в соседней стенке канала.
3. Концентрация горючего в хемоядерном топливе должна обеспечивать загрузку по делящемуся изотопу на кампанию и обеспечивать заданную производительность (мощность) ядерного реактора. Это требование может быть удовлетворено только при использовании высокообогащенного топлива.
4. Хемоядерное топливо должно обладать высокой термической, радиационной и химической стойкостью, чтобы обеспечить нормальное функционирование его при заданном тепловом режиме и одновременном воздействии излучений и продуктов химических реакций.

5. Геометрия и конструкция устройства должны обеспечить разумное гидродинамическое сопротивление и оптимальный теплосъем.

Использование кинетической энергии осколков деления наиболее перспективно для энергоемких эндотермических процессов с величиной радиационного выхода от единиц до нескольких десятков молекул на 100 эв поглощенной энергии. При этом представляет интерес синтез соединений из простых по составу и дешевых веществ, состоящих из элементов с низким сечением захвата нейтронов и малым периодом полураспада активных изотопов, которые могут образовываться в процессе облучения нейтронами. Последнее важно для того, чтобы активность изотопов, входящих в состав целевого продукта синтеза, быстро спадала до допустимых величин. Поэтому хемоядерный синтез используется в основном для соединений из комбинации водорода, углерода, азота и кислорода. Наиболее изучены следующие процессы: образование окислов азота из воздуха, синтез окиси углерода из двуокиси углерода, синтез гидразина из аммиака, синтез этиленгликоля из метанола, получение водорода и перекиси водорода при радиолизе воды, синтез озона из кислорода, получение синильной кислоты из азота и метана и др.

Лекция 17. ХИМИЯ ГОРЯЧИХ АТОМОВ

Горячие атомы.

Химические эффекты процессов радиоактивного распада.

Удержание.

Метод Сцилларда-Чалмерса

Методы исследования реакций горячих атомов.

Химия горячих атомов на осколках деления ядерного топлива.

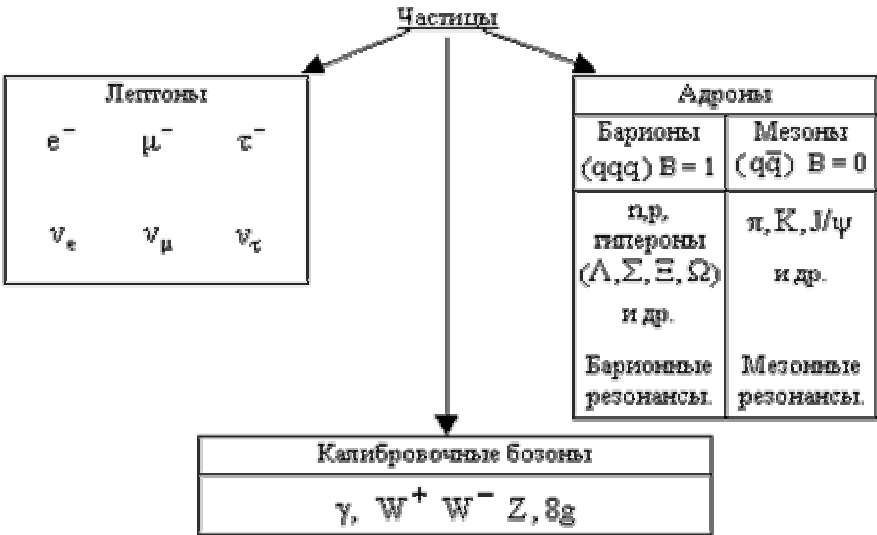
1. Элементарные частицы.

Фундаментальные частицы - частицы, которым отводится роль первичных кирпичей мироздания. (Часто такие частицы называют «элементарными», но сейчас почти доказано, что они состоят из кварков - частиц с дробным зарядом, поэтому называть их элементарными, вообще говоря, не верно). В основе классификации подобных частиц лежит представление о силе взаимодействия, т.е. о величине сил, которые действуют между частицами. Известны три типа взаимодействия с участием фундаментальных частиц: сильные (ядерные), электромагнитные и слабые. Сила взаимодействия характеризуется так называемыми константами, которые являются своего рода "зарядами" частиц по отношению к этим взаимодействиям. Сильным взаимодействиям отвечает константа 1; эти взаимодействия характеризуются малым радиусом действия (10^{-13} см) и протекают за очень короткие промежутки времени (10^{-23} сек). Электромагнитные взаимодействия слабее сильных в 100 раз, их радиус действия бесконечен, а протекают они за время превышающее 10^{-16} сек. Величина слабых взаимодействий меньше сильных в 10^{13} раз, эти взаимодействия характеризуются конечным радиусом действия и временем, превышающим 10^{-10} сек.

В соответствии с типом взаимодействий, присущим элементарным частицам, их делят на три класса: фотоны, лептоны и адроны. К первому классу принадлежит одна частица-**фотон**, т.е. квант электромагнитного излучения. Фотоны участвуют только в электромагнитных взаимодействиях. Вторым классом составляют **лептоны**, участвующие в слабых взаимодействиях. Лептоны разделяются на два семейства: *электронное*, в которое входят **электрон** (масса $5.49 \cdot 10^{-4}$ а.е.м. или 0.51 Мэв) и электронное **нейтрино**, и *мюонное*, в которое входят отрицательно заряженный **мюон** (масса 105,6 Мэв, время жизни $2.2 \cdot 10^{-6}$ сек) и мюонное нейтрино. Третий класс составляют частицы, участвующие в сильных взаимодействиях – **адроны**, подразделяющиеся на два семейства: мезонное и барионное. (*Мезоны*: Каон, K^+ , масса 494 Мэв, время жизни $1.2 \cdot 10^{-8}$ сек; *Барионы*: Σ^+ -частица, масса 1189 Мэв, время жизни $8 \cdot 10^{-11}$ сек, Ω^- -частица, масса 1675, время жизни $7 \cdot 10^{-11}$ сек). Адроны участвуют в слабых, а при наличии электрического заряда и в электромагнитных взаимодействиях. *Барионы* подразделяются на две группы: нуклоны, к которым принадлежат **протон** и **нейтрон**, и *гипероны-барионы* с массами, превышающими массы нуклонов.

Удивительная особенность элементарных частиц состоит в том, что хотя ни одна частица не может считаться построенной из других частиц, все они способны к взаимным превращениям. Любая фундаментальная частица может рождаться и погибать в результате сильных, электромагнитных и слабых взаимодействий с другими частицами. Кроме электрона, протона и частиц лишенных массы покоя (т.е. фотона и двух нейтрино), все прочие частицы нестабильны. Это означает, что, будучи представлены самим себе, почти все они претерпевают распад. При распаде какой-либо частицы она исчезает, а вместо нее появляются другие элементарные частицы. В соответствии со способом распада фундаментальные частицы делят на квазистационарные, т.е. относительно долгоживущие и короткоживущие, или резонансы.

Основными характеристиками элементарных частиц являются их масса покоя, заряд, механический момент (спин), внутренняя четность и др. Кроме того, частицам приписывается ряд специфических характеристик. Так, всем барионам приписывается барионный заряд, или барионное число, равный +1, а антибарионам -1. Лептонам, входящим в электронное семейство, приписывается специфический электронно-лептонный заряд, равный +1 для электрона и нейтрино и -1 для позитрона и антинейтрино. Наряду с законом сохранения электрического заряда в природе существуют и законы сохранения барионного и обоих лептонных зарядов.



Многообразие элементарных частиц подчиняется более или менее стройной системе классификации (**Рис.1**).

Рис.1 Общая схема классификации элементарных частиц

В **Табл. 2** представлены некоторые свойства элементарных частиц со временем жизни более 10^{-20} с. В таблице указаны только масса частицы (в электронных массах), электрический заряд (в единицах элементарного заряда) и момент импульса (так называемый спин) в единицах постоянной Планка $\hbar = h/2\pi$, а также среднее время жизни частицы.

Табл.2. Свойства элементарных частиц

Группа	Название частицы	Символ		Масса (в электронных массах)	Электрический заряд	Спин	Время жизни (с)
		Частица	Античастица				
Фотоны	Фотон	γ		0	0	1	Стабилен
Лептоны	Нейтрино электронное	ν_e	$\bar{\nu}_e$	0	0	1 / 2	Стабильно
	Нейтрино мюонное	ν_μ	$\bar{\nu}_\mu$	0	0	1 / 2	Стабильно
	Электрон	e^-	e^+	1	-1 1	1 / 2	Стабилен
	Мю-мезон	μ^-	μ^+	206,8	-1 1	1 / 2	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Адроны	Мезоны		π^0	264,1	0	0	$0,87 \cdot 10^{-16}$
		Пи-мезоны	π^+ π^-	273,1	1 -1	0	$2,6 \cdot 10^{-8}$
			K^+ K^-	966,4	1 -1	0	$1,24 \cdot 10^{-8}$
		К-мезоны	K^0 \bar{K}^0	974,1	0	0	$\approx 10^{-10} - 10^{-8}$
		Эта-нуль-мезон	η^0	1074	0	0	$\approx 10^{-18}$
	Барионы	Протон	p \bar{p}	1836,1	1 -1	1 / 2	Стабилен
		Нейтрон	n \bar{n}	1838,6	0	1 / 2	898
		Лямбда-гиперон	Λ^0 $\bar{\Lambda}^0$	2183,1	0	1 / 2	$2,63 \cdot 10^{-10}$
		Сигма-гипероны	Σ^+ $\bar{\Sigma}^+$	2327,6	1 -1	1 / 2	$0,8 \cdot 10^{-10}$
			Σ^0 $\bar{\Sigma}^0$	2333,6	0	1 / 2	$7,4 \cdot 10^{-20}$
			Σ^- $\bar{\Sigma}^-$	2343,1	-1 1	1 / 2	$1,48 \cdot 10^{-10}$
		Кси-гипероны	Ξ^0 $\bar{\Xi}^0$	2572,8	0	1 / 2	$2,9 \cdot 10^{-10}$
			Ξ^- $\bar{\Xi}^-$	2585,6	-1 1	1 / 2	$1,64 \cdot 10^{-10}$
		Омега-минус-гиперон	Ω^- $\bar{\Omega}^-$	3273	-1 1	1 / 2	$0,82 \cdot 10^{-11}$

Каждая частица описывается набором физических величин - квантовых чисел - определяющих её свойства.

Наиболее часто употребляемые характеристики частиц:

Масса частицы, m . Массы частиц меняются в широких пределах от 0 (фотон) до 90 ГэВ (Z-бозон). Z-бозон - наиболее тяжелая из известных частиц. Однако могут существовать и более тяжелые частицы. Массы адронов зависят от типов входящих в их состав кварков, а также от их спиновых состояний.

Время жизни, τ . В зависимости от времени жизни частицы делятся на стабильные частицы, имеющие относительно большое время жизни, и нестабильные. К стабильным частицам относят частицы, распадающиеся по слабому или электромагнитному взаимодействию. Деление частиц на стабильные и нестабильные - условно. Поэтому к стабильным частицам принадлежат такие частицы как электрон, протон, для которых в настоящее время распады не обнаружены, так и π^0 -мезон, имеющий время жизни $\tau = 0,8 \cdot 10^{-16}$ с. К нестабильным частицам относят частицы, распадающиеся в результате сильного взаимодействия. Их обычно называют резонансами. Характерное время жизни резонансов - 10^{-23} - 10^{-24} с.

Спин J . Величина спина измеряется в единицах \hbar и может принимать 0, полуцелые и целые значения. Например, спин π , К-мезонов равен 0. Спин электрона, мюона равен 1/2. Спин фотона равен 1. Существуют частицы и с большим значением спина. Частицы с полуцелым спином подчиняются статистике Ферми-Дирака, с целым спином - Бозе-Эйнштейна.

Электрический заряд Q . Электрический заряд является целой кратной величиной от $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кулон (или $48 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЕ) - элементарный электрический заряд. Частицы могут иметь заряды 0, ± 1 , ± 2 .

Внутренняя четность P . Квантовое число P характеризует свойство симметрии волновой функции относительно пространственных отражений. Квантовое число P имеет значение +1, -1.

Наряду с общими для всех частиц характеристиками, используют также квантовые числа, которые описывают только отдельным группам частиц. Квантовые числа - барионное число B , странность s , очарование (charm) c , красота

(bottomness или beauty) b , верхний (topness) t , изотопический спин I приписывают только сильно взаимодействующим частицам - адронам.

Лептонные числа L_e, L_μ, L_τ . Лептонные числа приписывают частицам, образующим группу лептонов. Лептоны e, μ и τ участвуют только в электромагнитных и слабых взаимодействиях. Лептоны ν_e, ν_μ и ν_τ участвуют только в слабых взаимодействиях. Лептонные числа имеют значения $L_e, L_\mu, L_\tau = 0, +1, -1$. Например, e^-, ν_e имеют $L_e = +1$; $e^+, \bar{\nu}_e$ имеют $L_e = -1$. Все адроны имеют $L_e = L_\mu = L_\tau = 0$.

Барионное число B . Барионное число имеет значение $B = 0, +1, -1$. Барионы, например, p, Λ, Σ , нуклонные резонансы имеют барионное число $B = +1$. Мезоны, мезонные резонансы $B = 0$, антибарионы $B = -1$.

Странность s . Квантовое число s может принимать значения $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ и определяется кварковым составом адронов. Например, гипероны Λ, Σ имеют $s = -1$; K^+, K^- -мезоны имеют $s = +1$.

Charm c . Квантовое число c может принимать значения $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. В настоящее время обнаружены частицы, имеющие $c = 0, +1$ и -1 . Например, барион Λ_c имеет $c = +1$.

Bottomness b . Квантовое число b может принимать значения $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. В настоящее время обнаружены частицы, имеющие $b = 0, +1, -1$. Например, B^+ -мезон имеет $b = +1$.

Topness t . Квантовое число t может принимать значения $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. В настоящее время обнаружено всего одно состояние с $t = +1$.

Изоспин I . Сильно взаимодействующие частицы можно разбить на группы частиц, обладающих схожими свойствами (одинаковое значение спина, чётности, барионного числа, странности и др. квантовых чисел, сохраняющихся в сильных взаимодействиях) - изотопические мультиплеты. Величина изоспина I определяет число частиц, входящих в один изотопический мультиплет. p и n составляют изотопический дуплет $I = 1/2$; $\Sigma^+, \Sigma^-, \Sigma^0$ входят в состав изотопического триплета $I = 1$, Λ - изотопический синглет $I = 0$, число частиц, входящих в один изотопический мультиплет $2I + 1$.

G-чётность - это квантовое число, соответствующее симметрии относительно одновременной операции зарядового сопряжения \hat{C} и изменения знака третьей компоненты I_z изоспина. G-чётность сохраняется только в сильных взаимодействиях.

Адроны (от греч. *hadros* - большой, сильный; термин введен Л.Б. Окунем (СССР) в 1967), элементарные частицы, которые участвуют в сильных взаимодействиях (подвержены сильному влиянию со стороны других таких же частиц). Число обнаруженных в природе адронов велико: несколько сотен. Адронами являются протоны, нейтроны, мезоны и др. Адроны делятся на два подкласса. Адроны, которые являются бозонами, носят название мезонов. Адроны, которые являются фермионами, носят название барионов. Кроме стандартных характеристик элементарных частиц, таких как масса, время жизни, электрический заряд, спин, описываются еще и специальным зарядом, странностью, а также изотопическим спином и проекцией изотопического спина на одну из осей. Адроны обладают сохраняющимися в процессах сильного взаимодействия квантовыми числами: странностью, очарованием, красотой и др. Близкие по массе адроны, имеющие одинаковые значения указанных квантовых чисел, а также барионного числа и спина могут быть объединены в изотопические мультиплеты, включающие в себя адроны с различными электрическими зарядами. Изотопические мультиплеты, отличающиеся только значением странности, могут быть, в свою очередь, объединены в более обширные группы частиц - супермультиплеты группы $SU(3)$. В свободном состоянии все адроны (за исключением, возможно, протона) нестабильны. Те из них, которые распадаются благодаря сильному взаимодействию, имеют характерное время жизни порядка $10^{-22}-10^{-23}$ с и называются резонансами (исключение - векторные мезоны со скрытым очарованием: $J/\Psi, \Psi$ или со скрытой красотой: $\gamma, \gamma', \gamma''$, время жизни которых порядка 10^{-20} с). Адроны, распадающиеся за счет слабого или электромагнитного взаимодействия, условно называются стабильными, поскольку их время жизни на много порядков больше характерного времени сильного взаимодействия. К "стабильным" (в этом смысле) адронам, кроме нуклонов, относятся гипероны $\Lambda, \Sigma, \Xi, \Omega$, барион Λ_c , мезоны π (пи-мезон или пион), K (ка-мезон или каон), η , очарованные мезоны D, F и др. Адроны представляют собой составные системы. Большинство барионов состоит из трех кварков, а мезоны - из кварка и антикварка (хотя возможны состояния, имеющие в своем составе дополнительные пары кварк-антикварк, например мезоны из 2 кварков и 2 антикварков). Значения странности, очарования и др. подобных квантовых чисел адронов определяются числом входящих в их состав странных (s), очарованных (c), красивых (b) и др. возможных типов (ароматов) кварков и соответствующих антикварков.

Мезоны - те адроны, которые являются бозонами. Мезоны - нестабильные элементарные частицы с нулевым или целым спином, принадлежащие к классу адронов и не имеющие барионного заряда. К мезонам относят пи-мезоны, K-мезоны, многие резонансы. Массы мезонов лежат между массами электрона и протона. Существуют электрически заряженные (+ и -) и нейтральные мезоны. По величине заряд мезона (как + так и -) равен элементарному электрическому заряду. Спин мезонов равен нулю, магнитный момент отсутствует. Кроме обычных характеристик элементарных частиц, таких как масса, время жизни, электрический заряд, спин, мезоны описываются еще и специальным зарядом - странностью, а также изотопическим спином и проекцией изотопического спина на одну из осей. Обнаружены мезоны с «очарованием» и с «красотой». Мезоны ответственны за перенос сильного взаимодействия. Согласно современным представлениям мезоны представляют собой различные комбинации пар кварков.

Барионы (от греч. *barys* - тяжелый), общее название тяжелых элементарных частиц, включая протоны и нейтроны (вместе называемые нуклонами) и ряд короткоживущих частиц, которые при распаде порождают протон. Барионами называются те из адронов, которые являются фермионами. Частицы с равным единице барионным числом. Все барионы являются адронами и имеют полуцелый спин, то есть подчиняются Ферми-Дирака. К барионам, в частности, относятся нуклоны (протон и нейтрон), гипероны, очарованные барионы, а также барионные

резонансы. Все барионы, кроме самого легкого - протона, нестабильны и в свободном состоянии распадаются в конечном итоге на протон. При этом барионные резонансы распадаются благодаря сильному взаимодействию за время 10^{-23} с; Барионы, распадающиеся за счет слабого взаимодействия, имеют времена жизни на много порядков больше, поэтому и классификации адронов их условно относят к "стабильным" частицам. Барионы состоят из трех кварков, определяющих их квантовые числа (странность, очарование, красоту и др.). Предполагается также возможность существования барионов с дополнительной парой кварк-антикварк, то есть барионов, состоящих из четырех кварков и одного антикварка. В случае таких пятикварковых состояний возможны барионные состояния с положительной странностью или с изотопическим спином $5/2$. Имеются теоретические и экспериментальные указания на возможность существования так называемых дибарионов, представляющих собой связанное состояние из 6 кварков. Барионы объединяются в изотопические мультиплеты и супермультиплеты группы $SU(3)$. Наиболее известные из них: октет барионов со спином $1/2$ (p , n , Λ , Σ^+ , Σ^0 , Σ^- , Ξ^0 , Ξ^-) и декуплет барионов со спином $3/2$ (Δ^{++} , Δ^+ , Δ^0 , Δ^- , Σ^{*+} , Σ^{*0} , Σ^{*-} , Ξ^{*0} , Ξ^{*-} , Ω).

Барионное число B - квантовая характеристика частиц, отражающая установленный на опыте закон сохранения числа барионов. Понятие "барионное число" введено в 1938 Э. Штюкельбергом для объяснения стабильности протона, поскольку законы сохранения энергии-импульса, момента количества движения и электрического заряда не могут "запретить" возможности распада протона на более легкие частицы ($p \rightarrow \pi^+ + \gamma$ или $p \rightarrow e^+ + \gamma$) или аннигиляции протонов в ядрах ($pp \rightarrow e^+ + e^-$, $pp \rightarrow \pi^+ + \pi^+$). Отсутствие в природе таких переходов можно объяснить наличием у протона особого "заряда" - барионного числа, закон сохранения которого "запрещает" распад протона на мезоны и лептоны, не имеющие барионных чисел. Подобно электрическому заряду, барионное число следует считать аддитивной величиной, причем барионное число частиц и античастиц должны быть равны по абсолютной величине и противоположны по знаку. **Закон сохранения числа барионов:** во всех процессах происходящих в природе разности общего числа барионов и антибарионов сохраняется. Барионное число $B=+1$ имеют такие частицы как нуклон (p, n), гипероны (Λ, Σ, \dots) резонансы (Λ, \dots). Соответствующие античастицы имеют барионное число $B=-1$. Мезоны и лептоны имеют барионное число $B=0$. Барионные числа наблюдающих частиц легко получить если приписать кваркам барионное число $B=+1/3$, а антикваркам $B=-1/3$. Тогда все частицы состоящие из трех кварков (барионы) будут иметь барионное число $B=+1$, частицы состоящие из трех антикварков (антибарионы) - $B=-1$, частицы состоящие из кварка и антикварка (мезоны) - $B=0$.

Закон сохранения барионного числа

разрешает	запрещает
$p + p \rightarrow p + p + p + \bar{p}$ $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$ $\Lambda \rightarrow p + \pi^-$ $K^+ \rightarrow \pi^+ + \pi^0$	$p + p \rightarrow p + \pi^+$ $n \rightarrow \pi^+ + e^- + \bar{\nu}_e$

Фермионы - элементарные частицы с полуцелым спином (в атомной системе единиц). Термин происходит от фамилии итальянского физика Ферми, который разработал статистику для таких частиц (статистика Ферми-Дирака). В англоязычной литературе фермионы также обозначаются словом "matter" (материя, источник взаимодействия). Пример: электрон, протон, нейтрон (у всех спин равен $1/2$).

Бозоны - элементарные частицы, имеющие целый спин (в атомной системе единиц). Термин происходит от фамилии индийского физика Бозе, который разработал статистику для таких частиц (статистика Бозе-Эйнштейна). В англоязычной литературе для обозначения бозонов используют термин field (поле), подразумевая под этим, что они переносят взаимодействие. Пример бозона - фотон (спин равен нулю).

Лептоны – (от греч.- легкий), элементарные частицы со спином $1/2$, не участвующие в сильном взаимодействии. К лептонам относятся электрон, отрицательно заряженный мюон и тяжелый - лептон (с массой около двух протонных масс) электронное и мюонное нейтрино, нейтрино, связанное с тяжелым лептоном, и их античастицы.

Лептонный заряд – (лептонное число), внутренняя характеристика лептонов; $l = +1$ для лептонов и -1 для антилептонов. Различают: электронный лептонный заряд, которым обладает только электроны, позитроны, электронное нейтрино и антинейтрино и мюонный лептонный заряд, которым обладают только мюоны и мюонное нейтрино и антинейтрино. Алгебраическая сумма лептонного заряда каждого типа с очень высокой точностью сохраняется при всех взаимодействиях.

Кварки – гипотетические фундаментальные частицы, из которых состоят все адроны (барионы – из трех кварков, барионы – из кварка и антикварка). Кварки обладают спином $1/2$, электрическими зарядами $-2/3$ и $+1/3$ заряда протон, а также специфическим квантовым числом – «цветом». Экспериментально (косвенно) обнаружены 6 типов (ароматов) кварков: u, d, s, b, t . В свободном состоянии кварки не наблюдались. Термин введен в 1964 году независимо друг от друга М.Гелл-Манном и Д.Цвейгом.

2. Аннигиляция позитронов.

Позитрон - элементарная частица, античастица по отношению к электрону. Имеет массу и спин такие же, как у электрона, а заряд и магнитный момент, отличающийся только по знаку. Позитрон стабилен и не подвергается самопроизвольному распаду, однако он не может долго существовать из-за аннигиляции с электронами, имеющимися в любом веществе. Атомы гипотетических веществ, ядра которых образованы антипротонами и антинейтронами, должны иметь в своих оболочках позитроны. Строение позитронных

оболочек должно обуславливать химические свойства антивеществ так же, как электроны обуславливают химические свойства обычных веществ.

ПОЗИТРОН [лат. *positivus* положительный + (элек)трон], e^+ , - физически устойчивая элементарная частица, с массой, равной массе электрона, положительным зарядом, равным по абсолютной величине заряду электрона, и спином $1/2$; является античастицей по отношению к электрону и в связи с этим в средах с большим числом электронов существует очень короткое время вследствие аннигиляции. Позитроны образуются в процессах рождения пар e^+e^- гамма-квантами, при распаде мюонов и т.п.

История открытия позитрона. Радиоактивные минералы создают естественный фон излучения, поэтому по мере удаления от поверхности Земли поток радиации должен ослабевать. В 1912 г. австрийский физик Виктор Гесс провел измерения радиации, поднимаясь на воздушном шаре. Результаты оказались неожиданными: после отметки 600 м активность излучений начинала возрастать: в атмосферу проникала мощная радиация. Поначалу наблюдаемый эффект объясняли еще неизвестными атмосферными процессами или просто пылевыми облаками, занесенными с поверхности планеты. Но затем американский физик Роберт Милликен, Нобелевский лауреат по физике (1923 г.) экспериментально доказал, что "лучи Гесса" имеют неземное происхождение, и дал им название "космические". Их проникающая способность существенно больше, чем у радиоактивных излучений. Поэтому "космические лучи" - источники частиц, ускоренных самой природой. Они используются для получения самой разнообразной информации о строении материи. В процессе исследования космических лучей в их составе обнаруживались новые материальные структуры. И первой из них стал позитрон. В конце 20-х гг. Поль Дирак, получив релятивистское квантовомеханическое уравнение для электрона, которое предсказывало существование у электрона отрицательной энергии ($E < 0$). Дирак предположил, что состояния с $E < 0$ заняты, а свободные места - "дырки" - в этом заполненном фоне отвечают частицам с положительной энергией, но несущим заряд, противоположный заряду электрона, то есть положительный. Так Дирак предсказал частицу с массой электрона, но зарядом "+". Сначала положительную заряженную частицу отождествляли с протоном, но протон - слишком массивная частица, чтобы вписаться в релятивистскую квантовую теорию. "Антиэлектрон" Дирака недолго оставался гипотезой. В 1932 г. он был обнаружен американским физиком Карлом Андерсоном в составе космических лучей. Андерсон построил специальную камеру Вильсона, поместив ее в очень сильное магнитное поле. Такое устройство позволяло наблюдать и фотографировать треки заряженных частиц, по интенсивности трека судить о массе частицы, а по направлению отклонения трека в магнитном поле - о знаке заряда. На фотографии, сделанной 2 августа 1932 г.: ней впервые запечатлен "фотопортрет" позитрона - след, оставленный частицей, двигавшейся снизу вверх. По характеру отклонения в магнитном поле очевидно, что частица имеет положительный заряд и не может быть отождествлена с протоном. Андерсон предложил назвать положительный электрон позитроном. Одновременно с Андерсоном в Кавендишевской лаборатории проблемами космических лучей занимались Патрик Блэккетт и Джузеппе Оккиалини. Они применили усовершенствованную камеру Вильсона, связанную с двумя счетчиками Гейгера-Мюллера. Благодаря удачной конструкции прибора исследователи весной 1933 г. получили несколько десятков фотографий, 3/4 из которых фиксировали треки высокоэнергетических частиц. При этом почти половина следов принадлежала частицам, имеющим массу электрона и несущим положительный заряд. Так позитрон был открыт вторично. Блэккетт и Оккиалини опираясь на теоретические представления Дирака показали, что часть энергии космических лучей превращается в позитрон-электронные пары. Минимальная энергия, необходимая для подобных превращений, не очень велика. Порядок энергии оказывался таким, что рождение пар могло происходить и под действием гамма-излучения некоторых радиоактивных изотопов. В веществе позитрон имеет крайне малое время жизни, поскольку при встрече с электроном аннигилирует, а энергия $2mc^2$ передается фотонам. Напротив, фотоны, обладающие большой энергией, способны порождать электрон-позитронную пару. Таким образом, энергия в форме космических лучей или гамма-лучей при соответствующих условиях может превращаться в пары частиц и, напротив, эти пары могут рекомбинировать и превращаться в энергию (в процессе аннигиляции). Этот вывод имел принципиальное значение в связи с фундаментальным принципом эквивалентности энергии и массы. Карл Андерсон был удостоен половины Нобелевской премии по физике с краткой формулировкой "за открытие позитрона", а вторую половину вручили Виктору Гессу ("за открытие космических лучей") - человеку, который обнаружил первым эти лучи и тем самым дал ученым новый объект исследований, приведших ко множеству неожиданных открытий.

Позитронный или β^+ -распад связан с превращением протона в нейтрон и сопровождается уменьшением Z на единицу. Этот тип распада встречается у ядер, обладающих избытком протонов по сравнению со стабильным изобаром. Процесс β^+ -распада был обнаружен спустя несколько лет после того, как существование позитрона было постулировано Дираком из чисто теоретических соображений. Вслед за обнаружением позитрона - сначала в космических лучах, а затем при процессах β^+ -распада - вскоре последовало открытие процессов образования пар позитрон-электрон и их аннигиляция.

Образованием пар называется процесс превращения фотона в электрон и позитрон; энергия фотона должна быть не менее 1.02 Мэв ($2mc^2$). Можно показать, что в пустоте этот процесс не происходит, так как в этом случае не соблюдаются законы сохранения энергии и импульса. Однако образование пар может происходить в поле ядра, которое поглощает некоторую долю импульса и энергии. Сечение этого процесса возрастает с увеличением Z ядра и энергии фотона. Процесс аннигиляции является причиной чрезвычайно малой продолжительности жизни позитрона; как только в море электронов возникает дырка, она вновь быстро заполняется электроном. Энергия, связанная с аннигиляцией, обычно выделяется в виде двух γ -квантов, вылетающих, согласно закону сохранения импульса, в примерно противоположных направлениях. Значительно реже испускается один γ -квант; это возможно, если участвующий в процессе аннигиляции электрон сильно связан (например, находится на одной из внутренних орбит) и избыток импульса может передаться ядру. Двухфотонная аннигиляция происходит в основном при участии очень медленных позитронов, скорость которых в результате предшествующих процессов ионизации упала почти до нуля. Поэтому энергия каждого из испускаемых γ -квантов равна mc^2 (0.51 Мэв). Это характерное излучение называют аннигиляционным излучением.

Характеристики аннигиляционного излучения позитронов зависят от химического состава среды, в которой происходят акты аннигиляции. В частности, такие величины, как среднее время жизни позитрона, а также доля аннигиляций с излучением трех фотонов вместо двух, связаны друг с другом и могут в значительной мере изменяться.

Почти всегда аннигиляция происходит после того, как позитроны замедляются до тепловых энергий. Вероятность аннигиляции зависит от относительной ориентации спинов позитрона и электрона: аннигиляция в синглетном состоянии (спины антипараллельны) примерно в 1100 раз более вероятна, чем в триплетном (спины параллельны). Аннигиляция в синглетном состоянии дает два фотона, а в триплетном-три. Именно эта разница в числе фотонов и обуславливает большое различие вероятностей аннигиляции в синглетном и триплетном состояниях. Если взаимная ориентация спинов частиц при каждом соударении определяется законом случая, то триплетные состояния реализуются втрое чаще синглетных и отношение вероятности двухфотонных и трехфотонных аннигиляций составит $1100/3=370$. Время жизни позитронов относительно аннигиляции зависит от электронной плотности в тормозящем веществе; для большинства металлов оно равно примерно $1.5 \cdot 10^{-10}$ сек.

3. Позитроний.

Позитроний - легчайший водородоподобный атом, состоящий из одного позитрона и одного электрона. Обозначается символом Ps. Существует в двух формах- пара позитроний (синглетное состояние 1S_0) с антипараллельными спинами e^+ и e^- и ортопозитроний (триплетное состояние 3S_1) с параллельными спинами e^+ и e^- . Время жизни пара-позитрония в вакууме $1.25 \cdot 10^{-10}$ с (1,25 нс), он погибает в следствии аннигиляции позитрона с электроном с испусканием **двух** γ -квантов; орто-позитроний живет в вакууме $1.4 \cdot 10^{-7}$ сек (142 нс) и погибает с испусканием **трех** γ -квантов.

ПОЗИТРОНИЙ - связанная система из электрона (e^-) и позитрона (e^+), по структуре подобная атому водорода; нестабилен - через 10^{-7} или 10^{-10} с (соответственно при антипараллельных и параллельных спинах частиц) происходит аннигиляция $e^+ \cdot e^-$).

Физик Мартин Дейч нашел остаточные следы распада позитрония в 1951 году, когда он изучал податомные частицы. Он наблюдал долгопериодную компоненту аннигиляции позитронов (с помощью методики задержанных совпадений). Позитроний – водородоподобный атом (в нем роль положительного ядра играет атом) состоит из позитронов (антиэлектронов) и электронов. Существование позитрония было предсказано в 1941 году, то есть через девять лет после открытия позитрона и через 13 лет после первого предсказания П. Дирака о существовании антиматерии.

Образование атомов позитрония наиболее вероятно в конце замедления позитронов, когда их энергия (несколько электроновольт) уже недостаточна для ионизации и возбуждения молекул среды, но еще превышает разность между потенциалом ионизации этих молекул и энергией связи e^+ и e^- в Ps (6.8 эв). Атомы позитрония могут подобно водородным атомам вступать в различные химические реакции; таковы: присоединение по ненасыщенным водородным связям, замещение других атомов, окисление: $Ps + O_x = e^+ + Red$. Кроме того, они могут испытывать аннигиляцию, распадаясь на 2γ -кванта в момент соударения с какой-либо молекулой, и конверсию, в которой при столкновении со свободными атомами и радикалами орто-форма переходит в пара-форму. Все эти процессы наиболее характерны для орто-позитрония, как обладающего большим собственным временем жизни. Поэтому участие позитрония во всевозможных химических реакциях (химия позитрония) может изучаться по наблюдению гибели орто-позитрония с помощью различных радиотехнических схем, регистрирующих уменьшение времени жизни позитрония или вероятности его уничтожения с испусканием трех γ -квантов.

Таким образом, при столкновении замедленного позитрона с электроном (до того, как произойдет аннигиляция) возможно образование промежуточной связанной системы - атома позитрония (e^+e^-). Позитроний, Ps, - легкий изотоп атомарного водорода с вдвое меньшей приведенной массой, вдвое меньшим ионизационным потенциалом (0.8 эв) и удвоенным боровским радиусом. Если бы после своего образования атомы позитрония не вступали ни в какие взаимодействия, то их число в триплетном состоянии оставалось бы втрое больше, чем в синглетном и, таким образом, трехфотонные аннигиляции происходили бы втрое чаще двухфотонных. Поскольку собственное время жизни позитрония относительно аннигиляции в синглетном и триплетном состояниях $1.25 \cdot 10^{-10}$ сек и $1.4 \cdot 10^{-7}$ сек соответственно, то четверть всех актов аннигиляции происходила бы за время порядка 10^{-10} сек, а три четверти - за 10^{-7} сек; в случае, когда позитроний не образуется, долгоживущая компонента отсутствует и средняя продолжительность жизни составляет 10^{-10} сек. Не следует думать, что все позитроны аннигилируют в составе позитрония. В действительности образование позитрония возможно лишь в течение около 20% времени замедления; в остальное время позитроны аннигилируют в столкновениях как свободные частицы.

Итак, что позитрон и электрон образуют связанную систему (позитроний), похожую на атом водорода, в которой роль ядра (протона) играет позитрон. На самом деле сравнение позитрония с атомом водорода не совсем точно. В атоме водорода протон значительно тяжелее электрона (в 1836 раз), и поэтому с большой точностью можно считать, что движется только электрон, а протон стоит на месте. Про позитроний так говорить нельзя: массы позитрона и электрона одинаковы. Позитроний лучше представлять как систему двух

зарядов, которые обращаются вокруг общего центра масс, находясь на одинаковом расстоянии от него. Поэтому позитроний выглядит как вращающийся электрический диполь. Расстояние между электроном и позитроном может либо оставаться постоянным, либо изменяться. В первом случае орбиты частиц являются круговыми, во втором – эллиптическими. Хотя позитроний в целом – система нейтральная (его заряд равен нулю), это не означает, что он не окружен электрическим полем. Поля не было бы, если бы оба заряда располагались в одном месте. В позитронии же заряды находятся на расстоянии примерно $0,2 \cdot 10^{-8}$ см, а потому поле, создаваемое позитроном, не уничтожается полностью полем, которое создается электроном. В результате позитроний может притянуть к себе еще один заряд – электрон или позитрон, и образовать связанную систему, состоящую из трех частиц.

Систему, состоящую из двух электронов и одного позитрона, удалось создать в 1980 г. американцу Миллсу. Её называли отрицательным ионом позитрония. Обозначают этот ион Ps^- . В опытах Миллса пучок позитронов проходил в вакууме через тонкую ($4 \cdot 10^{-7}$ см) пленку углерода; при этом позитроны захватывали электроны и образовывали Ps^- . На 104 позитрона, проходящих через пленку, возникало 3 Ps^- . Ps^- -система слабо связанная: когда позитроний присоединяет к себе электрон, выделяется энергия, равная 0,3266 эВ. Для сравнения скажем, что, для того, чтобы «разорвать» позитроний, надо затратить энергию 6,5 эВ. Ps^- распадается с излучением двух γ -квантов с временем жизни 0,5 нс. Должен существовать и положительный ион позитрония Ps^+ , аналог иона молекулы водорода, содержащего два протона и один электрон. Но он пока не получен.

В 1999 г. американские ученые Н.Чжанг и Д.Шредер методами математического моделирования доказали возможность существования молекулы, состоящей из атома кислорода и двух атомов позитрония (т.е. связанных электрона и позитрона). Такое соединение, получившее название "позитронная вода", представляет несомненный интерес с точки зрения изучения электромагнитного взаимодействия трех заряженных частиц. С помощью метода статистических испытаний (метод Монте-Карло) были проанализированы различные конфигурации из атома кислорода, позитронов и электронов. Оказалось: энергия связи молекулы позитронной воды (Ps_2O) равна 1,27 эВ, что меньше энергии диссоциации системы Ps-PsO . Это означает возможность существования устойчивого соединения Ps_2O со средним временем жизни 220 пикосекунд. Позитронную воду, вероятно, можно было бы получить при облучении импульсным потоком позитронов тонкого слоя атомов кислорода, адсорбированного на металлической подложке. Однако современные источники позитронов пока не обладают достаточной интенсивностью.

4. Реакции позитрония.

Химическая информация о среде, в которой происходит аннигиляция, может быть получена путем анализа реакций с участием позитрония. Наблюдаемой в опытах величиной является скорость превращения долгоживущего триплетного позитрония в короткоживущий синглетный или же в свободные позитроны. Так, незначительная добавка NO или NO_2 (но не N_2O) к газу-замедлителю вызывает исчезновение долгоживущей компоненты. Электронный обмен между позитронием и молекулой с нечетным числом электронов может приводить к опрокидыванию спина; в то же время этот процесс затруднен при обмене электроном между позитронием и молекулой, имеющей четное число электронов, ибо при этом требуется образование триплетного состояния молекулы. Были измерены скорости реакции окисления триплетного позитрония в водных растворах под действием различных окислителей. Возникающие при этом свободные позитроны аннигилировали далее за время $5 \cdot 10^{-10}$ сек. Установлено, что продолжительность жизни триплетного позитрония понижалось от $1,8 \cdot 10^{-9}$ сек в чистой воде до $0,7 \cdot 10^{-9}$ сек в 0,125 М растворе HgCl_2 . Скорость реакции окисления пропорциональна концентрации окислителя, при заданной же концентрации она возрастает с увеличением стандартного потенциала окислителя. Это справедливо и в случае обычных реакций передачи электрона.

5. Мюоний.

В качестве положительно заряженного ядра атома может использоваться не только протон или позитрон, но и любая другая положительно заряженная частица, например, мюон.

Мюон [сокр. мю-мезон] — физически неустойчивая элементарная частица с массой покоя, равной 207 электронных масс, зарядом, равным положительному или отрицательному электрическому заряду и спином 1/2; время жизни мюона равно $2,2 \cdot 10^{-6}$ с; относится к классу лептонов. Отрицательно заряженный мюон является античастицей по отношению к положительно заряженному мюону, и наоборот.

Положительный мюон способен захватывать на свою орбиту обычный электрон, образуя мюоний, аналог атома водорода.

Мюоний - нестабильная связанная система из положительно заряженного мюона (μ^+) и электрона (e^-), по структуре аналогичная атому водорода. Время жизни мюония около 10^{-6} с. Атомная водородная система, состоящая из положительного мюона в качестве центрального ядра и электрона, является модельным легким аналогом атомарного водорода.

Преобладание электромагнитной природы взаимодействия мюонов с ядрами и электронами, а так же несохранение четности при рождении и распаде мюонов обуславливают перспективность их применения для химических исследований.

Как известно, мюоны не ступают в сильные взаимодействия с ядрами в отличие от пионов (π -мезонов), которые считаются квантами ядерного поля. В ядерных столкновениях при высоких энергиях образуются пионы, а не мюоны; мюоны возникают лишь как вторичные частицы при распаде заряженных пионов. Мюон в свою очередь нестабилен и распадается на электрон, нейтрино и антинейтрино. В этих двух процессах распада наблюдается несохранение четности. Рассмотрим пучок мюонов, образующихся при распаде пионов - спины мюонов выстроены вдоль импульса, направление которого выберем за ось z . Если затем пучок мюонов останавливается в поглотителе и изменяется угловое распределение распадных электронов, то числа электронов, регистрируемых под углами θ и $\pi-\theta$ по отношению к оси z , будут различны. Деполяризация наблюдалась в опытах, в которых регистрируемая асимметрия в β -распаде мюонов уменьшалась примерно вдвое при использовании вместо графита фотоэмульсии (желатина и бромистое серебро) в качестве тормозящего материала, Зависимость деполяризации от химического окружения делает мюоны потенциально полезными для химических исследований.

Магнитное взаимодействие положительного мюона с электронами - преобладающий механизм деполяризации. Оно сопровождается кулоновским притяжением двух частиц, что приводит к образованию мюония (μ^+e^-) аналогично образованию позитрония. Наблюдалась на опыте существенная химическая специфичность деполяризации: она отсутствует в металлах, полупроводниках и в органических галоидопроизводных вроде $CNBr_3$ и CCl_4 , деполяризация достигает почти 100% в S , P , $NaCl$ и $AgBr$ и принимает промежуточные значения в углеводородах, H_2O , MgF_2 и тефлоне.

***Поляризованные (ориентированные) ядра** - атомные ядра, спины которых ориентированы не хаотично, а имеют преимущественную направленность в пространстве.*

Атом мюония (Mu) по основным параметрам (размер, ионизационный потенциал и т.п.) близок к атому H , отличаясь от последнего массой ($m_{Mu} \sim m_H/9$) вполне аналогичен водороду и в твердом теле μ^+ -мезоны занимают такие же положения равновесия, какие заняли бы замедляющиеся в нем протоны. С помощью теории кинетического изотопного эффекта можно оценить разницу в скоростях химических реакций водорода и мюония. Установлено, что при нормальных условиях изотопный эффект незначителен. Есть одно обстоятельство, которое будучи малосущественным для реакций обычных атомов, даже таких легких, как водород, для реакций мюония может приобретать решающее значение - квантово-механический туннельный эффект. По сравнению с предсказаниями классической теории скорость химической реакции значительно возрастает. Для зависимости скорости химической реакции от температуры закон Аррениуса же не имеет места: уже при комнатной температуре мы находимся в квантовой области.

Одной из наиболее существенных характеристик мюония является величина поляризации мюона, находящегося в составе мюония. По изменению поляризации мюония можно судить о взаимодействиях мюония с веществом. Мюониевый метод изучения физико-химических процессов сочетает возможности методов ЯМР и ЭПР, дает уникальную информацию при исследованиях реакционных способностей химических соединений и других характеристик вещества.

Важнейшей предпосылкой для проведения исследований взаимодействия мюония со средой является выяснение условий его идентификации. Идея очевидна: поскольку мюоний подобен атомарному водороду, в том числе и по химическим свойствам, его обнаружение возможно в химически инертных средах, когда скорость химических реакций или других процессов, приводящих к деполяризации мюония, мала по сравнению с временем жизни мюона ($2,2 \cdot 10^{-6}$ с). Наибольший интерес вызывает, естественно, наличие мюония в конденсированной фазе вещества как по методическим причинам (существенное увеличение плотности остановок мюона в среде и, соответственно, статистической обеспеченности эксперимента), так и в связи с широким спектром исследуемых процессов.

6. Мезоатомы и мезомолекулы.

С химической точки зрения интерес представляют не только μ^+ - мезоны, но и μ^- - мезоны, поскольку последние могут замещать электроны в атомах и молекулах, образуя мезоатомы (иногда их называют мюонными атомами).

***Мезоатом** [см. мез(о)...] — атом, в котором один из электронов замещен отрицательно заряженным мюоном; в мезоатоме мюоны расположены в сотни раз ближе к ядру, чем электроны в обычном атоме. В более широком смысле, мезоатом — атомоподобная система, в которой силы электростатического притяжения связывают положительное ядро с одним (или несколькими) отрицательно заряженными мюонами (мюонный атом) или адронами (адронный атом). Мезоатом может содержать также электроны.*

***Адроны** - элементарные частицы, участвующие в сильном взаимодействии (барионы и мезоны, включая все резонансы).*

Барионы - /от греч. - тяжелый/, "тяжелые" элементарные частицы с полуцелым спином и массой, не меньшей массы протона, участвуют во всех известных фундаментальных взаимодействиях; к барионам относятся нуклоны, гипероны и многие из резонансов.

Раздел химии, изучающий и использующий химические превращения мезоатомов, называется мезохимией.

Мюоны были впервые обнаружены в 1936 г. американскими физиками К.Андерсоном и С.Неддермейером. Отрицательный мюон удивительно похож на электрон: у них одинаковый электрический заряд, спин, оба аналогичным образом участвуют в слабых и электромагнитных взаимодействиях. Единственное видимое их отличие заключается в массе: мюон в 206,8 раза тяжелее электрона. Именно из-за большей величины массы мюон утерял стабильность. В отличие от электрона ему есть на что распадаться. Он действительно распадается на электрон и пару нейтрино. За этот распад ответственны слабые взаимодействия. Согласно теории время жизни мюона обратно пропорционально пятой степени его массы и равно $2,2 \cdot 10^{-6}$ с. Основным источником мюонов в космических лучах и на ускорителях служат пи-мезоны, распадающиеся на мюон и нейтрино.

Зная о сходстве мюона с электроном, нетрудно представить себе экзотические атомы, в которых один из электронов заменен на отрицательный мюон. Такие атомы действительно наблюдались экспериментально. Простейший из них – мюонный водород, в котором μ^- вращается вокруг протона. По размерам такой атом в 207 раз меньше обычного атома водорода. Можно сделать еще один шаг и представить себе мезомолекулу – два ядра, соединенные между собой не электроном, как обычно, а мюоном. Например, ион молекулярного дейтерия *dde* представляет собой два дейтона и общий электрон. Дейтоны находятся в нем на расстоянии порядка двух боровских радиусов.

При взаимодействии отрицательного мю-мезона с веществом, из-за отрицательного заряда μ^- образование мюония невозможно. Тем не менее происходит образование другого интересного химического вещества- μ -мезоатома или μ -мезомолекулы, в которых μ^- оказывается захваченным на стабильную орбиту атома или молекулы. Непосредственным доказательством существования таких соединений служит характеристическое рентгеновское излучение, испускаемое μ^- -мезонами при каскадных атомных переходах в процессе захвата, вплоть до 1s-состояния.

Интересная химическая информация может быть получена не только из данных по деполяризации, но также и при изучении захвата μ^- на молекулярные, а затем и на атомные орбиты. Чем, например, определяются вероятности захвата μ^- различными атомами, входящими в состав тормозящей среды? Теоретическое рассмотрение предсказывает пропорциональность относительных вероятностей захвата произведению относительного числа соответствующих атомов на их атомный номер. Такой вывод был подтвержден в опытах со сплавами, но оказался неприменим к экспериментам с другими веществами.

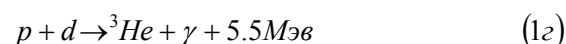
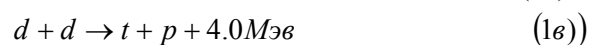
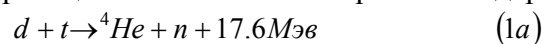
Существует периодичность в характеристиках захвата μ^- -мезонов окислами различных элементов. π^- -мезонов способны перезахватываться с водородных атомов на более тяжелые, в зависимости от того, исследуются ли смеси или химические соединения с участием водорода. Эти результаты представляются перспективными для изучения химических связей путем наблюдения захвата отрицательных мезонов.

Уже давно известно, что, в мезоатоме температура кристаллической решетки способна влиять на протекание внутриядерных реакций. Можно предположить, что будет и обратный эффект - энергия возбуждения ядра может передаваться кристаллической решетке (если последняя не разрушится при этом). Если удастся стабилизировать сам мезоатом то будет стабилизировано радиоактивное ядро (произойдет мезонное охлаждение ядра). Необходимую напряженность магнитного поля в окрестностях ядра можно достигнуть, подобрав кристаллическую структуру с соответствующим внутрикристаллическим магнитным полем. В этих условиях, обычные атомы самостоятельно будут переходить в состояние, подобное мезоатому без внешнего облечения мюонами.

7. Мюонный катализ ядерного синтеза

С образованием μ^- -мезоатомов и мезомолекул связаны надежды на катализ ядерных реакций μ^- -мезонами. В качестве примера остановимся на реакции термоядерного синтеза.

Рассмотрим следующие ядерные реакции синтеза гелия и трития из ядер – изотопов водорода:



Здесь выделение энергии в миллионы раз превышает таковое при обычном горении.

Для протекания реакций (1) сталкивающиеся ядра должны сблизиться до расстояния $R=4 \cdot 10^{-11}$ см (это значение – примерно удвоенный размер таких ядер и по порядку величины соответствует радиусу действия ядерных сил). Однако такому сближению препятствуют действующие между ядрами силы кулоновского (электростатического) отталкивания. Для того, чтобы ядра могли сблизиться до расстояния R и могла произойти реакция синтеза, энергия их относительного движения должна удовлетворять условию

$$\varepsilon \geq \varepsilon_{\text{пор}} = 0.4 \text{ МэВ} \quad (2)$$

Поэтому согласно классическим представлениям ядерные реакции синтеза из-за кулоновского отталкивания носят пороговый характер: для их протекания энергия ядер должна превышать значение $\varepsilon_{\text{пор}}$. При термоядерном синтезе в плазме необходимые значения энергии получаются за счет теплового движения ядер. Температура, при которой характерные значения энергии теплового движения совпадают с пороговым значением, $T_0 = 3 \cdot 10^9$ К. (Напомним, что 1 эВ = 12000 К). За счет флуктуации энергии частиц при их тепловом движении, ядерный синтез возможен и при температурах ниже T_0 . Однако вклад этих процессов незначителен. Оценка (2) требуемых значений энергии представляется слишком завышенной. Известно, что термоядерный синтез в недрах Солнца протекает при температуре $T = 15 \cdot 10^6$ К. Причиной является туннелирование через кулоновский барьер, связанное с проявлением волновых свойств, присущих микрочастицам. Квантово-механические расчеты показывают, что при температурах плазмы $T < 10$ кэВ $= 10^8$ ядерный синтез в ней протекает исключительно благодаря туннелированию ядер через кулоновский барьер.

Мюон может выступить в качестве катализатора реакций ядерного синтеза. Свойства мюона аналогичны свойствам электрона. Однако он существенно (в 207 раз!) тяжелее электрона, и является нестабильной частицей со временем жизни $\tau_\mu = 2.2 \cdot 10^{-6}$ с. Совместно с ядрами изотопов водорода мюон может образовывать связанные системы, подобные соответствующим обычным атомным системам (таким, как атом водорода или молекулярный ион H_2^+ с возможной заменой ядер-протонов на d и t). Существенно, что размеры мюонных систем в 200 раз меньше размеров обычных атомов. Так, в молекулярном ионе H_2^+ расстояние между ядрами составляет 10^{-8} см, а расстояние между ядрами в положении равновесия в межомолекулярных ионах водорода (p μ , dd μ , dt μ и др.) составляет $5 \cdot 10^{-11}$ см.

Это легко показать. Начнем сначала с обычного водорода. Центробежная сила равна силе кулоновского притяжения, т.е. $mv^2 = e^2/R$ (m – масса электрона; v – его линейная скорость; e – заряд; R – радиус орбиты). Импульс электрона связан с длиной волны де Бройля L соотношением $L = h/m \cdot v$ (h – постоянная Планка). Согласно постулату Бора на орбите должно помещаться целое число электронных полувольт $2 \cdot \pi \cdot R = n \cdot L/2$. Для низшей орбиты ($n = 1$) отсюда следует, что скорость орбитального движения электрона равна: $v = h' / mR$ ($h' = h/(2 \cdot \pi)$). Подставляя это выражение в первое соотношение, получаем для радиуса Бора: $R = h'^2 / m \cdot e^2$. Т.к. $h = 10^{-27}$ эрг·с, а масса электрона $m = 9.1 \cdot 10^{-28}$ г, то $R = 5.3 \cdot 10^{-9}$ см. Это – размер обычного атома водорода. Для атома мюонного водорода вместо массы электрона подставим массу мюона. Такой атом имеет в 207 раз меньшие размеры: $R_\mu = 2.5 \cdot 10^{-11}$ см.).

Мюон способен при комнатных температурах настолько сблизить ядра изотопов водорода, что произойдет их слияние, т.е. осуществится реакция термоядерного синтеза.

Напомним идею традиционного («горячего») термоядерного синтеза. Для осуществления ядерной реакции синтеза необходимо сблизить ядра на расстояние порядка 10^{-11} см, а для этого надо преодолеть колоссальные силы электростатического отталкивания. Какую энергию следует затратить на сближение двух частиц с электрическим зарядом протона? Простые оценки дают значения порядка 10 кэВ: затраченная энергия оказывается много меньше получаемой, т.е. процесс энергетически выгоден. Действительно, из закона Кулона следует, что энергия взаимодействия электрических зарядов e на расстоянии r равна $W \sim e^2/r$. Подставляя численные значения $e = 4.8 \cdot 10^{-10}$ ед. CGSE, $r = 10^{-11}$ см, и по порядку величины получаем $W \sim 10^{-8}$ эрг = 10 кэВ. Если каким-то образом сообщить ядрам энергию порядка 10 кэВ, необходимую для преодоления кулоновского барьера отталкивания, то произойдет реакция синтеза. Выход ищут на пути повышения температуры. Если тепловая энергия kT первоначальных ядер будет порядка электростатической энергии, то высокие скорости ядер помогут им преодолеть кулоновский барьер отталкивания, и реакция синтеза станет возможной. Используя численное значение постоянной Больцмана $k = 1.4 \cdot 10^{-16}$ эрг/К, получаем оценку для температуры $T \gg 10^8$ К. Нагреть смесь легких ядер до температур порядка ста миллионов градусов – вот одна из главных проблем на пути осуществления управляемой термоядерной реакции синтеза. Очень сложная задача. Быть может, мюонный катализ ядерных реакций синтеза даст более простой способ получения энергии?

В мезомолекуле ddm дейтоны сблизятся до расстояний порядка $5 \cdot 10^{-11}$ см. Но именно при таких расстояниях уже идут ядерные реакции синтеза. Получается, что не надо нагревать смесь ядер до немыслимых температур – достаточно образовать мезомолекулу, и два ядра «сами собой» сблизятся на нужные нам расстояния. В такой молекуле локально, в малом объеме возникнут условия, похожие на те, что создаются в центре термоядерного взрыва или существуют в недрах звезд. Тогда произойдет реакция слияния ядер, и этот микровзрыв выбросит на свободу мюон, который никак не будет затронут процессом синтеза, и сможет вновь участвовать в образовании следующей мезомолекулы. Мюон сам в реакции не участвует, хотя и способствует ее протеканию, – он служит катализатором. При этом нужные условия создаются только для тех ядер, которые участвуют в слиянии и до поры до времени не затрагивают прочих ядер.

В принципе, основная идея μ -катализа ядерных реакций выглядит просто. Находящийся в водородной среде, содержащей ядра - изотопы d и t, свободный мюон образует сначала мюонный атом ($d\mu$, $t\mu$), а затем и мезомолекулярный ион. В таком ионе благодаря его малым размерам достаточно быстро протекает соответствующая ядерная реакция синтеза (1). При этом происходит высвобождение мюона (если его не подхватит образующееся в реакции заряженное ядро) и цепочка описанных превращений повторяется до момента распада мюона.

Физический механизм протекания ядерных реакций в мезомолекулярных ионах связан с туннелированием ядер через разделяющий их кулоновский барьер. Энергия связи мезомолекулярного иона (в основном состоянии) составляет около 300 эВ и энергия мюона в ионе равна – 3.1 кэВ. Однако, когда ядра

при образовании водородоподобного мюонного атома сближаются до ядерных расстояний, мюон уже не различает их по отдельности, а «чувствует» лишь их суммарный заряд. При этом энергия мюона, как и в ионе гелия, составляет 11.3 кэВ. Кинетическая энергия ядер при их столкновении равна 8 кэВ, причем для различных ядер-изотопов. После протекания ядерной реакции мюон может быть подхвачен образующимся в реакции заряженным ядром – ядром гелия в реакциях (1а), (1б). Оказываясь при этом связанным в мезоатомный ион μHe , мюон уже перестает выступать в роли катализатора ядерного синтеза. Именно это обстоятельство существенно сказывается на эффективности μ -катализа, то есть на числе инициируемых мюоном ядерных реакций. Отравление катализатора существенно для реакций с образованием ^3He и неважно при ^4He . Малость вероятности прилипания мюона к α -частице в реакции (1а) делает ее наиболее перспективной, и последнее развитие μ -катализа связано с реакциями в смеси дейтерия и трития.

Один мюон может инициировать свыше 100 актов ядерной реакции $dt \rightarrow n^4\text{He}$ (1а). При этом общее высвобождение энергии составляет 2000 МэВ. Поскольку оно существенно превышает энергетические затраты на рождение (ускорение) одного мюона (100 МэВ), то на первый взгляд может показаться, что уже непосредственно одного мюонного катализа возможно решение проблем энергетики. Однако из-за сопутствующих затрат энергии такой способ ее получения оказывается нерентабельным (слишком низок КПД).

Низкое значение КПД «холодного синтеза» связано с тем, что мюон живет всего около двух микросекунд. За это время он должен успеть образовать мезоатом, затем мезомолекулу и, наконец, должна совершиться реакция синтеза. Если мюон распадется раньше, чем произойдут все эти события, то мезоатомы окажутся бесполезными. Успешные эксперименты, осуществленные еще в 1957 г., показали, что времени достаточно. Дело, однако, в том, что для производства мюонов надо затратить энергию. Нужно разогнать протоны в ускорителе, направить их на мишень. Там неизбежны большие потери, так как энергия будет уноситься осколками соударений. Среди осколков имеются пионы, которые, распадаясь, дадут желанные мюоны. При этом еще значительная часть энергии будет унесена нейтрино. Мюоны теряют энергию, замедляясь в смеси дейтерия и трития. Кроме того, имеет место отравление катализатора: иногда мюон не освобождается, а остается связанным в мезоатоме (захватывается на орбиту образовавшегося ядра гелия) и не может выступать в роли катализатора. Поэтому необходимо, чтобы число циклов было как можно больше. Напомним, что при слиянии ядер дейтерия и трития выделяется 17,6 МэВ энергии, поэтому при 100 реакциях, произведенных одним мюоном, можно получить 2-3 ГэВ. Это не окупает энергетические затраты (6 – 12 ГэВ). Чтобы мюонный катализ пошел в жизнь, нужно либо увеличить число реакций, в которых мезоатом участвует как катализатор (более 500), либо удешевить фабрику мезонов. Ожидается, что более эффективны не протонные, а дейтонные ускорители. При столкновении дейтронов с ядрами мишени π -мезоны, являющиеся источником отрицательно заряженных мюонов, рождаются более охотно. По-видимому, дейтроны должны быть ускорены до энергии порядка 1600 МэВ.

Историческая справка. Впервые на способность мезонов вызывать ядерные реакции указал английский ученый Ф. Франк в 1947 г. Мюон и π -мезон, наблюдавшиеся в космических лучах, принимали сначала за одну частицу. В 1947 г. в фотоэмульсиях были обнаружены необычные треки: из точки остановки первоначального мезона выходил другой трек, интерпретированный как рождение новой частицы в результате распада старой. Франку введение новой частицы для интерпретации необычных треков в фотоэмульсиях показалось слишком фундаментальным предположением, поэтому он искал другие интерпретации этим опытам. Один из вариантов, которые он рассмотрел, заключался в следующем. В точке остановки образовывается мезоатом. В силу своей нейтральности он может близко подойти к ядру дейтерия и образовать мезомолекулу, в которой произойдет указанная реакция синтеза протия с дейтерием. Освободившийся мюон унесет при этом почти всю выделившуюся энергию, что и объясняет появление нового трека. В 1948 г. А. Д. Сахаров, узнав о работе Франка, предложил пути практического применения использования мюонов. Андрей Дмитриевич уже тогда думал о мирном использовании ядерной энергии. Рассматривая вопрос о ядерных реакциях, вызываемых мюонами в жидком дейтерии или смеси дейтерия и трития, он обнаружил, что если образуются мезомолекулы $dd\mu$ и $d\mu$, то почти мгновенно легкие ядра вступят в реакцию синтеза. При этом мюон освободится, вновь образуя мезоатом и мезомолекулу и вызовет новую реакцию синтеза и т. д. Иными словами, мюон может стать катализатором ядерных реакций синтеза. А. Д. Сахаров показал, что скорость реакции синтеза после образования мезомолекулы очень велика. Столь же мгновенно происходит захват мюона в вещество, т. е. образование мезоатома. Поэтому скорость всего цикла в целом определяется в основном скоростью образования мезомолекул. Тогда эта работа была помещена в отчете Физического института АН СССР, но о ней практически никто не знал. В 1954 г. была опубликована работа Я. Б. Зельдовича, где он оценил вероятность образования мезомолекулы $\pi d\mu$ и нашел, что за время своей жизни π -мезон может образовать мезомолекулу лишь с вероятностью в несколько процентов. А в конце 1956 г. американский физик Л. Альварес (*Alvarez*) такое явление открыл. Произошло это случайно, он работал с водородной пузырьковой камерой, облучаемой пучком К-мезонов. Но туда влетали и мюоны, которые ему только мешали. Альварес заметил, что примерно 1/150 часть остающихся в камере мюонов дает следующую картину треков: из точки остановки мюона, или из точки некотором расстоянии от нее, начинается новый след мюона, длина которого (1,7 см) свидетельствует об энергии мюона 5,4 МэВ. Получалось, как будто мюон тормозился в камере, останавливался и затем вновь откуда-то раздобывал энергию 5,4 МэВ. Рассказывают, что правильное объяснение почти сразу же нашел Э.Теллер, – он предложил тот же механизм, на который когда-то указал Франк. Небольшое расстояние между точками остановки мюона и началом нового трека объясняется тем, что образовавшийся мезоатом нейтрален и не оставляет следов в камере. В 1968 г. Л. Альварес в своей Нобелевской лекции вспоминал об энтузиазме, охватившем всю группу исследователей при мысли, что им удалось навсегда решить все проблемы человечества с топливом. Дело в том, что их первоначальные оценки показывали, что до распада мюон успеет катализировать достаточно много реакций синтеза. Последующие расчеты и эксперименты показали, однако,

что мюон вызывает лишь несколько реакций синтеза, и первоначальный оптимизм несколько угас. Но перед этим, в период с 1957 по 1963 г., мюонным катализом занимались во всем мире. Эксперименты ставили в Англии, в США, в СССР. Результаты оказались неутешительными: скорости процессов не удовлетворяли условиям, при которых возможен эффективный мюонный катализ ядерных реакций. Так, в смеси водорода и дейтерия, где Альварес впервые наблюдал явление мюонного катализа, только один из десяти мюонов успевал осуществить один цикл реакций, и только однажды, при обогащении смеси дейтерия, удалось зафиксировать два последовательных цикла, вызванных одним мюоном. Столь же пессимистическими были прогнозы и относительно возможности протекания реакций в смесях других изотопов водорода. Вскоре увидели, что вероятность образования мезомолекул очень мала. Поскольку размер мезоатома $d\mu$ в 200 раз меньше размера атома водорода, он должен долго “гулять” по веществу, прежде чем натолкнется на протон. Но даже когда это произойдет, все пойдет не так просто. Надо еще кому-то отдать лишнюю энергию. Было выяснено, что наиболее вероятным механизмом образования мезомолекулы является передача ее энергии связи атомному электрону. Есть и еще одно препятствие. Существует определенная вероятность, что в результате ядерной реакции мюон не освободится, а останется на орбите образовавшегося ядра гелия. Следовательно, этот мюон теряется с точки зрения дальнейшего участия в процессе катализа. Дело в том, что мюонный ион гелия в отличие от мюонного водорода или дейтерия электрически заряжен, и это препятствует образованию из него мезомолекулы. Такое отравление катализатора (захват мюона гелием) существовало бы, даже если бы мюон был стабильным. Это явление наиболее сильно при использовании смеси водорода и дейтерия. Лучше обстоит дело с реакциями образования мезомолекулы $dd\mu$, так как в этом случае вероятность захвата на гелий-3 составляет около 12 – 13%. Но все равно здесь можно провести не более восьми реакций. С такой точки зрения наиболее выгодно образование мезомолекул в смеси дейтерия и трития. По оценкам, которые восходят еще к работе Я. Б. Зельдовича 1957 г., вероятность “прилипания” мюона к гелию в такой реакции равна примерно 0,01. Отсюда следует, что даже стабильный мюон смог бы провести не более 100 циклов катализа. Поэтому в 1958 г. были сделаны выводы, что катализ ядерных реакций мюонами не может быть использован для целей ядерной энергетики, но явление мюонного катализа представляет интерес для изучения ядерных реакций, проходящих в специфических условиях, а также для исследования некоторых процессов слабого взаимодействия. Тем не менее работы продолжались. Были измерены скорости образования мезомолекул в жидком дейтерии. Теоретики утверждали, что мезомолекула $dd\mu$ в жидком дейтерии должна образоваться за время порядка $2 \cdot 10^{-5}$ с, а эксперименты приводили к близкому значению $1,3 \cdot 10^{-5}$ с. Поскольку мюон живет в 10 раз меньшее время, так что никаких надежд на мюонный катализ действительно не оставалось.

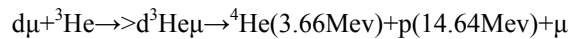
Некоторые успехи наметились в 1966 г., когда группа В. П. Желепова (Дубна) начала изучать процесс слабого взаимодействия отрицательных мюонов с протонами в результате которого образуется нейтрон и нейтрино. Ранее он изучался в жидком водороде, где реакция между протоном и мюоном может идти как из состояния мезоатома pm , так и из состояния мезомолекулы $p\mu$, вероятность образования которой даже в несколько раз больше. Как следствие существенно осложнена интерпретация экспериментальных результатов. Поэтому Желепов проводил свои опыты с газообразным водородом при комнатной температуре. В этих условиях количество образующихся мезомолекул $p\mu$ мало. Его интересовали также скорости образования мезомолекул pdm и $p\mu$, так как в водороде могли быть примеси дейтерия. В экспериментах было неожиданно обнаружено, что скорость образования мезомолекулы ddm намного выше: такая молекула образуется примерно за $1,3 \cdot 10^{-6}$ с. Поскольку температура была выше, чем в экспериментах на жидком водороде (240K вместо 20K), то данные можно было объяснить существованием резонансного механизма образования мезомолекул, сильно зависящего от температуры среды. Кроме того, в молекуле ddm должен существовать слабосвязанный уровень с энергией меньше 7 эВ. Ведь что происходит после образования мезоатома dm ? Будучи нейтральным и малым по размерам, он проникает внутрь обычной молекулы дейтерия D_2 . Приблизившись к одному из ядер молекулы D_2 , мезоатом образует с ней мезомолекулу ddm . На месте прежней молекулы D_2 возникает сложный комплекс, который можно обозначить как $[(ddm)(d)2e]$. Он состоит из ядра дейтона, мезомолекулы ddm , играющей роль второго ядра, и двух орбитальных электронов. Но при образовании мезомолекулы $dd\mu$ выделяется ее энергия связи, которая должна быть кому-то передана. В то время знали, что в мезомолекуле ddm есть четыре уровня энергии в интервале от 36 до 325 эВ. Столь большая энергия передается одному из орбитальных электронов, так что он вылетает наружу, и вместо сложного комплекса остается его ион $[(ddm)(d)e]^+$. Но это – нерезонансный механизм, не объясняющий температурной зависимости скорости образования ddm . Теперь предположим, что в мезомолекуле ddm имеется пятый уровень с энергией связи около 2 эВ. Что произойдет, когда ddm образуется именно в этом состоянии? Чтобы оторвать электрон, надо передать ему энергию порядка 15 эВ. Для диссоциации молекулы D_2 нужна энергия около 4,5 эВ. Так кому же будет передана энергия связи мезомолекулы ddm , равная 2 эВ? Остается еще одна возможность: передать эту энергию на возбуждение колебаний сложного комплекса. Разность энергий между последовательными колебательными состояниями этого комплекса составляет 0,3 эВ. Таким образом, 2 эВ почти достаточно для возбуждения седьмого колебательного уровня. Для проверки резонансного механизма образования молекул ddm необходимо было выполнить вычисления с огромной точностью. Расчеты Л. И. Пономарева дали 1,946 эВ. Уже это позволило надежно установить само существование слабосвязанного уровня мезомолекулы ddm . Таким образом, резонансный механизм действительно имеет место.

До сих пор говорилось об образовании мезомолекул в дейтерии. Но мы помним, что здесь сравнительно велика вероятность прилипания мюона к образовавшемуся ядру гелия, что ведет к “отравлению” катализатора. Поэтому мой следующий вопрос: Как идут аналогичные процессы в смеси дейтерия и трития, где вероятность прилипания на порядок меньше? В 1977 г. В. П. Желепов провел новые опыты в широком интервале температур и снял полную резонансную кривую зависимости скорости образования мезомолекул ddm от температуры. Затем принялись за систему dtm . Группа Пономарева теоретически показала, что в мезомолекуле dtm тоже есть слабосвязанный уровень с энергией – 0,7 эВ, а это означало, что при столкновении мезоатомов tm с молекулами D_2 также должно происходить резонансное образование мезомолекулы, входящей в сложный комплекс $[(dtm)(d)2e]$. Из-за того, что в этом случае энергия связи мезомолекулы оказалась в 3 раза меньше, резонансный переход осуществляется не в седьмое, а лишь во второе возбужденное колебательное состояние комплекса. Это ведет к резкому возрастанию скорости образования мезомолекул dtm , которая, по расчетам, по крайней мере в 100 раз превышает скорость образования ddm . Получилось, что мезомолекула образуется примерно за 10^{-8} с, откуда следует, что за время жизни мюон успеет осуществить около 100 реакций синтеза. Когда экспериментаторы услышали от теоретиков о таких потрясающих цифрах, то стали быстро готовить опыты по изучению образования dtm . Установка заметно усложнилась. С тритием работать трудно: он радиоактивен, создает неприятные фоны и т. п. Пришлось создать новые электронные системы. В опытах, которые начали в 1979 г., и удалось измерить нижнюю границу скорости образования мезомолекул dtm . Оказалось, что они образуются за время, меньшее 10^{-8} с. Был определен еще один важный параметр: время “перескока” мюона с дейтона на тритий. Дело в том, что dt -синтез происходит при встрече мезоатома tm с дейтоном; при встрече же атома dm с тритием синтез не осуществляется. Если дейтерия в смеси больше, чем трития,

то атомы dm образуются чаще. Однако их энергия связи меньше, чем у атомов tm , так что энергетически выгоден “перескок” мюона с дейтона на тритий. При малой скорости процесс “перескока” затормозил бы весь цикл мюонного катализа. К счастью, это оказалось не так. Измеренное время “перескока” $0,3 \cdot 10^{-8}$ с невелико и также находится в хорошем согласии с теорией. Полученные результаты увеличили интерес к мюонному катализу. Примерно через три года были получены первые результаты. Группа В. Дзепепова в 1979 г. показала, что мезомолекула dtm может образоваться за время, составляющее 0,5% времени жизни мюона, и что при повышении температуры газовой смеси дейтерия и трития скорость образования будет повышаться. Однако при этом не было обнаружено никакой температурной зависимости в интервале 93 - 613К. Быстрое образование молекулы dtm согласовывалось с резонансной моделью, но куда подевалась температурная зависимость?

В 1982 г. в Лос-Аламосе начались работы группы С.Джоунса. Резервуары для смеси дейтерия и трития были способны выдержать давление до 3000 атм, температура смеси изменялась в широких пределах – от 13К до 800К. Для смеси, содержащей равные количества дейтерия и трития была обнаружена температурная зависимость и резонансная модель была окончательно подтверждена. Однако никакой зависимости от температуры не было, когда смесь содержала 10% трития и 90% дейтерия. Это находилось в согласии с результатами дубненских экспериментов, где трития было менее 8%. Понятно, почему так происходит. При небольшой концентрации трития мюон сначала скорее образует мезоатом с дейтоном и потом “перескочит” с него на ядро трития. Этот процесс совершается примерно за то время, что и образование мезомолекулы dtm , но почти не зависит от температуры. Температурная зависимость появляется при концентрациях трития более 30%. Джоунс измерил также вероятность прилипания мюона к гелию. Теоретики предсказывали, что полная вероятность исчезновения мюона равна 0,9%. Отсюда следовало, что мюон может осуществить не более 110 циклов реакций, даже если он будет стабильным. В эксперименте для времени образования мезомолекулы dtm получили величину $0,6 \times 10^{-8}$ с. Если бы не было прилипания, то за время жизни мюон смог осуществить 350 реакций (а может, и больше), так как скорость реакции имеет тенденцию к росту с повышением давления. Неожиданно оказалось, что при увеличении плотности смеси дейтерия и трития вероятность прилипания уменьшается и достигает величины в 3 раза меньшей теоретического предсказания. Результаты показали, что мюон способен осуществить более 300 реакций синтеза. В 1982 г. наблюдали 20 реакций, в 1983 г. – 80, а в 1984 г. – уже 150 реакций. Каждый новый шаг приводил все к лучшему пониманию богатства, содержащегося в мюонной физике.

В начале восьмидесятых появились теоретические предсказания о возможности мюонного катализа d^3He синтеза через образование $d^3He\mu$ мезомолекулы:



Первая экспериментальная работа в этом направлении была выполнена в лаборатории Мюонного Катализа в Гатчине в 1992 г. Поиск синтеза был продолжен на мезонной фабрике Института Пауля Шеррера (Швейцария) в 1996 – 1997 гг. В настоящее время проводятся эксперименты с применением новых технологий, позволяющих обнаружить $^3He\mu$ -синтез.

В настоящее время мюонный катализ энергетически не выгоден, но существует интересная принципиальная возможность развития безопасной ядерной энергетики на основе мюонного катализа. Дело в том, что одним из продуктов ядерной реакции (1а) являются нейтроны с энергией 14 Мэв. Поток таких нейтронов при облучении им оболочки из урана-238 (уранового blankets), окружающей мюон-каталитический реактор, может служить как для получения энергии деления (Здесь прослеживается аналогия с идеей работы ядерного реактора в подкритическом режиме) $n + ^{238}U \rightarrow \text{“осколки”} + 200 \text{ Мэв}$, так и для расширенного воспроизводства ядерного топлива – плутония на основе реакции $n + ^{238}U \rightarrow ^{239}Pu$ (так называемый ядерный бридинг). Энергетический выход при этом (на один мюон) более чем в 100 раз превышает энерговыделение в реакциях синтеза в мезомолекулярных ионах. На основе такого гибридного реактора уже возможно решение энергетических проблем.

Сейчас полагают, что мюонный катализ хорош не как производитель энергии, а как источник нейтронов. Поэтому мы предложили схему, в которой мезокаталитический реактор (МКР) окружается урановой оболочкой – blankets. Эта система, по существу, является наработчиком топлива для нескольких дешевых реакторов на тепловых нейтронах, которые и будут давать электроэнергию. Гибридная схема уже предлагалась для термоядерных реакторов, потому что такие реакторы сами по себе оказываются слишком дорогими. Когда стоимость дорогого устройства распределяется между дешевыми сателлитами, то схема становится коммерчески выгодной. Здесь гораздо эффективнее будет использоваться природное сырье, так что стоимость сырья в производстве энергии становится пренебрежимо малой величиной. Оценки показывают, что мюонный катализ может стать экономически выгодным, если при рабочих условиях (температурах порядка 200 – 300°C и давлении порядка 1000 атм) удастся добиться 150 циклов на один мюон, которые уже получены при гораздо более низких температурах и искусственно созданных благоприятных условиях. Некоторые теоретики увеличивают оптимизм, предсказывая возможность 400 циклов на мюон.

Хотя мезокаталитический реактор сам по себе не является надкритической системой и на нем принципиально не может быть ядерного взрыва, который хотя и маловероятен, но все-таки возможен в реакторах на тепловых нейтронах, проблема безопасности остается. Описанная blankets-схема включает обычные реакторы, т.е. критические системы. При несоблюдении техники безопасности или неудачной конструкции могут произойти аварии, как и на любых реакторах деления. Сейчас идет создание внутренне безопасных ядерных реакторов. В принципе можно создать такие реакторы, которые при повышении мощности будут глушить сами себя. В таких реакторах не может произойти ядерного взрыва и самопроизвольного развития реакции. Возможно удастся производить расщепляющиеся материалы в гибридных термоядерных или мезокаталитических реакторах.

8. Применение в химии твердого тела.

Метод аннигиляции позитронов используется для изучения свойств дефектов в металлах, в которых позитроны оказываются захваченными в вакансиях и других дефектах там, где средняя плотность значительно ниже, чем в остальном материале. Обычно захват имеет место, когда относительная концентрация дефектов выше 10^{-7} . Аннигиляционные характеристики захваченных позитронов отличаются от таковых для позитронов в объеме. Например, время жизни захваченных позитронов больше. Так возможно получение информации о присутствующих дефектах.

Во многих молекулярных веществах некоторые внедренные позитроны образуют позитроний перед тем, как аннигилировать. Позитроний - связанная электрон-позитрон пара - может существовать в двух различных состояниях: короткоживущем (пара) и долгоживущем (орто). Во льду примерно 72% позитронов образует позитроний. Как и позитроны, позитроний может быть захвачен в дефектах типа вакансий и, следовательно, может быть полезным инструментом для изучения этого вида дефектов в молекулярных кристаллах.

8.1 Дефектоскопия облученного льда

Метод аннигиляции позитронов использовали для изучения эффектов, возникающих при облучении льда (поли и монокристаллические образцы) гамма-квантами при -196°C и в процессе последующего нагрева. Спектрометр времен жизни представлял собой систему быстро-медленных совпадений. Измерения доплеровского уширения проводили системой германий (литиевых) детекторов, включающей стабилизацию 511 кэВ аннигиляционного пика. Источником была поваренная соль, меченная ^{22}Na активностью 20 мккюри. Облучение вели на источнике ^{60}Co при мощности дозы 1.5 Мрад/час до доз 11 Мрад.

Основными эффектами облучения являются: 1. Появление при низких температурах в позитронных спектрах времен жизни компонент (1.2 и 2.3 нсек) приписываемых орто-позитронию, захваченному в созданных радиацией моно- и дивакансиях, соответственно. 2. Сильное уменьшение интенсивности короткоживущей компоненты в спектре, связанной с парапозитронием. 3. Увеличение ширины доплеровского спектра уширения. В чистом льду при низких температурах время жизни орто-позитрония составляет 0.65 нсек. Такие большие времена жизни означают, что некоторые атомы орто-позитрония становятся захваченными в областях с меньшей, чем средней электронной плотностью, например, в дефектах вакансионного типа. В чистом льду среднее время жизни орто-позитрония увеличивается с температурой до 1 нсек при температуре плавления. В термически созданных дефектах время жизни 1.2 нсек. Захват осуществляется в дефектах вакансионного типа при концентрациях 10 ппм. При 175°C вакансии становятся подвижными и при высоких температурах приводят к образованию пустот диаметром 15Å. Энергия образования и миграции вакансий 0.28 и 0.34 эВ, соответственно. Два последних эффекта приписаны торможению и конверсии позитрония ОН-радикалами, созданными облучением. Нагрев выше -165°C приводит к исчезновению обоих эффектов.

8.2 Диагностика полимеров

Временное распределение аннигиляционного излучения позитронов было успешно использовано для дефектоскопии ряда полимеров, в т. ч. полимерных мембранных материалах, на воздухе и в атмосфере азота. Обычно используется долгоживущая компонента распределения, т. е. аннигиляция орто-позитрония. Обнаружено, что окислительная атмосфера (кислород) существенно влияет на аннигиляционные характеристики позитрония. Существующие представления о механизмах образования, локализации и аннигиляции позитрония в полимерах позволяют сделать заключение о неравномерности распределения свободных объемов разного размера в полимерной матрице. Из экспериментальных данных удается оценить концентрации и размеры элементарных свободных объемов, а также размеры микронеоднородностей, содержащих эти объемы

Лекция 18. ЯДЕРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ: ПОЗИТРОНИЙ, МЮОНИЙ

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ.

АННИГИЛЯЦИЯ ПОЗИТРОНОВ.

ПОЗИТРОНИЙ.

РЕАКЦИИ ПОЗИТРОНИЯ.

МЮОНИЙ.

МЕЗОАТОМЫ И МЕЗОМОЛЕКУЛЫ.

МЮОННЫЙ КАТАЛИЗ ЯДЕРНОГО СИНТЕЗА

ПРИМЕНЕНИЕ В ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА.

8.1 Дефектоскопия облученного льда

8.2 Диагностика полимеров

Лекция 16. ЭФФЕКТ ОТДАЧИ

Энергия отдачи.

Образование атомов отдачи.

Заряд атомов отдачи

Пробег атомов отдачи.

Концентрационные профили

Кинетическая энергия осколков деления.

1. Радиоактивные часы.

Вскоре после открытия радиоактивности стало ясно, что процессы радиоактивного распада представляют собой часы, изготовленные самой природой. До начала XX-го столетия геологи не располагали надежными методами измерения интервалов геологического времени, хотя и накопили достаточно сведений об их относительной последовательности. Возраст земли оценивали в несколько десятков миллионов лет. Идею о возможности определения геологического возраста впервые высказал П.Кюри (1902). Он указал, что постоянство скорости радиоактивного распада дает человечеству меру времени – «эталон времени», не зависящий от процессов, совершающихся в окружающей среде. Геология получила возможность определения абсолютного (выраженного в годах) возраста геологических образований и оценки длительности геологических и геохимических процессов.

Данные о процессах радиоактивного распада в естественных радиоактивных семействах способствовали созданию первых объективных методов геохронологии, которые в свою очередь радикально изменили наши представления об истории земли. Резерфорд высказал предположение, что α -распад может приводить к накоплению гелия в минералах, содержащих уран, и что данные о содержании гелия можно использовать для измерения промежутка времени, истекшего с момента затвердевания минерала. Этот метод был применен для определения возраста некоторых минералов. Вскоре после того, как было установлено, что свинец является конечным продуктом распада урана, начались исследования содержания свинца в урановых минералах и уже в 1907 году был сделан вполне обоснованный вывод, что геологические времена следует исчислять не в десятках, а в сотнях и тысячах миллионов лет.

На основании результатов определения возраста минералов или горных пород, хорошо датированных геологически, составлена шкала абсолютного геологического исчисления (в млн. лет): четвертичный период 0-1, третичный 1-70, мел 70-135, юра 135-180, триас 180-225, пермь 225-270, карбон 270-350, девон 350-400, силур 400-440, ордовик 440-500, кембрий 500-600.

В последующие годы методы определения возраста с использованием процесса радиоактивного распада интенсивно развивались и приобретали все большее значение для изучения истории земли. Ни один из этих методов не свободен от недостатков, и поэтому наиболее надежными оказываются данные, полученные путем сопоставления двух или более числа независимых методов.

2. Основы геохронологии.

Абсолютный геологический возраст – это время, прошедшее от какого-либо геологического события до современной эпохи. Геохронология осуществляется на основании данных о содержании радиоактивных элементов и продуктов их распада в минералах и породах; при этом может быть принципиально использована любая пара радиоактивного долгоживущего и радиогенного устойчивого изотопа, если для первого известны скорость и тип радиоактивного распада. Для определения абсолютного возраста древних пород используются в основном четыре метода: свинцовый, гелиевый, аргоновый и стронциевый. В основе этих методов лежат следующие ядерные превращения: $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb} + 8\text{He}$, $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb} + 7\text{He}$, $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb} + 6\text{He}$, $^{40}\text{K} + e \rightarrow ^{40}\text{Ar}$, $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr} + \beta^-$.

Основным методом расчета абсолютного геологического возраста является определение содержания радиоизотопа и накопившегося за определенный промежуток времени количество устойчивого продукта его распада.

В случае наличия одного радионуклида, каждый распавшийся атом радиоизотопа (R) превращается в один атом продукта его распада (S). Накопление со временем последнего происходит по закону:

$$S = R_0 - R_0 e^{-\lambda t} = R_0 e^{-\lambda t} (e^{\lambda t} - 1) \quad (1)$$

или $S = R(e^{\lambda t} - 1)$, где $R = R_0 \cdot \exp(-\lambda t)$.

Соотношение между количеством исходного (материнского, МИ) радиоизотопа, R, количеством радиогенного продукта его распада (дочернего изотопа, РДИ), S_1 , и количеством стабильного изотопа продукта распада (СДИ), S_2 , можно представить в виде:

$$\frac{S_1}{S_2} = \left(\frac{S_1}{S_2} \right)_0 + \frac{R}{S_2} (e^{\lambda t} - 1), \quad (2)$$

где $(S_1/S_2)_0$ – начальный изотопный состав ДИ. Для обычно применяемых методов имеем:

R	S_1	S_2
^{238}U	^{206}Pb	^{204}Pb
^{235}U	^{207}Pb	^{204}Pb
^{87}Rb	^{87}Sr	^{86}Sr

Для одного радионуклида широкое распространение получил метод изохрон. Пусть некоторый геологический материал (например, минерал) содержит радиоактивный изотоп. Пусть далее в некоторый момент времени в этом материале происходит некоторое физико-химическое превращение,

сопровождающееся образованием ряда продуктов. Тогда продукты однократной и одновременной дифференциации единого исходного материнского вещества будут содержать как материнский радионуклид, так и радиоактивный дочерний изотоп. Для любого продукта дифференциации, отличающегося относительным содержанием радиоизотопа, можем написать:

$$\frac{S_1}{S_2} = \left(\frac{S_1}{S_2} \right)_0 + \frac{R}{S_2} (e^{\lambda t} - 1) \quad (3)$$

Это – уравнение прямой изохроны в координатах $S_1/S_2 = f(R/S_2)$. Угол наклона изохроны – функция времени дифференциации $\text{tg} \alpha = \exp(\lambda t) - 1$. Из соответствующего графика (см. **Рис.1**, где приведена так называемая изохрона Паттерсона, связывающая концентрации двух изотопов свинца, 207 и 206, нормированные на концентрацию изотопа свинца-204 нерадиогенного происхождения) можно найти как время дифференциации, t , так и начальный изотопный состав радиогенного продукта.

Если в результате дифференциации какого-либо материнского вещества образуются отдельные сложные тела, состоящие из смеси минералов (например, метеориты), являющиеся заведомо одновозрастными продуктами одного материнского вещества, то используется метод «внутренних изохрон».

При этом из объекта датирования выделяются отдельные минералы или фракции, результаты анализа которых располагаются на графике, подобно обычным изохронам. Выделенные из одного метеорита или куска породы фракции являются заведомо одновозрастными представителями продуктов однократной дифференциации одного материнского вещества. В этом заключается существенное преимущество данного метода, поскольку в традиционном методе определения возраста по отношению радиоизотопов и их радиогенных продуктов в целом куске минерала или породы мы имеем неопределенную смесь индивидуальных продуктов дифференциации.

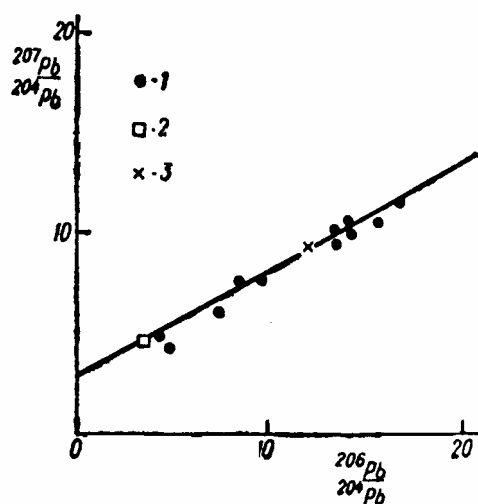


Рис.1 Изохрона Паттерсона:

- каменные метеориты;
- железные метеориты
- земная кора

3. Возраст минералов.

3.1 Гелиевый метод.

Гелиевый метод основан ядерных превращения, происходящих в природных рядах генетически связанных радионуклидов (U, Th, AcU). α -частицы, испускаемые при распаде членов ряда, стабилизируются в виде атомов гелия-4 и накапливаются в минерале в течение геологического времени.

В результате распада атома ^{238}U и ряда последующих ядерных превращений сравнительно быстро (за время, несколько меньшее миллиона лет) образуется восемь α -частиц. Ввиду того, что пробеги этих частиц в плотных средах очень малы, большинство образованных атомов гелия (после замедления, α -частицы, являющиеся ионами гелия, могут легко приобрести два электрона, окисляя почти любое вещество) задерживается в кристаллической решетке минерала. В благоприятных условиях при очень малой проницаемости минералов, некоторых оптимальных значениях размеров отдельных кристаллов и низком содержании (давлении) гелия, обусловленном малым содержанием урана, гелий сохраняется в минерале в течение геологических периодов. В этом случае по содержанию гелия можно судить о том, какое количество урана претерпело превращение с момента образования руды. Источником гелия в рудах может являться и торий, выделяющий в конечном итоге шесть α -частиц на один атом. При использовании гелиевого метода определения возраста необходимо учитывать и эту возможность. Для анализа гелия, урана и тория разработаны очень чувствительные методы, позволяющие определять в горных породах уран и торий при содержании последних менее одной части на миллион.

Гелиевый метод был первым использован при исследовании возраста минералов, но область применения этого метода ограничена вследствие возможности утечки гелия из минералов за время их существования (открытость системы). Данные возраста, полученные гелиевым методом, обычно являются заниженными вследствие плохой сохранности. Хорошей сохранностью гелия характеризуются только минералы с плотной кристаллической упаковкой, такие, как магнетит, шпинель, циркон, монацит.

Однако применение гелиевого метода к анализу железных метеоритов дало величины возраста, существенно завышенные по сравнению с данными других методов. Эти результаты представлялись крайне удивительными до тех пор, пока не было установлено, что указанный метод неприменим для определения возраста объектов, попавших на землю из космического пространства. В таких объектах накапливаются дополнительные количества гелия за счет ядерных реакций скалывания, протекающих под действием

быстрых частиц, входящих в космические лучи. Это объяснение было подтверждено данными масс-спектрометрического анализа гелия из метеоритов. Оказалось, что в этом случае примерно 20% общего количества гелия приходится на долю изотопа с массой 3, в то время как продуктом α -распада является, конечно, только ^4He .

3.2 Свинцовый метод.

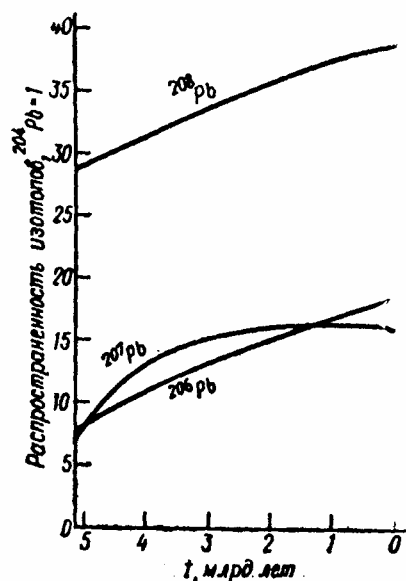


Рис. 2 Изменение изотопного состава свинца в земной коре со временем

Свинцовый метод основан на распаде элементов радиоактивных рядов урана, актиноурана и тория, в результате которого в радиоактивных минералах накапливаются стабильные изотопы свинца. Зная скорость распада материнских нуклидов, и определив их содержание и изотопный состав свинца можно установить возраст минералов по отношениям: $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$; $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$; $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$. Совпадение значений возраста, вычисленных по различным изотопным соотношениям, свидетельствует об их надежности.

Природный свинец состоит из смеси четырех стабильных изотопов: ^{204}Pb , ^{206}Pb (RaG) ^{207}Pb (AcD) и ^{208}Pb (ThD), средняя относительная распространенность которых в природной смеси изотопов соответственно равна: 1,48%, 23,6%, 22,6% и 52,3%. Свинец-204 имеет нерадиогенное происхождение. Последние три изотопа являются конечными продуктами распада урана-238, урана-235 и тория-232

соответственно. Изотопный состав свинца весьма разнится для образцов различных месторождений и может служить критерием геологического возраста породы. В природе образуются и радиоактивные изотопы свинца – продукты распада трех семейств генетически связанных радионуклидов: ^{214}Pb (RaB, $T=26,8$ мин), ^{210}Pb (RaD, $T=23,3$ года), ^{211}Pb (AcB, $T=36,1$ мин) и ^{212}Pb (ThB, $T=10,64$ часа). Еще один нуклид - ^{209}Pb ($T=3,3$ часа) – образуется в природных средах в ходе некоторых ядерных реакций. Для полноты картины отметим, что некоторые техногенные радионуклиды (^{209}Pb и ^{210}Pb) получают в ядерных реакторах, и попадают в окружающую среду при несанкционированных выбросах.

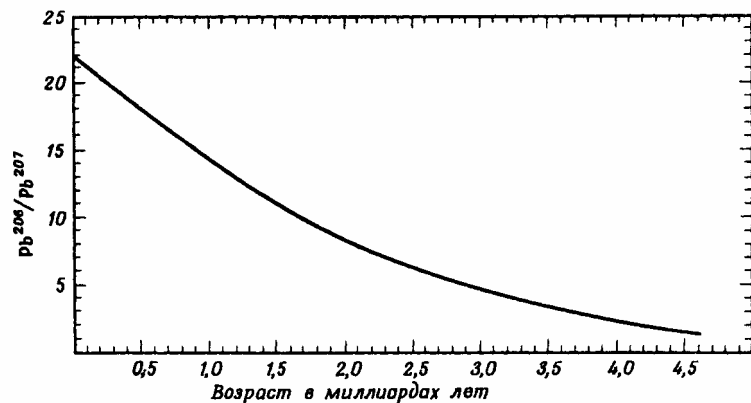


Рис. 3 отношение содержаний радиогенных изотопов свинца ^{206}Pb и ^{207}Pb в зависимости от возраста ураносодержащих минералов

Кривые изменения изотопного состава свинца в земной коре со временем приведены на Рис.2, а изменение во времени изотопов свинца-206 и 207 – на Рис.3. Если в минерале, содержащем уран или торий, присутствуют только изотопы свинца, образованные при распаде рядов, то по количеству этих изотопов можно точно определить количество

урана и тория, претерпевающие распад. Свинцовый метод можно считать более надежным, чем гелиевый, так как потери свинца, например путем медленной диффузии, маловероятны. Однако соотношение количеств урана и свинца или тория и свинца может измениться при выщелачивании или в результате какой-либо другого процесса. Продукты радиоактивного распада рядов ^{238}U и ^{232}Th (соответственно ^{206}Pb и ^{208}Pb) отличаются от других изотопов свинца с помощью масс-спектрометрического анализа. Если в пробе обнаруживается ^{204}Pb , то следует вводить соответствующие поправки. Расчеты возраста по отношению содержаний $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$, более надежны, чем по $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$. При этом получены значения возраста минералов, достигающие до $3 \cdot 10^9$ лет. Отметим, что для минералов, возраст которых более 500 тыс. лет, принимают, что уран превращается сразу в свинец, так как промежуточные продукты распада имеют небольшую продолжительность жизни по сравнению с продолжительностью жизни изотопов урана и находятся с ним в равновесии. Для минералов тория равновесие устанавливается через 50 лет.

Если исследуемый минерал содержит только торий и не содержит изотопов урана и примеси свинца нерадиогенного происхождения, то определение возраста сводится к простой аналитической задаче – определению содержания тория и свинца и вычислению возраста по формуле:

$$e^{\lambda_{232}t} - 1 = \frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}} \quad (4)$$

или в весовых единицах

$$e^{\lambda_{232}t} - 1 = \frac{208}{232} \frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{232}\text{Th}} \quad (4a)$$

При определении возраста урановых минералов приходится учитывать состав элемента урана, состоящего из двух самостоятельных изотопов: урана-238 и урана-235, распадающихся с различной скоростью. Если в минерале одновременно присутствуют изотопы урана (238 и 235) и тория, то суммарное количество свинца, накопившееся за время t будет

$$\text{Pb} = \frac{{}^{238}\text{U}}{1.155} (e^{\lambda_{238}t} - 1) + \frac{{}^{235}\text{U}}{1.135} (e^{\lambda_{235}t} - 1) + \frac{{}^{232}\text{Th}}{1.115} (e^{\lambda_{232}t} - 1)$$

Из приведенных уравнений следует

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{207}\text{Pb}} = \frac{{}^{238}\text{U}(e^{\lambda_{238}t} - 1)}{{}^{235}\text{U}(e^{\lambda_{235}t} - 1)} \quad (5)$$

Так как отношение ${}^{238}\text{U}$ к ${}^{235}\text{U}$ во всех исследованных минералах постоянно и равно 138, то отношение ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ является однозначной функцией времени и может быть использовано для определения геологического возраста. Подтверждением правильности определения возраста минерала свинцовым методом служит совпадение значений возраста, полученных по отношениям ${}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U}$; ${}^{207}\text{Pb}/{}^{235}\text{U}$; ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$. Если такие данные расходятся, то наименее точным будет определение по отношению ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$.

Метод определения возраста очень древних пород, содержащих уран, основан на определении отношения содержаний свинца ${}^{206}\text{Pb}$ и ${}^{207}\text{Pb}$ - конечных продуктов распада в радиоактивных семействах урана (${}^{238}\text{U}$) и актино-урана (${}^{235}\text{U}$). Этот метод проще в экспериментальном отношении, чем рассмотренный выше вариант. Результаты, полученные при его использовании, в меньшей степени зависят от механических и химических потерь урана и свинца. Однако ввиду очень большого различия периодов полураспада изотопов радона в обеих цепях распада значения возраста могут искажаться вследствие утечки радона из минерала (открытость системы по радону). Помимо этого, весьма важно, чтобы минералы не содержали заметных количеств нерадиогенного свинца (критерием и в этом случае является отсутствие ${}^{204}\text{Pb}$). Отношение содержаний ${}^{206}\text{Pb}$ и ${}^{207}\text{Pb}$ позволяет оценить возраст минерала, так как скорости распада ${}^{238}\text{U}$ и ${}^{235}\text{U}$ различны (**Рис.2**). Возраст ряда образцов уранинита и монацита, определенный описанным методом, составляет около $2,6 \cdot 10^9$ лет; другие данные также свидетельствуют о том, что эти руды весьма древнего происхождения. Использование этого метода показало, что с момента отвердевания почти всех исследованных образцов каменных метеоритов истекло примерно $(4.5 \pm 0.1) \cdot 10^9$ лет.

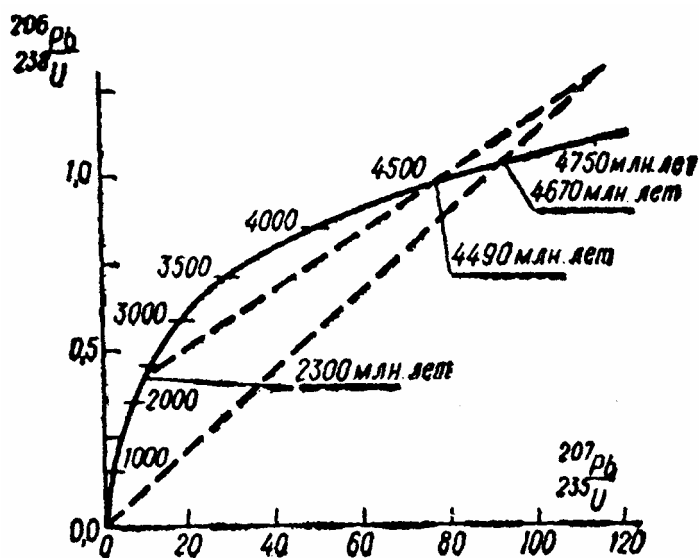
При определении возраста минерала свинцовым методом должна быть введена поправка на присутствие свинца нерадиогенного происхождения, точнее говоря, не образовавшегося за счет распада урана и тория, содержащихся в исследуемом образце. Примесь так называемого обыкновенного, или рудного, свинца (${}^{204}\text{Pb}$) может быть определена при помощи изотопного анализа свинца, содержащегося в минерале. Изотопный состав рудного свинца изменяется с возрастом месторождения, но это изменение не имеет существенного значения при внесении поправки. В пределах последних 2 млрд. лет отношение ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ изменилось от 16 до 18 (на 12%), отношение ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ - от 15 до 18 (на 18%), а ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ - от 34 до 39 (на 14 %).

Поправка на посторонний свинец исключается при использовании изохрон.

1) Пусть в начальный момент времени θ образовался урановый минерал, не содержащий радиогенного свинца. В некоторый позднейший момент времени τ в результате однократной дифференциации упомянутого минерала или содержащей его породы, сохранявших до этого момента свойства закрытой системы, образовалось семейство минералов, отличающихся величиной отношения свинца к урану (в процессе дифференциации не изменяются свинцовые изотропные соотношения). Полагаем, что вторичные минералы захватили различную долю a (где $0 < a < 1$) радиогенного свинца, накопившегося в первоначальном минерале до дифференциации.

Уравнение изохроны:

$$\frac{\frac{{}^{206}}{238} - (e^{\lambda_1 t} - 1)}{\frac{{}^{207}}{235} - (e^{\lambda_2 t} - 1)} = \frac{e^{\lambda_1 \theta} - e^{\lambda_1 \tau}}{e^{\lambda_2 \theta} - e^{\lambda_2 \tau}} = f(\theta, \tau), \quad (6)$$



где 206 и 238 – современное содержание свинца-206 и урана-238 в числе атомов; λ_1 и λ_2 – константы распада урана-238 и урана-235.

Рис. 4 Изохрона Аренса – Везерилла для лунных пород: Пунктир - изохрона; сплошная линия – конкордия.

Изохрона – прямая в координатах 206/238 и 207/235, тангенс угла наклона которой равен $f(\theta, \tau)$ (См. Рис.4). На эту прямую лягут точки, соответствующие каждому из семейства вторичных минералов, образовавшихся в указанных выше условиях. Если на этом же графике нанести конкордию, т.е. кривую

$$\frac{206}{238} = \frac{207}{235} \cdot \frac{e^{\lambda_1 \tau} - 1}{e^{\lambda_2 \tau} - 1}, \quad (7)$$

то эта последняя пересечется изохроной в двух точках:

а) при $a=0$ – полное отсутствие захваченного свинца, что соответствует $206/238 = \exp(\lambda_1 \tau - 1)$ (возраст метаморфизма);

б) при $a=1$ это соответствует $206/238 = \exp(\lambda_1 \theta - 1)$ (истинный возраст (Рис.4).

Данный изохронный метод позволяет объективно определить как абсолютный возраст содержащей уран породы, так и время дифференциации (метаморфизма), но только при указанных выше предпосылках.

2) Для урана-свинцового метода можно написать уравнения изохроны, содержащие только изотопные отношения свинца и не содержащие урана:

$$\frac{206}{204} \frac{Pb}{Pb} = \left(\frac{206}{204} \frac{Pb}{Pb} \right)_0 + \frac{207}{204} \frac{Pb}{Pb} \cdot F(t) - \left(\frac{207}{204} \frac{Pb}{Pb} \right)_0 \cdot F(t) \quad (8)$$

Тангенс угла наклона прямой равен

$$\operatorname{tg} \alpha = F(t) = \frac{238}{235} \frac{U}{U} \cdot \frac{e^{\lambda_{238} t} - 1}{e^{\lambda_{235} t} - 1} \quad (9)$$

Так как изотопный состав урана во всех земных веществах постоянный, то $\frac{238}{235} \frac{U}{U} = 138,4$, то по изотопному составу свинца можно определить возраст.

Вопросы, которые позволяет решать свинцовый метод, весьма обширны. Сюда входит определение абсолютного возраста Земли в целом, земной коры, метеоритов, луны, датирование разнообразных земных объектов (установление абсолютной геохронологической шкалы, определение возраста пород, установление и датирование отдельных этапов активации магматического очага, возраста месторождений и т.д.).

3.3 Аргоновый метод.

Аргоновый метод основан на измерении количества аргона, образующегося в горных породах при распаде естественно-радиоактивного ^{40}K ($T=1,27 \cdot 10^9$ лет), и определении отношения $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$. Использование этого метода осложняется тем обстоятельством, что ^{40}K распадается двумя путями: с испусканием β -частицы (превращаясь в ^{40}Ca) и путем захвата орбитального электрона (переходя в ^{40}Ar). Вероятность К-захвата 12%. Содержание радиоактивного изотопа ^{40}K составляет в природном калии 0,012%. Превращение ^{40}K в ^{40}Ar происходит по закону:

$$^{40}\text{Ar} = \frac{\lambda_K}{\lambda_K + \lambda_\beta} ^{40}\text{K} (e^{\lambda t} - 1), \quad (10)$$

где ^{40}K и ^{40}Ar – число атомов изотопов; λ_K – константа К-захвата; λ_β – константа β -распада; $\lambda = \lambda_K + \lambda_\beta$.

Определение возраста калий-аргоновым методом состоит в отборе представительных образцов, определении содержания в них калия обычными методами, выделении аргона из смеси газов, его очистке и определении его количества объемным или масс-спектрометрическим методом. Во встречающихся иногда случаях недостаточного или избыточного содержания аргона необходим учет геологической обстановки. Если недостаток аргона вызван его потерей при нагревании образцов или другими изменениями, связанными с потерей газов, можно по оставшемуся аргону определить время действия процессов, вызвавших такие изменения (метаморфизм). Поправка на присутствие в пробе атмосферного аргона проводится путем определения изотопного состава анализируемого аргона. Содержание нерадиогенного аргона будет служить указанием на пропорциональное содержание воздушного аргона и позволит ввести соответствующую поправку.

Аргоновый метод имеет широкое применение ввиду распространенности калийсодержащих минералов (слюды, полевых шпатов, сильвинов, глауконитов и др.). Сравнение с данными других методов для тех же минералов или минералов из той же формации показало, что аргоновый метод позволяет точно определить возраст некоторых типов минералов, в особенности слюд. Значения возраста полевых шпатов, полученных этим методом, обычно занижены, что объясняется утечкой аргона из этих минералов на протяжении их существования. С помощью аргонового метода было показано, что возраст некоторых минералов составляет $2.3 \cdot 10^9$ лет. Отметим, что аргон, находящийся в атмосфере в большом количестве ($\approx 1\%$) и содержащий главным образом изотоп ^{40}Ar , образовался, по всей вероятности, при распаде ^{40}K в ранний период истории земли (Содержание изотопов аргона в атмосфере: ^{36}Ar ($T=265$ лет, $0,033\%$), ^{38}Ar ($0,063\%$), ^{40}Ar ($99,903\%$)).

Аргоновый метод успешно применяется для анализа метеоритов. Возраст исследованных каменных метеоритов (т.е. промежутки времени, истекшие с момента отвердевания) составляет $0.5 \cdot 10^9$ - $4.5 \cdot 10^9$ лет. Некоторые заниженные значения, несомненно, обусловлены потерями аргона в течение высокотемпературного периода существования метеорита.

3.4 Стронциевый метод.

Стронциевый метод основан на радиоактивности изотопа ^{87}Rb , содержание которого в рубидии составляет $27,2\%$. В результате распада ^{87}Rb в минералах накапливается радиогенный стронций ^{87}Sr . Возраст вычисляют по отношению $^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Rb}$, определенному масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления.

Большой период полураспада ^{87}Rb ($5 \cdot 10^{10}$ лет) и сравнительно малая распространенность рубидия в земной коре делают рубидиево-стронциевый метод пригодным преимущественно для определения возраста древних пород. Определение возраста проводится путем сопоставления содержания в исследуемом образце рубидия и стронция. Возраст пород и минералов рассчитывают по радиогенному ^{87}Sr , накопившемуся за счет радиоактивного распада ^{87}Rb , по формуле

$$t = \frac{{}^{87}\text{Sr}_{\text{пад.}\%}}{\lambda {}^{87}\text{Rb}\%} \quad (11)$$

Эти изотопы лучше всего анализировать масс-спектрометрически, хотя определение общего содержания рубидия можно проводить и обычными аналитическими методами. Близкое совпадение результатов, полученных при использовании рубидиево-стронциевого и аргонового методов, по-видимому, свидетельствует о надежности определений возраста. Действительно, вследствие того, что дочерние продукты этих пар сильно различаются по химическим свойствам, любые геохимические процессы оказали бы совершенно различное влияние на отношение содержаний Rb/Sr и K/Ar .

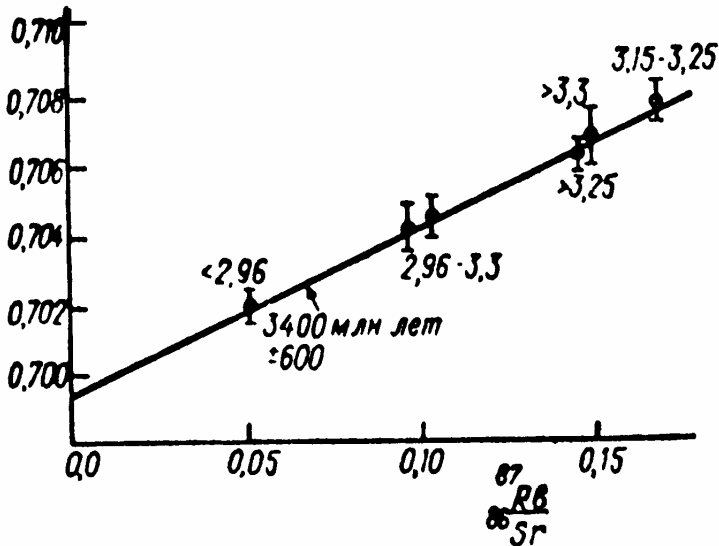


Рис. 5 Изохрона $^{87}\text{Rb} - ^{86}\text{Sr}$ для лунных пород.

Наиболее надежные результаты получаются методом изохрон, пригодным для определения возраста группы продуктов дифференциации одной материнской породы, например одной интрузии. В координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = f(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})$ точки для всех продуктов родственного происхождения ложатся на одну прямую, наклон которой будет функцией возраста (Рис.5). Точка пересечения изохроны с осью ординат дает отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в материнской породе.

Минералами, пригодными для определения возраста стронциевым методом, являются слюды и полевые шпаты, содержащие заметные количества радиогенного стронция и малые количества обычного стронция нерадиогенного происхождения. Метод экспериментально труден, чем объясняется ограниченность его применения.

Рубидиево-стронциевый метод определения возраста в настоящее время считается одним из наиболее надежных. В соответствии с данными рубидиево-стронциевого метода возраст наиболее древних пород равен $(2.6-3.0) \cdot 10^9$ лет, а ряда метеоритов - $4.5 \cdot 10^9$ лет.

4. Возраст земли.

Содержание радиоактивных изотопов ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th и ^{40}K в земной коре дает определенную информацию о возрасте Земли. Очевидно, что количества этих нуклидов изменялись в течение периода времени, намного превышающего периоды их полураспада: $4.5 \cdot 10^9$, $7.1 \cdot 10^8$, $1.4 \cdot 10^{10}$ и $1.3 \cdot 10^9$ лет, соответственно. Если земная кора - изолированная система, то можно оценить ее возраст, используя рассмотренные выше методы определения возраста. Соотношения между содержанием изотопов свинца (^{206}Pb , ^{208}Pb и ^{204}Pb) в моменты времени 0 (время образования солнечной системы) и t (наше время) и современным отношением содержаний урана (U) и свинца (Pb) описываются уравнениями:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \frac{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t}{\left(\frac{^{204}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t} \left(\frac{\text{U}}{\text{Pb}}\right)_t (e^{\lambda_{238}t} - 1), \quad (12a)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \frac{\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t}{\left(\frac{^{204}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t} \left(\frac{\text{U}}{\text{Pb}}\right)_t (e^{\lambda_{235}t} - 1), \quad (12б)$$

Отношения современных содержаний $(^{235}\text{U}/\text{U})_t$, $(^{238}\text{U}/\text{U})_t$ и $(^{204}\text{Pb}/\text{Pb})_t$ равны соответственно 0.00720, 0.9927 и 0.0148, а соотношения $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t$ и $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t$ для обычного свинца в настоящее время составляют 16.0 и 15.3. Отношение содержаний $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$ и $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$ в начальный момент существования солнечной системы, конечно, точно не известно; тем не менее его можно принять равным изотопным отношениям свинца, обнаруженным для некоторых железных метеоритов (содержащих так мало урана, что количеством радиогенного свинца можно пренебречь), т.е. 9.4 и 10.3 соответственно. Поскольку постоянные распада для двух изотопов урана λ_{238} и λ_{235} известны, требуется определить две величины: t и $(\text{U}/\text{Pb})_t$. Решение уравнений дает $t = 4.9 \cdot 10^9$ лет. Если предположить что первичный свинец вообще не содержал изотопа ^{207}Pb получим для возраста земли величину $5.5 \cdot 10^9$ лет. Более детальный анализ с учетом отношений $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, полученных для целой серии метеоритов (в этом случае можно решить уравнения без каких-либо допущений о величине изотопных отношений первичного свинца), позволил Патерсону точнее определить время существования Земли как изолированной системы; оно оказалось равным $(4.55 \pm 0.07) \cdot 10^9$ лет (**Рис.1**). Предполагается, что небесные тела, из которых впоследствии образовались метеориты, возникли примерно в то же время. Различные методы определения возраста, основанные на процессах радиоактивного распада, показывают, что отвердевание вещества метеоритов произошло около $4.5 \cdot 10^9$ лет назад, т.е. подтверждают это предположение.

Косвенные данные указывают на то, что с момента возникновения Земли как планеты (около $4.6 \cdot 10^9$ лет назад) до образования древнейших поверхностных горных пород прошло примерно $1.6 \cdot 10^9$ лет. Время остывания Земли от любой возможной начальной температуры до момента образования твердой земной коры оказалось бы крайне непродолжительным, если бы не существовал какой-то источник, постоянно восполнявший потери тепла. Эту роль выполняли процессы радиоактивного распада. В настоящее время в поверхностном слое земной коры содержится достаточно урана, тория и калия для восполнения более чем половины среднего количества тепла, теряемого Землей, т.е. 10^{-6} кал/см²сек. Этот источник тепла $(3-4) \cdot 10^9$ лет назад был в несколько раз больше.

Очень возможно, что Земля была образована при относительно низкой температуре при конденсации космической пыли. Примерно в то же самое время сгущение соседних пылевых облаков могло привести к образованию других планет, Луны и Солнца. На этой первоначальной стадии Земля и планеты, более близкие к Солнцу полностью потеряли такие газообразные вещества, как He, Ne, Ar, Kr, Xe, Hg, H₂O, CH₄, NH₃. В случае Луны величина отношения поверхности к объему настолько велика, что Луна никогда не находилась в расплавленном состоянии и сохранилась со времени образования как продукт первоначального процесса ассоциации космической пыли. Земля, разогреваемая теплом, выделяющимся в процессах радиоактивного распада, расплавилась и находилась в таком состоянии почти $2 \cdot 10^9$ лет. На этой стадии в центре планеты сформировалось металлическое ядро, а окиси металлов и силикаты образовали окружающую мантию. По мере распада радиоактивных изотопов, и в первую очередь ^{235}U и ^{40}K , планета остывала, и около $3 \cdot 10^9$ лет назад появилась твердая земная кора.

5. Продукты радиоактивного распада "вымерших" изотопов.

Все методы определения возраста, рассмотренные до настоящего времени, основаны на измерениях продуктов распада того или иного долгоживущего радиоактивного изотопа, донныне существующего в

природе. Однако можно получить дополнительную информацию о ранней истории Земли и солнечной системы из сведений о "вымерших" изотопах, т.е. изотопах с периодами полураспада порядка $10^7 - 10^8$ лет, которые некогда существовали, но в настоящее время полностью распались. В этом отношении интересны нуклиды ^{120}I ($1.6 \cdot 10^7$ лет), ^{236}U ($2.4 \cdot 10^7$ лет) и ^{244}Pu ($8 \cdot 10^7$ лет).

Если бы в какой-либо системе (метеорите, горной породе и т.п.) удалось обнаружить продукты распада одного из этих вымерших радиоактивных изотопов и доказать их происхождение, это показало бы, что время, протекшее между образованием элементов и изоляцией исследуемой системы, не очень велико по сравнению с периодом полураспада вымершего изотопа. Исследования изотопного состава ксенона в метеоритах показали, что в некоторых образцах содержатся аномально высокие количества ^{129}Xe . Этот избыточный ксенон обнаруживается в тех же фазовых структурах метеоритов, что и ^{127}I . Если предположить, что содержание ^{127}I и ^{129}I некогда было одинаковым (что достаточно обосновано с точки зрения современной теории генезиса ядер), то по данным определения ^{129}Xe можно сделать вывод, что прошло $(0.25 \pm 0.10) \cdot 10^9$ лет между окончанием периода образования элементов и тем временем, когда создались условия для удержания ксенона веществом метеорита. Некоторая неопределенность в полученных значениях объясняется разбросом экспериментальных данных для различных метеоритов. Следует учитывать, что результаты таких расчетов различаются в зависимости от того, как протекали процессы синтеза ядер - практически мгновенно или на протяжении длительного интервала времени. Полученные результаты свидетельствуют о том, что промежуток времени между генезисом ядер и образованием небесных тел в солнечной системе был достаточно коротким по сравнению со временем, истекшим с тех пор до наших дней.

6. Другие природные радиоактивные изотопы.

Кроме указанных выше методов определения абсолютного геологического возраста, существуют другие, имеющие значительно более ограниченное применение: кальциевый метод ($^{40}\text{Ca}/^{40}\text{K}$), ксеноновый ($\text{Xe}/^{238}\text{U}$), и ренийевый метод ($^{137}\text{Os}/^{137}\text{Re}$). Принципиально возможно использование для определения возраста следующих отношений. $^{50}\text{Cr}/^{50}\text{V}$, $^{123}\text{Te}/^{123}\text{Sb}$, $^{129}\text{Xe}/^{129}\text{J}$, $^{130}\text{Xe}/^{130}\text{Te}$, $^{150}\text{Pm}/^{150}\text{Nd}$, $^{115}\text{Sn}/^{115}\text{In}$, $^{138}\text{Ba}/^{138}\text{La}$, $^{138}\text{Ce}/^{138}\text{La}$, $^{176}\text{Y}/^{176}\text{Lu}$, $^{176}\text{Hf}/^{176}\text{Lu}$, $^{143}\text{Nd}/^{147}\text{Sm}$, $^{205}\text{Tl}/^{209}\text{Bi}$.

Так называемые первичные долгоживущие радиоактивные изотопы, сохранившиеся со времени генезиса ядер и не возникающие более в ходе каких-либо новых процессов, не являются единственными радиоактивными изотопами, присутствующими в природе. Кроме них, имеются короткоживущие дочерние продукты последовательных процессов распада первичных радиоизотопов - ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . Некоторые из них, например, ионий (^{230}Th , $7.5 \cdot 10^4$ лет) и радий (^{226}Ra , 1622 лет), оказались весьма полезными для определения возраста ряда объектов, например, океанических осадков. Метеорологи использовали атмосферную радиоактивность (как природного, так и техногенного происхождения) для определения времен смешивания атмосферных течений между северным и южным полушариями и время задерживания воздушных масс в различных вертикальных слоях атмосферы.

Значительно больший интерес представляют радиоактивные (и стабильные) продукты взаимодействия космических лучей с различными объектами.

7. Космические лучи.

Земля постоянно подвергается воздействию приходящего извне излучения исключительной проникающей способности. До наступления эры высотных ракет и искусственных спутников исследования космических лучей ограничивались земной поверхностью или не слишком большими высотами. В этих случаях регистрируются не первичные заряженные частицы, а вторичное излучение, возникающее при ядерных реакциях, вызываемых первичными частицами в верхних слоях атмосферы. Эти реакции представляют собой взаимодействия ядер при очень высоких энергиях и сопровождаются образованием большого числа мезонов (главным образом π -мезонов) и нуклонов, многие из которых участвуют в дальнейших ядерных превращениях. Значительное количество μ -мезонов, образующихся при распаде летящих π -мезонов, проникает в более низкие слои атмосферы и составляет основу "жесткой компоненты" космического излучения. Эти мезоны, обладая энергиями во много миллиардов электронвольт, способны проникать через слои свинца толщиной более метра и регистрируются на значительных глубинах под землей или под водой.

"Мягкая компонента" легко поглощается несколькими сантиметрами свинца и состоит в основном из фотонов, электронов и позитронов. Она вызывает примерно 10% ионизации, обусловленной действием космических лучей на уровне моря. Эта величина резко возрастает с высотой, составляя около 75% всего излучения на уровне 3000 м. Большая часть электронов и фотонов обнаруживается в ливнях, состоящих из многих частиц общего происхождения. Электроны и фотоны с высокими энергиями образуются при распаде мезонов; последующее образование фотонами электронно-позитронных пар, вторичная ионизация и тормозное излучение электронов приводят к образованию ливней таких частиц. Ливни иногда состоят из 10^5 отдельных частиц с общей энергией 10^{16} эв.

Первичное космическое излучение, попадающее в верхнюю часть земной атмосферы, состоит главным образом из положительно заряженных частиц, в основном протонов. Энергетический спектр этих частиц простирается до исключительно высоких энергий выше 10^{18} эв. Компонентами первичного космического излучения являются и тяжелые ядра: на 1000 протонов приходится 150 ядер He, около 8 ядер с атомным весом в пределах 12-16 а.е.м. и 3 или 4 более тяжелых ядра. Средняя энергия, приходящаяся на один нуклон, одинакова для все ядер и такова же, как для протонов. Содержание отдельных видов ядер в первичном космическом излучении соответствует относительной распространенности элементов во вселенной.

Большая часть космического излучения, проникающего в земную атмосферу, имеет галактическое происхождение и ускоряется до наблюдаемых энергий межзвездными магнитными полями. При солнечных вспышках интенсивность более низкоэнергетической компоненты космического излучения (с энергией меньше $1 \cdot 10^9$ эв) значительно возрастает. Другой важной особенностью, наблюдаемой в период активности солнечных пятен, является уменьшение достигающего земли потока космических лучей галактического происхождения. Это явление объясняется влиянием магнитного поля Солнца.

8. Генерируемые космическими лучами изотопы и возраст объекта.

Столкновения атомов самых верхних слоев земной атмосферы с первичными и вторичными космическими частицами, обладающими очень высокими энергиями, сопровождается интенсивными ядерными реакциями, приводящими к появлению большого числа нейтронов, протонов, альфа-частиц и других фрагментов. В числе последних наблюдаются значительные количества ядер ^3H , ^7Be и ^{10}Be , которые вследствие их радиоактивности могут быть обнаружены радиохимическими методами.

Изотоп ^3H образуется не только непосредственно при реакциях скалывания, но также при взаимодействии образующихся быстрых нейтронов с азотом $^{14}\text{N}(n, ^3\text{H})^{12}\text{C}$. Общий выход этой реакции $0.4 \text{ л/см}^2\text{сек}$, но из-за разбавления обычным водородом анализ трития без специального обогащения весьма затруднителен. Тщательные измерения содержания трития в поверхностных (и дождевых) водах по всему миру (до 1954 года, когда возникли серьезные осложнения, вызванные выделением трития при испытаниях термоядерного оружия) свидетельствовали о существовании стационарной концентрации ^3H , величина которой была в несколько раз больше создаваемой при действии нейтронов из космических лучей и при реакции скалывания. Объяснение этого расхождения состоит в том, что Солнце и другие внеземные объекты являются дополнительными источниками трития. Непосредственным доказательством солнечного происхождения трития явилось обнаружение значительного количества последнего в оболочке искусственного спутника, находившегося на орбите во время интенсивной солнечной вспышки.

Многие нейтроны, возникающие в космических лучах, замедляются до тепловых энергий и в результате реакций $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ образуют радиоактивный углерод - β -излучатель с периодом полураспада 5720 (по другим данным 5568!) лет. Среднее значение скорости образования ^{14}C в атмосфере, рассчитанное по данным о космических лучах, составляет приблизительно 2.41 сек^{-1} на 1 см^2 земной поверхности. Время жизни ^{14}C достаточно велико для равномерного перемешивания этого изотопа со всем так называемым "обменным" углеродом: атмосферным CO_2 (1.6% обменивающегося углерода), бикарбонатами, растворенными в океане (88.1%), углеродом живых организмов (0.8%), растворенным органическим веществом (6.8%) и гумусом (2.7%). Общее содержания углерода в упомянутых объектах оценивается в 7.88 г на 1 см^2 поверхности земли. Таким образом, удельная активность всего этого углерода должна составить $2.4/7.88 = 0.30 \text{ распад/сек.г}$, или $18.3 \text{ распад/мин.г}$. Значение, наблюдаемое на опыте - около 16 распад/мин.г , - находится в достаточно хорошем соответствии с предсказанным результатом.

8.1 Радиоуглеродный метод определения возраста.

Радиоуглеродное датирование - метод датирования органических материалов путем измерения содержания радиоактивного изотопа углерода ^{14}C . Этот метод широко применяется в археологии и науках о Земле.

Радиоуглеродный метод применяется для определения возраста молодых образований (до 70 тыс. лет). Метод основан на распаде естественного радиоактивного изотопа углерода ^{14}C , который образуется в атмосфере под действием космической радиации, усваивается организмами и после гибели последних убывает по закону радиоактивного распада. Возраст может быть вычислен на основании отношения активности углерода живого вещества и углерода органических остатков. Метод применим ко всем образованиям, содержащим углерод (карбонатные горные породы, торф, ископаемые деревья, археологический деревянный материал).

Установление того факта, что в процессе круговорота углерода в неживой природе и живых организмах активный ^{14}C , образованный при действии космических лучей, равномерно распределяется между всеми углеродсодержащими веществами, позволило У.Либби в 1950 году предложить метод определения возврата материалов, содержащих углерод. К 1960 датирование по радиоуглероду получило всеобщее признание, радиоуглеродные лаборатории были созданы по всему миру, а Либби был удостоен Нобелевской премии по химии.

В основу радиоуглеродного метода положен естественный распад ^{14}C , постоянно образующийся в верхних слоях атмосферы в ходе ядерной реакции нейтронов – продуктов взаимодействия космических лучей с земной атмосферой – с азотом:



Образование радиоактивных нуклидов углерода из атмосферного азота под воздействием космических лучей происходит со средней скоростью ок. 2,4 ат./с на каждый квадратный сантиметр земной поверхности. Изменения солнечной активности могут обусловить некоторые колебания этой величины. Образование атомов радиоуглерода под воздействием космических лучей обычно происходит в верхних слоях атмосферы на высотах от 8 до 18 км. Подобно обычному углероду, радиоуглерод окисляется в воздухе, и при этом образуется радиоактивный диоксид (углекислый газ). Под воздействием ветра атмосфера постоянно перемешивается, и в конечном итоге радиоактивный углекислый газ, образовавшийся под воздействием космических лучей, равномерно распределяется в атмосферном углекислом газе. Однако относительное содержание радиоуглерода ^{14}C в атмосфере остается чрезвычайно малым – ок. $1,2 \cdot 10^{-12}$ г на один грамм обычного углерода ^{12}C .

^{14}C – чистый β^- – излучатель (превращается обратно в ^{14}N), период полураспада $5,6 \cdot 10^3$ лет. Его количество уменьшается в 10 раз через 18400 лет. Таким образом, радиоуглерод может существовать в атмосфере только благодаря его постоянному обновлению при взаимодействии нейтронов с газами атмосферы.

Атомы ^{14}C быстро окисляются в атмосфере кислородом воздуха до CO_2 , которая смешивается с основной двуокисью углерода атмосферы. Поглощение CO_2 растениями обогащает их радиоуглеродом, а через них ^{14}C попадает в организм животных. Таким образом, космические лучи являются источником радиоактивности всех живых организмов. CO_2 , растворенная в воде океана, образует «меченные» карбонаты и бикарбонаты. Вследствие этих процессов возникает одинаковый изотопный состав во всем обменном углероде. Концентрация ^{14}C в обменном углероде биосферы составляет $1,07 \cdot 10^{-10}\%$, концентрация стабильных изотопов ^{12}C и ^{13}C – соответственно 98.89 и 1.11%. Смерть лишает живую материю способности поглощать радиоуглерод. В мертвых органических тканях происходят внутренние изменения, включая и распад атомов радиоуглерода. После прекращения углеродного обмена (гибели организмов, выпадения карбонатов на дно океана), концентрация радиоуглерода в этих образованиях начинает уменьшаться за счет ничем не компенсируемого распада его атомов и с течением времени падает до нуля. Такие образования могут быть использованы для определения абсолютного возраста по ^{14}C . Содержание изотопа ^{14}C в образце можно сопоставить с кривой радиоактивного распада и таким образом установить промежуток времени, истекший с момента гибели организма (его выключения из кругооборота углерода). Однако для такого определения абсолютного возраста образца необходимо допустить, что начальное содержание ^{14}C в организмах на протяжении последних 50 000 лет (ресурс радиоуглеродного датирования) не претерпевало изменений. На самом деле образование ^{14}C под воздействием космических лучей и его поглощение организмами несколько менялось. В результате измерение содержания изотопа ^{14}C в образце дает лишь приблизительную дату. Чтобы учесть влияние изменений начального содержания ^{14}C , можно использовать данные дендрохронологии о содержании ^{14}C в древесных кольцах.

Возможности углеродного метода лимитированы временем жизни ^{14}C . Верхний предел метода определяется чувствительностью анализа. Удельная активность 0.03 распад/мин на 1 г углерода, соответствующая возрасту 50000 лет, лежит у предела возможностей измерительной техники. На современном уровне измерительной техники он достигает 30-40 тыс. лет, а при значительном обогащении – 60 тыс. лет. Нижний предел метода ограничен точностью анализа и при 0.3%-ной ошибке составит 80 лет.

Исходную начальную концентрацию $^{14}\text{C}(N_0)$ определяют по углероду атмосферы или современным углеродсодержащим образованиям с максимальным его содержанием. Расчеты возраста ведут по обычной формуле радиоактивного распада

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-\lambda t}, \quad (13)$$

где N_t – содержание ^{14}C в изучаемом объекте.

Образец, предназначенный для радиоуглеродного анализа, следует брать с помощью абсолютно чистых инструментов и хранить в сухом виде в стерильном полиэтиленовом пакете. Необходима точная информация о месте и условиях отбора. Идеальный образец древесины, древесного угля или ткани должен весить примерно 30 г. Для раковин желательна масса 50 г, а для костей – 500 г (новейшие методики позволяют, впрочем, определять возраст и по гораздо меньшим навескам). Каждый образец необходимо тщательно очистить от более древних и более молодых углеродсодержащих загрязнений, например, от корней выросших позже растений или от обломков древних карбонатных пород. За предварительной очисткой образца следует его химическая обработка в лаборатории. Для удаления инородных углеродсодержащих

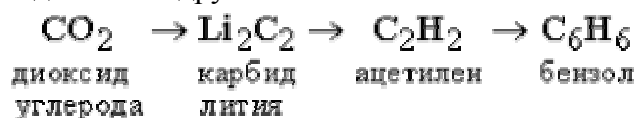
минералов и растворимых органических веществ, которые могли проникнуть внутрь образца, используют кислотный или щелочной раствор. После этого органические образцы сжигают, раковины растворяют в кислоте. Обе эти процедуры приводят к выделению газообразного диоксида углерода. В нем содержится весь углерод очищенного образца, и его иногда превращают в другое вещество, пригодное для радиоуглеродного анализа.

Существует несколько методов измерения активности радиоуглерода. Один из них основан на определении количества электронов, выделяющихся в процессе распада ^{14}C . Интенсивность их выделения соответствует количеству ^{14}C в исследуемом образце. Время счета составляет до нескольких суток, поскольку за сутки происходит распад всего лишь примерно четверти миллионной доли содержащегося в образце количества атомов ^{14}C . Другой метод требует использования масс-спектрометра, с помощью которого выявляются все атомы с массой 14; особый фильтр позволяет различать ^{14}N и ^{14}C . Поскольку при этом нет необходимости ждать, пока произойдет распад, счет ^{14}C можно осуществить меньше, чем за час; достаточно иметь образец массой в 1 мг. Прямой масс-спектрометрический метод называют АМС-датировкой. При этом используются сложные высокочувствительные приборы, которыми располагают, как правило, центры, ведущие исследования в области ядерной физики.

Традиционный метод требует гораздо менее громоздкого оборудования. Сначала применяли счетчик, определяющий состав газа и по принципу работы сходный со счетчиком Гейгера. Счетчик наполняли углекислым или иным газом (метаном либо ацетиленом), полученным из образца. Любой радиоактивный распад, происходящий внутри прибора, вызывает слабый электрический импульс. Энергия радиационного фона окружающей среды обычно колеблется в широких пределах, в отличие от радиации, вызванной распадом ^{14}C , энергия которого, как правило, близка к нижней границе фонового спектра. Весьма нежелательное соотношение фоновых величин и данных по ^{14}C можно улучшить путем изоляции счетчика от внешней радиации. С этой целью счетчик закрывают экранами из железа или высокочистого свинца толщиной в несколько сантиметров. Кроме того, стенки самого счетчика экранируют расположенными вплотную один к другому счетчиками Гейгера, которые, задерживая все космическое излучение, примерно на 0,0001 секунды дезактивируют и сам счетчик, содержащий образец. Метод экранирования сводит фоновый сигнал до нескольких распадов в минуту (образец древесины массой 3 г, относящийся к 18 в., дает ~40 случаев распада ^{14}C в минуту), что позволяет датировать довольно древние образцы.

При его использовании метода жидкостной сцинтилляции полученный из образца углеродсодержащий газ превращают в жидкость, которую можно хранить и исследовать в небольшом стеклянном сосуде. В жидкость добавляют специальное вещество – сцинтиллятор, – которое заряжается энергией электронов, высвобождающихся при распаде радионуклидов ^{14}C . Сцинтиллятор почти сразу испускает накопленную энергию в виде вспышек световых волн. Свет можно улавливать с помощью фотоумножительной трубки. В сцинтилляционном счетчике имеются две такие трубки. Ложный сигнал можно выявить и исключить, поскольку он послан лишь одной трубкой. Современные сцинтилляционные счетчики характеризуются очень низким, почти нулевым, фоновым излучением, что позволяет датировать с высокой точностью образцы возрастом до 50 000 лет.

Сцинтилляционный метод требует тщательной подготовки образцов, поскольку углерод должен быть превращен в бензол. Процесс начинается с реакции между диоксидом углерода и расплавленным литием, в результате которой образуется карбид лития. В карбид понемногу добавляют воду, и он растворяется, выделяя ацетилен. Этот газ, содержащий весь углерод образца, под действием катализатора превращается в прозрачную жидкость – бензол. Следующая цепочка химических формул показывает, как углерод в этом процессе переходит из одного соединения в другое:



Все определения возраста, полученные на основе лабораторного измерения содержания ^{14}C , называют радиоуглеродными датами. Они приводятся в количестве лет до наших дней (BP), а за момент отсчета принимается круглая современная дата (например, 2000). Радиоуглеродные даты всегда приводят с указанием возможной статистической ошибки (например, 1760 ± 40 до BP).

В настоящее время этот метод нашел чрезвычайно широкое применение. В основе этого метода лежит предположение, что интенсивность космического излучения сохраняется постоянной в течение многих тысяч лет. Исключения составляют кратковременные флуктуации, связанные, например, с повышением солнечной активности. В таком случае удельная активность ^{14}C в "обменном резервуаре" должна быть также постоянной, и, следовательно, время, в течение которого данный объект уже не находился в "обменном резервуаре", можно определить по изменению отношения $^{14}\text{C}/\text{C}$. Анализ ряда предметов, возраст которых был с достоверностью установлен историками, показал, что интенсивность космического излучения была примерно постоянна на протяжении последних пяти тысяч лет. В настоящее время радиоуглеродный метод

широко используется в лабораториях всего мира для определения возраста таких объектов, как дерево, уголь, торф, раковины, кости, ткани, воск и т.п. Этот метод стал важнейшим орудием археологов и геологов. Обычно для установления возраста события применяют несколько методов, особенно если речь идет о сравнительно недавнем событии. Возраст крупного, хорошо сохранившегося образца может быть установлен с точностью до десяти лет, но для неоднократного анализа образца требуется несколько суток. Обычно результат получают с точностью 1% от определяемого возраста.

Значение радиоуглеродного датирования особенно возрастает в случае отсутствия каких-либо исторических данных. В Европе, Африке и Азии ранние следы первобытного человека выходят за пределы времени, поддающегося радиоуглеродному датированию, т.е. оказываются старше 50 000 лет.



Рис.6. Радиоактивный углерод, содержащийся в тканях растений и животных, используется для определения возраста умерших организмов. Здесь показан процесс образования радиоуглерода в атмосфере и стадии его прохождения к конечному месту захоронения растений и животных.

Однако в рамки радиоуглеродного датирования попадают начальные этапы организации общества и первые постоянные поселения, а также возникновение древнейших городов и государств.

Радиоуглеродное датирование оказалось особенно успешным при разработке хронологической шкалы многих древних культур. Благодаря этому теперь возможно сравнивать ход развития культур и общества и устанавливать, какие группы людей первыми освоили те или иные орудия труда, создали новый тип поселений либо проложили новый торговый путь.

Определение возраста по радиоуглероду приобрело универсальный характер. После образования в верхних слоях атмосферы радионуклиды ^{14}C проникают в разные среды. Воздушные потоки и турбулентность в нижних слоях атмосферы обеспечивают глобальное распространение радиоуглерода. Проходя в воздушных потоках над океаном, ^{14}C попадает сначала в поверхностный слой воды, а затем проникает и в глубинные слои. Над материками дождь и снег приносят ^{14}C на земную поверхность, где он постепенно накапливается в реках и озерах, а также в ледниках, где может сохраняться на протяжении тысячелетий. Изучение концентрации радиоуглерода в этих средах пополняет наши знания о кругообороте воды в Мировом океане и о климате прошлых эпох, включая последний ледниковый период. Радиоуглеродный анализ остатков деревьев, поваленных наступавшим ледником, показал, что самый последний холодный период на Земле завершился примерно 11 000 лет назад.

Растения ежегодно усваивают диоксид углерода из атмосферы в период вегетации, и изотопы ^{12}C , ^{13}C и ^{14}C присутствуют в клетках растений примерно в той же пропорции, в какой они представлены в атмосфере. Атомы ^{12}C и ^{13}C содержатся в атмосфере в почти постоянной пропорции, но количество изотопа ^{14}C колеблется в зависимости от интенсивности его образования. Слои годового прироста, называемые древесными кольцами, отражают эти различия. Результаты определения ^{14}C в годичных кольцах старых деревьев позволяют сделать вывод о существовании кратковременных (порядка нескольких лет) флуктуаций интенсивности потока космической радиации в некоторые периоды прошлых столетий, связанных с изменениями солнечной активности.

Непрерывная последовательность годовых колец одного дерева может охватывать 500 лет у дуба и более 2000 лет у секвойи и остистой сосны. В аридных горных районах на северо-западе США и в торфяных болотах Ирландии и Германии были обнаружены горизонты со стволами мертвых деревьев разных возрастов. Эти находки позволяют объединить сведения о колебаниях концентрации ^{14}C в атмосфере на протяжении почти 10 000 лет. Правильность определения возраста образцов в ходе лабораторных исследований зависит от знания концентрации ^{14}C во время жизни организма. Для последних 10 000 лет такие данные собраны и обычно представляются в виде калибровочной кривой, показывающей разницу между уровнем атмосферного

^{14}C в 1950 и в прошлом. Расхождение между радиоуглеродной и калиброванной датами не превышает ± 150 лет для интервала между 1950 н.э. и 500 до н.э. Для более древних времен это расхождение увеличивается и при радиоуглеродном возрасте в 6000 лет достигает 800 лет.

Радиоуглеродный метод использован для определения возраста археологических объектов и времени относительно недавних геологических событий. Кроме того, с его помощью были получены многие другие интересные результаты. Несколько лет назад казалось загадочным отсутствие изотопных эффектов: отношения $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ для морских раковин и дерева одинаковы (они должны различаться в 1.05 раза). В то же время отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в морских раковинах оказалось в 1.025 раза выше, чем в дереве, что объясняется существованием изотопного эффекта в условиях обмена между CO_2 и HCO_3 . Установленное экспериментально отсутствие различий в величине этого отношения для морских раковин и дерева объяснено тем, что возраст карбонатов морских раковин составляет 400-500 лет (в этом случае количество ^{14}C должно уменьшиться в 1.05 раза). Это означает, что среднее время пребывания растворенного углерода в поверхностном слое океанской воды 400-500 лет.

Время пребывания углерода в атмосфере в форме CO_2 можно оценить следующим образом: CO_2 , образующийся при сжигании ископаемых топлив (веществ древнего происхождения, не содержащих ^{14}C), "разбавляет" $^{14}\text{CO}_2$, находящийся в атмосфере. Поскольку удельная активность углерода растений, выросших в 1950 г., на 1.75% ниже, чем для деревьев девятнадцатого столетия (с учетом радиоактивного распада), то время пребывания углерода в атмосфере значительно меньше 50 лет и составляет в среднем 5-10 лет. Обмен с океанами основной механизм удаления CO_2 из атмосферы. Начиная примерно с 1950 года разбавление атмосферного ^{14}C "мертвой" двуокисью углерода, возникшей при сжигании ископаемого топлива, было перекрыто противоположным эффектом: увеличением содержания ^{14}C за счет реакций нейтронов, выделяющихся при испытаниях ядерного оружия. К началу шестидесятых годов удельная активность атмосферного углерода увеличилась по этой причине более чем в два раза. Это, несомненно, будет сильно искажать результаты последующих определений возраста радиоуглеродным методом.

Радиоуглеродный метод нашел широкое применение в четвертичной геологии, океанологии, археологии для датирования событий верхнечетвертичного времени.

Так, изучение изотопного состава серы в донных илах Черного моря показало, что сероводородное заражение моря началось после того, как прорыв морских вод из Босфора превратил пресноводный бассейн в солоноводный. В воде, богатой сульфатами, при отсутствии достаточного вертикального перемешивания развился процесс биогенной редукции сульфатов. Время возникновения сероводородного заражения оказалось возможным определить радиоуглеродным методом по органическому веществу илов. Около 7500-8000 лет назад соленые воды Средиземного моря начали заполнять древнечерноморский бассейн, причем длительность процесса составляла около сотни лет.

Интересное использование может получить радиоуглеродный метод при исследовании районов молодого вулканизма. Исследование обугленных деревьев, захваченных лавой при извержении, дает абсолютный возраст лавовых потоков.

8.2 Тритиевый метод

Этот метод использует радиоактивный распад трития, непрерывно образующегося в верхних слоях атмосферы и попадающего на землю с атмосферными осадками в форме НТО. Период полураспада трития 12.3 года. Метод нашел применение при изучении и датировании молодых природных вод, связанных с атмосферными осадками, возраст которых не превышает 60-70 лет.

Источником трития является лишь атмосферная вода. Попадая в воды затрудненного водообмена тритий постепенно распадается и через 60-70 лет практически исчезает. Присутствие в подземных водах трития однозначно говорит об их связи с атмосферными водами. Время, прошедшее с момента поступления атмосферных вод, можно найти из обычной формулы радиоактивного распада.

Тритиевый метод нашел применение при изучении современных вод, а также для обнаружения связи древних вод с атмосферными.

8.3 Бериллиевый метод

Метод основан на распаде радиоактивного изотопа бериллия – ^{10}Be , который образуется в атмосфере под действием космических лучей и, адсорбируясь на частичках пыли, вместе с дождевой водой выпадает на земную поверхность. Период полураспада ^{10}Be около 2.5 миллиона лет. Бериллиевый метод может быть использован для интервала времени порядка 10 млн. лет.

Метод используется для датирования океанических илов. ^{10}Be попадает в океаническую воду с атмосферными осадками и постепенно увлекается на дно взвешенными частицами. Так как источником ^{10}Be является атмосфера, то, попадая в более глубокие слои ила, он распадается. Сейчас доказано постоянство скорости образования ^{10}Be в атмосфере, а, следовательно, и постоянство интенсивности космического излучения за последние 10 млн. лет.

9. Воздействие космических лучей на метеориты.

Серьезные изменения, производимые космическими лучами на нашей планете, ограничены в основном областью атмосферы. Причина этого состоит в том, что поверхность земли надежно защищена атмосферой от первичных космических лучей, а продукты реакций частиц космического происхождения, все же образующиеся на поверхности, сравнительно быстро удаляются при выветривании. Было сделано несколько попыток использовать ^{36}Cl ($T=3\cdot 10^5$ лет), образующийся по реакции $^{37}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$, для определения времени пребывания хлорсодержащих соединений на поверхности земли (например, с момента наступления оледенения); но эти методы не получили широкого распространения.

В последние годы получено много интересных результатов при исследовании реакций, вызываемых космическими лучами в метеоритах. Вследствие того, что метеорит, прежде чем попасть на землю, длительное время проводит на межпланетной орбите, где его поверхность подвергается воздействию космического излучения, исследование продуктов реакций высокоэнергетических частиц с веществом метеорита может дать некоторые сведения об истории последнего. Для интерпретации полученных данных необходимы сведения об эффективных сечениях протонов с энергиями порядка нескольких миллиардов электронвольт. К счастью, в большинстве случаев величины сечений почти не зависят от энергии, так что для интерпретации результатов не требуется знания деталей спектра космического излучения.

При анализе метеоритов было идентифицировано около 25 радиоактивных изотопов с периодами полураспада от нескольких дней до миллионов лет, а так же значительное количество стабильных продуктов реакций. В космическом пространстве любой радиоактивный продукт ядерной реакции в метеорите должен быть в состоянии насыщения (в единицу времени распадается столько же радиоактивных атомов, сколько и возникает) при условии, что интенсивность потока космических лучей сохраняется постоянной в течение времени, намного превышающего период полураспада. Удельные активности радиоизотопов в метеоритах обычно составляют 10-100 распад/мин.кг. Сравнение отношений активностей радиоизотопов с различными периодами полураспада в недавно выпавших железных метеоритах с отношением величин активности тех же изотопов в состоянии насыщения при получении их путем облучения железных мишеней на ускорителе дает информацию о постоянстве интенсивности космического излучения во времени. Такое сопоставление относительных скоростей образования пар изотопов, например ^{37}Ar (35 дней)- ^{39}Ar (270 лет), ^{37}Ar - ^{36}Cl ($3\cdot 10^5$ лет), ^{22}Na (2,6 года)- ^{26}Al ($7.4\cdot 10^5$ лет), ^{54}Mn (280 дней)- ^{53}Mn ($2\cdot 10^6$ лет), показало, что интенсивность космического излучения практически постоянна. Этот метод не дает возможности зарегистрировать такие флуктуации интенсивности, продолжительность которых мала по сравнению с наименьшим из периодов полураспада для рассматриваемой пары изотопов.

Исходя из предположения о постоянстве интенсивности космического излучения, можно оценить время, в течение которого метеорит подвергался воздействию космических частиц. Для этого следует определить активность радиоактивного продукта реакции скалывания при насыщении и рассчитать интегральный поток по данным анализа устойчивого продукта, накопившегося за время облучения. Наиболее достоверные данные можно получить для изобарных пар, например ^{36}Cl - ^{36}Ar , однако были исследованы и другие пары, например ^{39}Ar - ^{38}Ar и даже ^{36}Cl - ^{21}Ne . Времена жизни метеоритов лежат в пределах $2\cdot 10^6$ - $1.5\cdot 10^9$ лет, причем можно выделить две или три типичные группы. Возраст каменных метеоритов составляет $3\cdot 10^7$ лет, т.е. железные метеориты старше каменных.

Ранее отмечалось, что время, истекшее с момента отвердевания метеоритов, близко к $4.5\cdot 10^9$ лет. Значительно меньшие времена жизни каменных метеоритов объясняются тем, что они в течение длительного периода своего существования были защищены от космического излучения, т.е. метеориты образованы в результате столкновений небесных тел с последующим разрушением. Аналогия между составом железных и каменных метеоритов, с одной стороны, и составом внутренних областей Земли и земной коры - с другой, наводит на мысль, что по своим размерам небесные тела, из которых произошли метеориты, были ближе к планетам, чем к Луне, и некоторое время находились в расплавленном состоянии, о чем свидетельствует дифференциация фаз. Время, истекшее с момента отвердевания каменных метеоритов ($4.5\cdot 10^9$ лет), свидетельствует о том, что эти небесные тела находились в расплавленном состоянии значительно меньше времени, чем Земля, откуда следует, что по размерам они намного уступали нашей планете. По-видимому, существовало не одно, а несколько таких тел, разрушавшихся при ряде столкновений. Имеющиеся скудные данные об орбитах метеоритов показывают, что все они очень вытянуты с афелиями между орбитами Марса и Юпитера в районе астероидов. Последние, как и метеориты, являются фрагментами некогда существовавших планет.

Изучение наведенной радиоактивности метеоритов позволяет получить и некоторые другие сведения, в частности определить количество вещества, удаленного с поверхности метеорита при прохождении атмосферы, и продолжительность пребывания его на земной поверхности.

10. Надежность методов геохронологии.

Получение надежных и точных величин геологического возраста обусловлено:

Сохранностью радиоактивных элементов и продуктов их распада в минерале за время его существования
- Отсутствием первичных веществ, соответствующих продуктам распада и попавших в минерал при его образовании

Точностью аналитического определения радиоактивных элементов и продуктов их распада

Точностью определения постоянных радиоактивного распада.

Дополнительные условия являются специфическими для каждого метода определения возраста в соответствии с химическими и геохимическими свойствами исследуемых элементов. Основной причиной ошибочных данных является плохая сохранность исследуемых образцов в результате воздействия на минерал вторичных процессов, происходящих в природных условиях и приводящих к миграции элементов, в частности и тех, по которым производится определение возраста.

11. Сдвиги радиоактивных равновесий в природных средах и «событийные часы».

Методы определения абсолютного возраста горных пород и минералов, основанные на измерении концентраций отдельных членов природного ряда генетически связанных радионуклидов, предполагают наличие векового равновесия между дочерним и материнским нуклидами. Например, обнаружив выходы радона, обычно ожидают и наличие запасов радия в окрестностях источника. Если в речной воде присутствует радий-226, то предполагают наличие в ней и урана-238, из которого образуется радий. В реальности подобные утверждения могут не соответствовать действительности. Радиоактивное равновесие оказывается сильно сдвинутым в ту или иную сторону: в природных объектах активность материнского нуклида может быть больше (нормальный сдвиг радиоактивного равновесия) или меньше (аномальный сдвиг радиоактивного равновесия).

Причинами сдвигов радиоактивных равновесий являются:

1) Эффект отдачи при α -распаде или делении. Эффект отдачи приводит к последствиям:

- Дочерний элемент покидает приповерхностный слой твердого тела, в матрице которого находился материнский нуклид. Этот процесс не зависит от температуры, плотности и пористости материала.
- Дочерние нуклиды перераспределяются между компонентами гетерогенной среды. В частности, возможно попадание некоторых из них в капилляры, заполненные жидкостью или газом (флюидом), движение которого увлекает за собой и далеко разносит потомков друг от друга и от материнского нуклида.
- Дочерний элемент переходит в новое валентное состояние или включается в новое (иногда весьма экзотическое по своему составу) соединение. Эффекты химии "горячих атомов" приводят к возникновению легко подвижных форм радионуклидов с существенно модифицированной адсорбционной способностью.
- Возникновению серии дефектов, когда по треку пробега возникает каскад дефектов, существенным образом влияющий как на диффузию самого дочернего элемента, так и других элементов, оказавшихся в зоне трека отдачи.

2) Миграция членов радиоактивного ряда в окружающей среде. Поскольку члены ряда представляют собой различные химические элементы, то их коэффициенты растворимости, диффузии, сорбции-десорбции и т.п. значительно различаются. Поэтому не удивительно, что в ходе их миграции радиоактивное равновесие сдвигается в ту или иную сторону.

3) Активное внешнее воздействие на вещество, вмещающее радионуклид: выщелачивание или выветривание горных пород, адсорбция продуктов распада на коллоидных частицах и аэрозолях, ионный обмен с химическими группами и т.п.

В результате подобных эффектов, члены радиоактивного ряда (некоторые из которых - продукты многократных актов отдачи) покидают места локализации в кристаллической решетке (которые они никогда не могли бы покинуть, если судить по необычайно низким коэффициентам их диффузии во вмещающей матрице), и уносятся на большие расстояния грунтовыми водами или (в виде аэрозолей) порывами ветра.

Во многих случаях, исходя из ядерно-физических свойств членов ряда, между ними ожидается вековое равновесие, но на практике оказывается, что между одними членами ряда действительно существует равновесие, между другими - имеет место "нормальный" сдвиг равновесия, а между третьими - "аномальный" сдвиг равновесия. Подобная ситуация существенно затрудняет расчеты количеств материнских изотопов по измеренным значениям активностей дочерних элементов и обратные расчеты количеств дочерних по материнским. Возможно также возникновение значительных неточностей в описании ореолов рассеяния радионуклидов вокруг рудных тел или захоронений радиоактивных отходов и в оценке накопления радионуклидов в различных компонентах окружающей среды. Особенно это опасно, если один из членов ряда - короткоживущий делящийся элемент. Малая критическая масса может привести к возникновению «природного» ядерного реактора и даже к локальным ядерным взрывам.

С другой стороны, поскольку направление и величина сдвига равновесия между конкретными радионуклидами ряда зависит от структуры окружающей среды, транспортных и физико-химических ее

параметров, то сдвиги равновесия на различных участках цепи могут быть использованы для решения многих практически важных задач. К ним относятся:

- Создание новых вариантов "геологических" часов, отсчитывающих, в частности времена геологических катаклизмов, сдвигов горных пород, прорывов подземных вод, возникновений ветровой эрозии и т.п. Здесь речь идет о создании на базе сдвигов радиоактивных равновесий так называемых "событийных" часов. Такие «часы» предназначены не для определения возраста чего-либо, а для датировки некоторых важных событий, происходящих в природных средах.
- Структурный анализ геологических структур с целью выявления характера их залегания, определения их пористости, степени доступности их для грунтовых вод, оценки транспортных и сорбционных характеристик отдельных компонентов среды и выявления основных факторов, влияющих на процессы массо-переноса радионуклидов в окружающей среде (температура, увлажненность, колебание атмосферного давления, направление и интенсивность движения флюидов (вода, пар, газ) и т.п.).
- Диффузионно-структурный анализ природных объектов (образцов горных пород, минералов, почвы и т.п.), с целью определения их транспортных параметров и коррозионной устойчивости.
- Диагностика устойчивости геологической структуры. Проблема оценки такой устойчивости возникает, например, при решении проблемы оптимизации захоронения радиоактивных отходов.
- Оценка степени открытости геологической структуры, особенно предназначенной для захоронения высокотоксичных и долгоживущих радионуклидов. В последнем случае определяют коэффициенты диффузии радионуклидов во всех компонентах многобарьерной защиты.
- Анализ структуры и динамики окружающей среды.

Сдвиг равновесия в естественных рядах урана и тория используется в качестве геологических событийных часов, фиксирующих временные интервалы глобальных процессов в литосфере. Изотопные часы на базе трех природных цепочек отсчитывают время в диапазоне от 10^{-2} до 10^6 лет. При этом долгоживущие изотопы используют для фиксации древних процессов, а короткоживущие - для процессов новейшей истории. Например, на урановом ряде базируется датировка гибели ископаемых растений и животных, хронология кратковременных флуктуаций климата земли (возможно получение информации о климатических изменениях в 20-летние промежутки для эпох, отстоящих от нашей на 800-1000 тыс. лет).

Важным обстоятельством является возможность привлечения информации о процессах массопереноса радионуклидов в природных средах для предсказания поведения искусственно созданных минералов, попавших в природное окружение. Примерами могут служить прогноз поведения затвержденных (остеклованных или забетонированных) радиоактивных отходов, находящихся в контакте с грунтовыми водами, задача определения времени жизни аэрозоля и др.

С точки зрения проблемы управления захоронением радиоактивных отходов важно использование радиоактивных часов, работающих на эффекте сдвига радиоактивного равновесия, для датировки некоторых событий (начало и интенсивность подвижки горных пород, времена и частота прорыва подземных вод, дата смены направления воздушного потока и т.п.). Измерение происходящих в геологических системах нарушений радиоактивных равновесий в рядах урана и тория, применительно к разработке безопасных систем захоронения радиоактивных отходов, проводят для следующих целей:

- Характеристика системы грунт-вода-горная порода с учетом особенностей циркуляции и смешения грунтовых вод и процессов перераспределения радионуклидов между водной, коллоидной и твердой фазами.
- Определение временных масштабов и частоты геохимических событий (например, подвижки горных пород), ответственных за нарушение равновесия между дочерними и материнскими парами, такими, как $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$, $^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$, $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ и $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$.
- Сбор необходимых данных для определения сорбционных характеристик системы горная порода - вода и создание основы для разработки и тестирования моделей радионуклидного транспорта, происходящего в масштабах геологических времен.
- Анализ пригодности геологических формаций для размещения хранилищ радиоактивных отходов.

Задача выбора подходящего места для размещения долговременного захоронения радионуклидов требует диагностики залегающих геологических пород с целью ответа на ряд вопросов. Происходили ли в них за интересующий период времени существенные подвижки, метаморфозы или другие катаклизмы? Если происходили, то какой интенсивности и как часто (каков период катаклизмов, например, землетрясений)? Доступны ли недра для проникновения грунтовых вод или каких-либо других флюидов? Насколько агрессивны, подземные флюиды? Способны ли они эффективно выщелачивать горные породы и экстрагировать из них тяжелые металлы?

На многие из этих вопросов анализ сдвигов радиоактивных равновесий в рядах природных генетически связанных радионуклидов позволяет дать однозначные ответы.

При создании «событийных часов» возникает проблема выбора оптимального ряда генетически связанных радионуклидов, а внутри конкретного ряда - оптимального звена (или нескольких звеньев цепи),

анализ временной эволюции которого способен обеспечить эффективное использование информации о сдвигах радиоактивных равновесий для управления захоронением отходов. Наиболее перспективными представляются ряды радионуклидов, имеющие в качестве одного из центральных членов цепи радиоактивные инертные газы. Наиболее известными из таких рядов являются природные ряды урана-238, урана-235 и тория-232, промежуточным элементом в которых являются изотопы радона (^{222}Rn - радон, ^{219}Rn - актинон и ^{220}Rn - торон, соответственно). Изотопы радона весьма подвижны в окружающей среде, селективно и с высокой точностью регистрируются, быстро приходят в равновесие со своим материнским нуклидом.

С точки зрения применения методов, основанных на участии эманаций (изотопов радона) для выявления геологических структур, пригодных для захоронения радиоактивных отходов, перспективно одновременное использование радона-222 ($T=3,8$ дня) и радона-220 ($T=1$ мин). Одновременно использование двух изотопов радона обеспечивает применение геологических часов, работающих в различных временных диапазонах. С учетом периодов полураспада своих непосредственных предшественников радоновые часы работают в диапазоне от нескольких сот лет до десяти лет, а тороновые часы - от минут до столетия (если вовлечь в отсчет времен участок ториевого ряда от радия-мезотория до торона).

На первый взгляд представляется, что с точки зрения долговременного захоронения отходов радоновые часы имеют несомненное преимущество перед тороновыми. Однако это не совсем так. Действительно, радоновый вариант может подтвердить, что выбранные геологические структуры в предшествующие тысячелетия не подвергались существенной деформации и можно ожидать, что не будут деформированы в грядущем тысячелетии. Однако помимо геологических процессов, окружающую среду деформирует и деятельность человека. Человек начал активно воздействовать на био- и геосферу в последнее столетие и его деятельность в этом направлении усиливается. Поэтому нам, во-первых, нужна информация о разрушении природных структур (например, об изменении динамики движения грунтовых вод) именно за последнее столетие, а, во-вторых, помимо исторических, нам нужны современные часы, отслеживающие текущие события. В этом контексте тороновые часы выглядят более перспективными, чем радоновые.

Кроме того, следует помнить, что намерения захоронить отходы ядерной промышленности на десятки и сотни тысяч лет, связаны исключительно с тем фактом, что составляющие отходы радионуклиды сейчас представляются вредными и опасными. Наши потомки будут иметь об этом совершенно другое представление: трансурановые радионуклиды будут рассматриваться как ценнейшее сырье, а захоронения современных нам отходов - как месторождения полезных ископаемых. Поэтому можно ожидать, что через 100-200 лет создаваемые сейчас захоронения отходов будут разработаны, а сохранившиеся в них радионуклиды - утилизированы. Поскольку нет необходимости в долговременных захоронениях, нет необходимости и в геологических часах с длинновременными шкалами. Поэтому разработка тороновых часов становится актуальной в контексте проблемы управления захоронением отходов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Г.В.НОСОВСКИЙ, А.Т.ФОМЕНКО РЕКОНСТРУКЦИЯ ВСЕОБЩЕЙ ИСТОРИИ. (НОВАЯ ХРОНОЛОГИЯ).

4. ТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ДАТИРОВКИ.

4.1. АРХЕОЛОГИЧЕСКАЯ ДАТИРОВКА.

Начнем с археологии. Современные археологи с болью говорят о "невежественных копателях" прежних веков, искавших лишь материальные ценности (золото и т.п.) и безнадежно изуродовавших многочисленные памятники. "При поступлении вещей в Румянцевский музей (из раскопок 1851-1854 годов - Авт.) они представляли в полном смысле беспорядочную груду материала, так как при них не было описи с отметками, из какого кургана каждая вещь происходит... Грандиозные раскопки 1851-1854 годов... будут долго оплакиваться наукой". Конечно, в настоящее время методика раскопок усовершенствована, но, к сожалению, применить ее к "античным" раскопкам удастся редко; почти все они уже "обработаны" предшествующими "копателями".

Вот вкратце основы археологической датировки. Например, в Египте XVIII-XIX династий в могилах обнаружены греческие сосуды микенской культуры. Тогда эти династии и эта культура считаются археологами одновременными. Затем, такие же сосуды (или "похожие") найдены вместе с застежками специального вида в Микенах, а похожие булавки - в Германии, рядом с урнами. Похожая урна найдена близ Фангера, а в этой урне - булавка нового вида. Похожая булавка найдена в Швеции, в так называемом "кургане короля Бьёрна". Так этот курган был датирован временем XVIII-XIX династий Египта. При этом обнаружилось, что курган Бьёрна "никак не мог относиться к королю викингов Бьёрну, а был воздвигнут на добрых две тысячи лет раньше". Здесь много неясностей. Например, что понимать под "похожестью" находок, под их "одновременностью" и т.д. А потому эта и аналогичные методики покоятся на субъективизме и опять-таки на ПРЕДПОЛАГАЮЩЕЙСЯ УЖЕ ЗАРАНЕЕ ИЗВЕСТНОЙ СКАЛИГЕРОВСКОЙ ХРОНОЛОГИИ. Дело в том, что вновь находимые предметы сравниваются с "похожими" находками, датированными ранее на основе "традиции". Изменение хронологической шкалы автоматически меняет и хронологию новых археологических находок. В XX веке археологи и историки обратили внимание на странный процесс: подавляющее большинство "древних" памятников за последние 200-300 лет, то есть начиная с того момента, когда за ними стали вестись непрерывные наблюдения, "почему-то" стали разрушаться сильнее и быстрее, чем за предыдущие столетия и даже якобы тысячелетия. Обычно при этом ссылаются на "современную промышленность" и т.п. Однако, насколько нам известно, никто не проводил широкого статистического и физического исследования и оценки влияния современной цивилизации на каменные строения. Возникает естественное предположение: все эти

постройки вовсе не такие древние, как это утверждает скалигеровская хронология, и разрушаются они естественным порядком и с естественной скоростью. То есть довольно быстро. Современные методы археологического датирования существенно опираются на скалигеровскую хронологию и часто могут приводить к огромным ошибкам. В отдельных случаях эти ошибки просто очевидны. Приведем некоторые примеры, сообщенные нам сотрудником Института Археологии РАН А.А.Бычковым. Уже в наше время был раскопан курган, "уверенно" датированный согласно "археологической методике" эпохой Киевской Руси, то есть якобы IX-XII веками. Но среди костей захоронения этого кургана были найдены монеты НАЧАЛА ДЕВЯТНАДЦАТОГО ВЕКА. Случайное попадание этих монет в захоронение, находящееся под толщей кургана, явно исключено. В чем дело? Ответ прост. Дело в том, что это "древнее" захоронение было сделано в XIX веке. И в этом нет ничего особенно удивительного. Языческая церковь, так называемая "ромская", и языческие обряды захоронения существовали в романовской России, в том числе и в Белоруссии, вплоть до XX века. Центр "ромской" церкви находился в белорусском селении Ромы. В XIX веке она имела своего архиепископа, около сотни приходов, особый жреческий язык священников. Как нам сообщил московский археолог А.А.Бычков, существует объемистая книга с описанием этой языческой "древне"-русской церкви XIX века. Книга была издана в XIX веке. Другой пример. Раскапывается "древнейший" курган, "очень уверенно" датируемый археологами эпохой БРОНЗОВОГО ВЕКА. Под этим курганом есть "материковая яма", то есть яма, выкопанная в нетронутых пластах земли перед тем, как насыпать курган. Так вот, именно в этой яме была найдена керамика ВОСЕМНАДЦАТОГО ВЕКА. Попасть туда она могла только при захоронении. Здесь мы сталкиваемся со случаем, когда курган XVIII века на основе "научной методики" археологи датировали ЭПОХОЙ БРОНЗЫ. То есть, временем, когда неопытное человечество еще не додумалось до железа. Напрасно. Поскольку в XVIII веке, когда, - как мы теперь понимаем, был насыпан этот "древнейший" курган - уже давно знали не только железо, но и сталь. Просто по каким-то причинам железные предметы не попали именно в это захоронение. Но это не повод "датировать" его бронзовым веком. В описанных случаях в "древнейших" курганах оказались предметы, наглядно свидетельствующие, что "датировка" курганов грубо неверна. А если таких предметов нет, то получается, что археологи без тени сомнения, на основе "научных соображений" могут отнести курган в древние эпохи. По-видимому порочна сама "методика археологического датирования", целиком и полностью опирающаяся на предполагаемую уже заранее известной все ту же СКАЛИГЕРОВСКУЮ ХРОНОЛОГИЮ.

4.2. ДЕНДРОХРОНОЛОГИЯ.

Для датировки применяются некоторые физические методы, например, дендрохронология и радиоуглеродный метод. Идея дендрохронологического метода довольно проста. Она основана на том, что древесные кольца нарастают не равномерно по годам. Считается, что график толщины годовых колец примерно одинаков у деревьев одной породы, растущих в одних и тех же местах и условиях. Чтобы такой метод можно было применить для датировки, необходимо сначала построить эталонный график толщины годовых колец данной породы деревьев на протяжении достаточно длительного исторического периода. Такой график назовем дендрохронологической шкалой. Если эта шкала построена, то с ее помощью можно датировать некоторые археологические находки, содержащие куски бревен. Надо определить породу дерева, сделать спил, замерить толщину колец, построить график и постараться найти на дендрохронологической эталонной шкале отрезок с таким же графиком. При этом должен быть исследован вопрос, какими отклонениями сравниваемых графиков можно пренебречь. Однако дендрохронологические шкалы в Европе протянуты вниз только на несколько столетий, что не позволяет датировать сооружения, считающиеся античными. "Ученые многих стран Европы стали пытаться применить дендрохронологический метод. Но выяснилось, что дело обстоит далеко не так просто. Древние деревья в европейских лесах насчитают всего 300-400 лет от роду. Древесину лиственных пород изучать трудно. Крайне неохотно рассказывают ее расплывчатые кольца о прошлом. Доброкачественного археологического материала, вопреки ожиданиям, оказалось недостаточно". В лучшем положении американская дендрохронология (пихта Дугласа, высокогорная и желтая сосна), но этот регион удален от зон "классической античности". Кроме того, сам метод в большой степени условен, так как всегда остается много существенных неучитываемых факторов: местные климатические условия данного периода лет, состав почв, колебания местной увлажненности, рельеф местности и т. п. Все эти эффекты сильно влияют на графики толщины колец. Приведем диаграмму ДЕНДРОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ДАТИРОВОЧНЫХ ШКАЛ для Италии, Балкан, Греции и Турции, показывающую состояние этого вопроса на весну 1994 года. См. рис.В.2. Ее любезно предоставил в наше распоряжение профессор математики Ю.М.Кабанов (Москва). В 1994 году он участвовал в научной конференции, на которой американский профессор Питер Ян Кунихолм (Peter Ian Kuniholm) делал доклад о современном состоянии дендрохронологии и, в частности, демонстрировал эту диаграмму. Она составлена в лаборатории Malcolm and Carolyn Wiener Laboratory for Aegean and Near Eastern Dendrochronology, Cornell University, Ithaca, New York, USA. На рис.В.2 по горизонтали наглядно изображены фрагменты дендрохронологических шкал, восстановленных по разным породам деревьев. Отчетливо видно, что все шесть шкал ИМЕЮТ РАЗРЫВ около 1000 года н.э. Таким образом, ни одна из них не может быть НЕПРЕРЫВНО ПРОДОЛЖЕНА ОТ НАШЕГО ВРЕМЕНИ ВНИЗ ДАЛЕЕ ДЕСЯТОГО ВЕКА Н.Э. Все якобы "более ранние" отрезки дендрохронологических шкал, показанные на диаграмме, НЕ МОГУТ СЛУЖИТЬ ДЛЯ НЕЗАВИСИМЫХ ДАТИРОВОК, поскольку сами привязаны к оси времени ЛИШЬ НА ОСНОВАНИИ СКАЛИГЕРОВСКОЙ ХРОНОЛОГИИ. Происходило это так. Опираясь на хронологию Скалигера-Петавиуса, сначала были "датированы" какие-то отдельные "древние" бревна тех или иных археологических памятников. Например, бревно из гробницы фараона, ясное дело, было датировано каким-нибудь тысячелетием ДО НАШЕЙ ЭРЫ на основании "исторических соображений". После этого, находя другие "древние" бревна, пытались хронологически привязать их к этому "уже датированному" бревну. Иногда это удавалось. В результате вокруг первоначальной "датировки" возникал отрезок дендрохронологической шкалы. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ датировка различных "древних" находок внутри этого отрезка, возможно, правильна. Однако их абсолютная датировка, то есть привязка всего этого

отрезка к оси времени, НЕВЕРНА, потому что неверна была ПЕРВАЯ датировка, сделанная по скалигеровской хронологии.

4.3. ДАТИРОВКА ПО ОСАДОЧНОМУ СЛОЮ, РАДИЙ-УРАНОВЫЙ И РАДИЙ-АКТИНИЕВЫЙ МЕТОДЫ.

Скалигеровская историческая хронология проникла и в градуировки шкал даже грубых физических методов оценки абсолютного возраста предметов. А.Олейников сообщает: "За восемнадцать столетий, минувших со времени римского нашествия (речь идет о территории нынешней Савойи - Авт.), стены у входа в каменоломни успели покрыться слоем выветривания, толщина которого, как показали измерения, достигла 3 мм. Сравнив толщину этой корочки, образовавшейся за 1800 лет (как предполагает скалигеровская хронология - Авт.), с 35-сантиметровой корой выветривания, покрывающей поверхность отполированных ледником холмов, можно было предположить, что оледенение покинуло здешние края около 216 тысяч лет назад... Но сторонники этого метода хорошо отдавали себе отчет в том, насколько сложно получить эталоны скорости разрушения. В различных климатических условиях выветривание происходит с разной скоростью. Быстрота выветривания зависит от температуры, влажности воздуха, количества осадков и солнечных дней. Значит, для каждой природной зоны нужно вычислять особые графики, составлять специальные шкалы. А можно ли быть уверенным, что климатические условия оставались неизменными с того момента, когда обнажился интересующий нас слой?". Были многократные попытки определить абсолютный возраст по скорости осадконакопления. Они оказались безуспешными. А.Олейников продолжает: "Исследования в этом направлении велись одновременно во многих странах, но результаты, вопреки ожиданиям, оказались неутешительными. Стало очевидным, что даже одинаковые породы в сходных природных условиях могут накапливаться и выветриваться с самой различной скоростью и установить какие-либо точные закономерности этих процессов почти невозможно. Например, из древних письменных источников известно (и опять - ссылка на скалигеровскую хронологию - Авт.), что египетский фараон Рамзес II царствовал 3000 лет назад. Здания, которые были при нем возведены, сейчас погребены под трехметровой толщей песка. Значит, за тысячелетие здесь отлагался приблизительно метровый слой песчаных наносов. В то же время в некоторых областях Европы ЗА ТЫСЯЧУ ЛЕТ накапливается всего 3 сантиметра осадков. Зато в устьях лиманов на юге Украины такое же количество осадков отлагается ЕЖЕГОДНО".

Предпринимались попытки разработать другие методы. "В пределах 300 тысяч лет действуют радиий-урановый и радиий-актиниевый методы. Они удобны для датировки геологических образований в тех случаях, когда требуемая точность не превышает 4-10 тысяч лет". Для целей исторической хронологии эти методы, к сожалению, практически ничего дать не могут.

4.4. РАДИОУГЛЕРОДНЫЙ МЕТОД И СВЯЗАННЫЕ С НИМ ТРУДНОСТИ.

Наиболее популярным является радиоуглеродный метод, претендовавший на независимое датирование "античных" памятников. Однако по мере накопления радиоуглеродных дат вскрылись серьезнейшие трудности применения этого метода. В частности, как пишут специалисты, "пришлось задуматься еще над одной проблемой. Интенсивность излучений, пронизывающих атмосферу, изменяется в зависимости от многих космических причин. Стало быть, количество образовавшегося радиоактивного изотопа углерода должно колебаться во времени. Необходимо найти способ, который позволял бы их учитывать. Кроме того, в атмосферу непрерывно выбрасывается огромное количество углерода, образовавшегося за счет сжигания древесного топлива, каменного угля, нефти, торфа, горючих сланцев и продуктов их переработки. Какое влияние оказывает этот источник атмосферного углерода на повышение содержания радиоактивного изотопа? Для того, чтобы добиться определения истинного возраста, придется рассчитывать сложные поправки, отражающие изменение состава атмосферы на протяжении последнего тысячелетия. Эти неясности наряду с некоторыми затруднениями технического характера породили сомнения в точности многих определений, выполненных углеродным методом". Автор методики - У.Ф.Либби был уверен в правильности скалигеровских датировок событий древности. Он писал: "У нас не было расхождения с историками относительно Древнего Рима и Древнего Египта. МЫ НЕ ПРОВОДИЛИ МНОГОЧИСЛЕННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ по этой эпохе, так как в общем ее хронология известна археологии лучше (как ошибочно думал Либби - Авт.), чем могли установить ее мы, и, предоставляя в наше распоряжение образцы, археологи скорее оказывали нам услугу". Образцы, кстати, уничтожаются, сжигаются в процессе радиоуглеродного измерения. Это признание Либби многозначительно, поскольку трудности скалигеровской хронологии обнаруживаются в первую очередь для тех регионов и эпох, по которым, как нам сообщил Либби, "МНОГОЧИСЛЕННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ НЕ ПРОВОДИЛОСЬ". С тем же небольшим числом контрольных замеров (по "античности"), которые все-таки были проведены, ситуация оказалась очень любопытной. При радиоуглеродном датировании, например, египетской коллекции Дж.Х.Брэстеда (Египет), "вдруг обнаружилось, - как растерянно говорит Либби, - что ТРЕТИЙ объект, который мы подвергли анализу, ОКАЗАЛСЯ СОВРЕМЕННЫМ! Это была одна из находок, которая считалась принадлежащей V династии". То есть скалигеровская хронология отодвигает эту находку в период 2563-2423 годы до н.э.. Таким образом, между скалигеровской историей и радиоуглеродным датированием обнаружилось ПРОТИВОРЕЧИЕ размером ни много ни мало в ЧЕТЫРЕ С ПОЛОВИНОЙ ТЫСЯЧИ ЛЕТ. Либби продолжает: "Да, это был тяжелый удар". Спрашивается, а почему "тяжелый удар"? Казалось бы, физики восстановили истину, обнаружили, что предложенная до них историческая датировка египетского образца неверна. Что в этом плохого? Плохо было то, что под угрозой оказалась скалигеровская хронология. Ясно, что Либби не мог продолжать "в том же духе" и "порочить историю Древнего Египта". А с образцом, оказавшимся позднесредневековым (Либби назвал его "современным"), который Либби так опрометчиво датировал, пришлось расстаться. ОБЪЕКТ БЫЛ ОБЪЯВЛЕН ПОДЛОГОМ. Не могли же археологи допустить мысль, что "древне"-египетская находка действительно относится в периоду не ранее XVI-XVII веков НАШЕЙ ЭРЫ (с учетом точности метода). Сегодня критики радиоуглеродного метода отмечают следующие серьезные проблемы. "В поддержку своего коренного допущения они (сторонники метода - Авт.) приводят ряд косвенных доказательств, соображений и подсчетов, точность которых невысока, а трактовка

неоднозначна, а главным доказательством служат контрольные радиоуглеродные определения образцов заранее известного возраста. Но как только заходит речь о контрольных датировках исторических предметов, все ссылаются на первые эксперименты, то есть на НЕБОЛЬШУЮ серию образцов". ОТСУТСТВИЕ, - как признает и Либби, - обширной контрольной статистики, да еще при наличии многотысячелетних расхождений в датировках, о которых мы расскажем ниже, ставит под вопрос возможность применения метода в интересующем нас интервале времени. Это не относится к применениям метода для целей геологии, где ошибки в несколько тысяч лет несущественны. У.Ф.Либби писал: "Однако мы не ощущали недостатка в материалах эпохи, отстоящей от нас на 3700 лет, на которых можно было бы проверить точность и надежность метода". Однако здесь (то есть для этих отдаленных эпох) НЕ С ЧЕМ СРАВНИТЬ радиоуглеродные датировки, поскольку нет датированных письменных источников этого времени. Либби продолжает: "Знакомые мне историки ГОТОВЫ ПОРУЧИТЬСЯ за точность (датировок - Авт.) в пределах последних 3750 лет, однако, когда речь заходит о более древних событиях, их уверенность пропадает". Другими словами, радиоуглеродный метод широко был применен там, где (со вздохом облегчения?) даваемые им датировки трудно, - а практически невозможно, - проверить другими независимыми методами. "Некоторые археологи, не сомневаясь в научности принципов радиоуглеродного метода, высказали предположение, что в самом методе таится возможность значительных ошибок, вызываемых еще неизвестными эффектами". Но может быть, эти ошибки все-таки невелики и не препятствуют хотя бы грубой датировке в интервале 2-3 тысяч лет "вниз" от нашего времени? Однако оказывается, что ОШИБКИ СЛИШКОМ ВЕЛИКИ И ХАОТИЧНЫ; ОНИ МОГУТ ДОСТИГАТЬ ВЕЛИЧИНЫ В 1-2 ТЫСЯЧИ ЛЕТ ПРИ ДАТИРОВКЕ ПРЕДМЕТОВ НАШЕГО ВРЕМЕНИ И СРЕДНИХ ВЕКОВ. Журнал "Техника и наука" (1984, № 3, 9) сообщил о результатах дискуссии, развернувшейся вокруг радиоуглеродного метода на двух симпозиумах в Эдинбурге и Стокгольме: "В Эдинбурге были приведены примеры СОТЕН (!) АНАЛИЗОВ, в которых ошибки датировок простирались в диапазоне от 600 до 1800 лет... Специалисты в один голос заявили, что радиоуглеродный метод до сих пор сомнителен потому, что он лишен калибровки. Без этого он неприемлем, ибо не дает истинных дат в календарной шкале". Итак, радиоуглеродный метод датирования, применим для очень грубой датировки лишь тех предметов, возраст которых составляет несколько десятков тысяч лет. Его ошибки при датировании образцов возраста в одну или две тысячи лет СРАВНИМЫ С САМИМ ЭТИМ ВОЗРАСТОМ. То есть иногда достигают ТЫСЯЧИ и более лет. Вот еще несколько ярких примеров.

1) ЖИВЫХ моллюсков "датировали", используя радиоуглеродный метод. Результаты анализа показали их "возраст": якобы, 2300 лет. Эти данные опубликованы в журнале "Science", номер 130, 11 декабря 1959 года. Ошибка радиоуглеродного датирования - в ДВЕ ТЫСЯЧИ ТРИСТА лет.

2) В журнале "Nature", номер 225, 7 марта 1970 года сообщается, что исследование на содержание углерода-14 было проведено для органического материала из строительного раствора английского замка. Известно, что замок был построен 738 лет назад. Однако радиоуглеродное "датирование" дало "возраст" - якобы, 7370 лет. Ошибка - в ШЕСТЬ С ПОЛОВИНОЙ ТЫСЯЧ ЛЕТ. Стоило ли приводить дату с точностью до 10 лет?

3) ТОЛЬКО ЧТО отстрелянных тюленей "датировали" по содержанию углерода-14. Их "возраст" определили в 1300 лет! Ошибка в ТЫСЯЧУ ТРИСТА ЛЕТ. А мумифицированные трупы тюленей, умерших всего 30 лет тому назад, были "датированы" как имеющие возраст, якобы, 4600 лет. Ошибка радиоуглеродного датирования - в ЧЕТЫРЕ С ПОЛОВИНОЙ ТЫСЯЧ ЛЕТ. Эти результаты были опубликованы в "Antarctic Journal of the United States", номер 6, 1971 год.

В этих примерах радиоуглеродное "датирование" УВЕЛИЧИВАЕТ ВОЗРАСТ образцов на ТЫСЯЧИ ЛЕТ. Как мы видели, есть и противоположные примеры, когда радиоуглеродное "датирование" не только УМЕНЬШАЕТ возраст, но даже "переносит" образец В БУДУЩЕЕ. Что же удивительного, что во многих случаях радиоуглеродное "датирование" отодвигает средневековые предметы в глубокую древность. «Радиоуглеродные даты внесли растерянность в ряды археологов. Одни с характерным преклонением. приняли указания физиков. Эти археологи, - пишет Л. С. Клейн, - поспешили перестроить хронологические схемы (которые, следовательно, не настолько прочно установлены? - Авт.). Первым из археологов против радиоуглеродного метода выступил Владимир Милойич, который не только обрушился на практическое применение радиоуглеродных датировок, но и подверг жестокой критике сами теоретические предпосылки физического метода. Сопоставляя индивидуальные измерения современных образцов со средней цифрой - эталоном, Милойич обосновывает свой скепсис серией блестящих парадоксов. Раковина живущего американского моллюска с радиоактивностью 13,8, если сравнивать ее со средней цифрой как абсолютной нормой (15,3), оказывается уже сегодня (переводя на годы) в солидном возрасте - ей около 1200 лет! Цветущая дикая роза из Северной Африки (радиоактивность 14,7) для физиков "мертва" уже 360 лет, а австралийский эвкалипт, чья радиоактивность 16,31, для них еще "не существует" - он только будет существовать через 600 лет. Раковина из Флориды, у которой зафиксировано 17,4 распада в минуту на грамм углерода, "возникнет" лишь через 1080 лет. Но, - продолжает Л. С. Клейн, - так как и в прошлом радиоактивность не была распространена равномернее, чем сейчас, то аналогичные колебания и ошибки следует признать возможными и для древних объектов. И вот вам наглядные факты: радиоуглеродная датировка в Гейдельберге образца от средневекового алтаря показала, что дерево, употребленное для починки алтаря, еще вовсе не росло! В пещере Вельт (Иран) нижележащие слои датированы 6054 годом до н.э. плюс-минус 415 лет и 6595 годом до н.э. плюс-минус 500 лет, а вышележащий - 8610 годом до н.э. плюс-минус 610 лет. Таким образом, получается обратная последовательность слоев и вышележащий оказывается на 2556 лет старше нижележащего! И подобным примерам нет числа. Милойич призывает отказаться, наконец, от "критического" редактирования результатов радиоуглеродных измерений физиками и их "заказчиками" - археологами, отменить "критическую" цензуру при издании результатов. Физиков Милойич просит не отсеивать даты, которые почему-то кажутся невероятными археологам, публиковать все результаты, все измерения, без отбора. Археологов Милойич уговаривает покончить с традицией предварительного ознакомления физиков с примерным возрастом находки (перед

ее радиоуглеродным определением) - не давать им никаких сведений о находке, пока они не опубликуют своих цифр! Иначе, - справедливо отмечает Л.С.Клейн, - невозможно установить, сколько же радиоуглеродных дат совпадает с достоверными историческими, то есть невозможно определить степень достоверности метода. Кроме того, при таком "редактировании" на самих итогах датировки - на облике полученной хронологической схемы - сказываются субъективные взгляды исследователей. Так, например, в Гронингене, где археолог Беккер давно придерживался короткой хронологии [Европы], и радиоуглеродные даты "почему-то" получаются низкими, тогда как в Шлезвиге и Гейдельберге, где Швабдиссен и другие издавна склонялись к длинной хронологии, и радиоуглеродные даты аналогичных материалов получаются гораздо более высокими».

По нашему мнению, какие-либо комментарии здесь излишни.

В 1988 году большой резонанс получило сообщение о радиоуглеродной датировке знаменитой христианской святыни Д Туринской плащаницы. Считается, что этот кусок ткани хранит на себе следы тела распятого Христа, то есть возраст ткани составляет, согласно скалигеровской истории, якобы около двух тысяч лет. Однако радиоуглеродное датирование дало совсем другую дату: примерно XI-XIII века н.э. В чем дело? - Либо Туринская плащаница Д фальсификат. - Либо ошибки радиоуглеродного датирования могут достигать многих сотен или даже тысяч лет. - Либо Туринская плащаница Д подлинник, но датируемый не I веком н.э., а XI-XIII веками н.э. Но тогда возникает вопрос – в каком веке жил Христос? Как мы видим, радиоуглеродное датирование возможно является более или менее эффективным лишь при анализе чрезвычайно древних предметов, возраст которых достигает десятков или сотен тысяч лет. Здесь присущие методу ошибки в несколько тысяч лет возможно не столь существенны. Однако механическое применение метода для датировок предметов, возраст которых не превышает двух тысяч лет (а именно эта историческая эпоха наиболее интересна для восстановления подлинной хронологии письменной цивилизации!), представляется нам немыслимым без проведения предварительных развернутых статистических и калибровочных исследований на образцах достоверно известного возраста. При этом заранее совершенно неясно - возможно ли даже в принципе повысить точность метода до требуемых пределов.

Есть и другие физические методы датировки. К сожалению, сфера их применения существенно уже чем радиоуглеродного метода и точность их также неудовлетворительна (для интересующих нас исторических эпох). Еще в начале века, например, предлагалось измерять возраст зданий по их усадке или деформации колонн. Эта идея не воплощена в жизнь, поскольку абсолютно неясно - как калибровать этот метод, как реально оценить скорость усадки и деформации. Для датировки керамики было предложено два метода: археомагнитный и термолюминесцентный. Однако - здесь свои трудности калибровки. По многим причинам немногочисленные археологические датировки этими методами, скажем, в Восточной Европе также ограничиваются средневековьем.

5. АСТРОНОМИЧЕСКИЕ ДАТИРОВКИ.

5.1. ПРИНЦИП ДАТИРОВКИ.

В настоящее время на основе теории движения Луны составлены расчетные таблицы, каноны, например Канон Гинцеля. В них для каждого затмения Солнца и Луны, имевшего место в прошлом, вычислены его характеристики: дата, полоса прохождения тени и т.п. Пусть в древнем документе описано какое-то затмение. Если описание достаточно подробное, то, составив список его характеристик, указанных в тексте, можно попытаться найти в каноне подходящее затмение, то есть затмение примерно с теми же характеристиками. Если это удастся, мы датировем древнее описание затмения. К настоящему времени все затмения, описанные в античных и средневековых источниках, более или менее датированы указанным способом.

5.2. СТАТИСТИКА ДРЕВНИХ ЗАТМЕНИЙ.

Н.А.Морозов предложил следующую методику непредвзятого астрономического датирования. Из исследуемой хроники извлекаются все возможные характеристики описанного в ней затмения. Затем из астрономических таблиц выписываются даты всех затмений с этими характеристиками, без учета гипотезы об их "древности". Применяя такой метод, Н.А.Морозов обнаружил, что находясь под давлением уже сложившейся скалигеровской хронологии, астрономы были вынуждены рассматривать не весь набор дат, получающихся при анализе древних описаний, а лишь те, которые попадают в интервал времени, заранее отведенный историками для исследуемого затмения и для связанных с ним событий. Это приводило к тому, что в массе случаев астрономы не находили в "нужном столетии" затмение, точно отвечающее описанию документа, и прибегали к натяжкам, предлагая затмение, лишь частично удовлетворяющее требованиям документа. Проведя тщательный анализ затмений, считающихся античными, Н.А.Морозов обнаружил, что сообщения о затмениях разбиваются на две категории.

1) КРАТКИЕ, ТУМАННЫЕ сообщения без подробностей: здесь астрономическая датировка либо бессмысленна, либо дает настолько много возможных решений, что они попадают практически в любую эпоху.

2) ПОДРОБНЫЕ, ДЕТАЛЬНЫЕ сообщения. Здесь астрономическое решение часто однозначно, или же имеется 2-3 решения. Оказалось далее, что все затмения этой категории получают, при формальном датировании, не скалигеровские датировки, а значительно более поздние - иногда на много столетий. Причем эти новые решения попадают в интервал 900-1600 годы н.э. Считая, тем не менее, что скалигеровская хронология на интервале 300-1800 годы н.э. в основном верна, Н.А.Морозов фактически не проанализировал средневековые затмения 500-1600 годов н.э., предполагая, что здесь противоречий не обнаружится. А.Т.Фоменко проанализировал затмения, традиционно датируемые в интервале 400-1600 годы н.э.. Оказалось, что эффект "подъема датировок вверх" для "древних" затмений, распространяется и на интервал 400-900 годы н.э. Это означает, что здесь либо имеется много равноправных астрономических решений, - и тогда астрономическая датировка бессмысленна, - либо решений мало (одно, два) и все они попадают в интервал 900-1700 годы н.э. И только начиная приблизительно с 1000 года н.э., а отнюдь не с 400 года н.э., согласование скалигеровских дат затмений с результатами непредвзятого астрономического датирования становится удовлетворительным, и лишь с 1300 года н.э. - надежным.

Лекция 19. ГЕО- И КОСМОХРОНОЛОГИЯ

Часть 1:

**РАДИОАКТИВНЫЕ ЧАСЫ.
ОСНОВЫ ГЕОХРОНОЛОГИИ.
ВОЗРАСТ МИНЕРАЛОВ.**

3.1 Гелиевый метод.

3.2 Свинцовый метод.

3.3 Аргоновый метод.

3.4 Стронциевый метод.

Часть 2:

**ВОЗРАСТ ЗЕМЛИ.
ПРОДУКТЫ РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА "ВЫМЕРШИХ"
ИЗОТОПОВ.**

ДРУГИЕ ПРИРОДНЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ.

КОСМИЧЕСКИЕ ЛУЧИ.

**ГЕНЕРИРУЕМЫЕ КОСМИЧЕСКИМИ ЛУЧАМИ ИЗОТОПЫ И
ВОЗРАСТ ОБЪЕКТА.**

8.1 Радиоуглеродный метод определения возраста.

8.2 Тритиевый метод

8.3 Бериллиевый метод

Часть 3:

**ВОЗДЕЙСТВИЕ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ НА МЕТЕОРИТЫ.
НАДЕЖНОСТЬ МЕТОДОВ ГЕОХРОНОЛОГИИ.
СДВИГИ РАДИОАКТИВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ПРИРОДНЫХ
СРЕДАХ И «СОБЫТИЙНЫЕ ЧАСЫ».
ПРИЛОЖЕНИЕ**

Лекция 20. ЯДЕРНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЦИКЛЫ

ЯДЕРНАЯ ИНДУСТРИЯ

ЯДЕРНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЦИКЛЫ

2.1 Замкнутый ЯТЦ

2.2 Разомкнутый ЯТЦ

2.3 Преимущества и недостатки различных вариантов ЯТЦ

2.4 ЯТЦ в разных странах

УРАНОВЫЙ ЦИКЛ

УРАН-ТОРИЕВЫЙ ЯТЦ

УРАН-ТОРИЕВЫЙ ЦИКЛ НА БАЗЕ ДОКРИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

УРАН – ПЛУТОНИЕВЫЙ ЦИКЛ

ТОРИЙ – ПЛУТОНИЕВЫЙ ЦИКЛ

1. ЯДЕРНАЯ ИНДУСТРИЯ

За сто лет своего развития, наука о радиоактивности породила новую отрасль производства – ядерную индустрию.

***Ядерная индустрия (ЯИ)**, отрасль промышленности, связанная с использованием ядерной энергии; совокупность технологий и технических средств, предназначенных для целесообразного использования ядерной энергии.*

***Ядерная энергия**, внутренняя энергия атомных ядер, выделяющаяся при некоторых ядерных превращениях. Ядерная энергия по своим масштабам в миллионы раз превосходит энергию, выделяющуюся при химических реакциях, что отражает огромную величину ядерных сил по сравнению с электромагнитным взаимодействием, которое играет основную роль в атомах и молекулах.*

На первом этапе своего развития ядерная индустрия, ориентировалась на выделение, концентрирование и очистку природных радионуклидов (урана, тория, радия и т.п.). Производство радиоактивных изотопов было направлено в основном на научные и технические цели, а также на применение радия и радона в медицине. В середине 20-го века мощный рост атомных технологий связан с созданием оружия массового поражения: атомного и термоядерного. К концу века все большее значение стало приобретать энергетическое направление ядерной индустрии: генерирование электроэнергии, тепла, ионизирующего излучения, света, включая сюда установки для водных судов (подводных лодок, ледоколов и т.п. Начало 21-го ознаменовалось активным развитием медицинской диагностики и терапии, включая обеспечение этих направлений источниками излучения и радиофармпрепаратами.

В настоящее время структура ядерной индустрии включает в себя такие компоненты, как:

1. Предприятия горно-добывающей промышленности: урановые, ториевые, литиевые, бериллиевые и т.п. рудники;
2. Заводы по обогащению урана и разделению изотопов (литий, дейтерий и др.);
3. Ядерное топливо (горючее для атомных реакторов и термоядерных установок, оружейный уран, плутоний и некоторые актиниды, керамика на базе делящихся материалов);
4. Производство компонентов ядерного оружия (высокообогащённый уран-235 и уран-233, плутоний-239 оружейного качества, тритий, литий, бериллий, бор и др., элементы, обогащённые по требуемому изотопу);
5. Ядерное оружие (атомные, водородные, нейтронные и радиационные бомбы, геофизическое и пучковое оружие и др.);
6. Оборудование для испытания ядерного оружия (полигоны, стенды, компьютеры);
7. Оборудование для проведения ядерных взрывов в мирных целях (создание подземных газовых резервуаров, стимулирование нефтяных пластов, тушение пожаров на газовых скважинах, уничтожение радиоактивных отходов, химического или бактериологического оружия, прокладка каналов, освоение управляемого термоядерного синтеза и т.п.);
6. Оборудование для демонтажа ядерного оружия и утилизации его компонентов (обратные технологии);
7. Ядерное машиностроение, включая производство ядерных реакторов (исследовательские, энергетические и транспортные, промышленные реакторы для наработки оружейных нуклидов, реакторы для радиационного материаловедения и химического синтеза);
8. Атомные электростанции, ядерные станции теплоснабжения, ядерные опреснительные установки, радиационно-химические производства;
9. Суда с ядерными двигателями (подводные лодки, ледоколы, сухогрузы) и ракетные ядерные двигатели;
10. Термоядерные установки (магнитные ловушки, устройства лазерной стимуляции);
11. Система транспорта радиоактивных материалов по стране;
12. Производство радиоактивных изотопов и меченых соединений (в том числе – средств медицинской диагностики и терапии);
13. Источники излучения (для технологических, радиационно-химических и сельскохозяйственных целей);
14. Ускорители частиц и ионов, научного, технического и медицинского назначения;
15. Отработавшие свой срок АЭС и подводные лодки, которые надо выводить из эксплуатации;
16. Заводы по переработке отработанного ядерного топлива;
17. Хранилища отработавших тепловыделяющих элементов, временные и постоянные хранилища радиоактивных отходов, возникающих от ремонтных, эксплуатационных работ, научных исследований, медицинской практики;
18. Могильники для постоянного (на тысячи лет) хранения радиоактивных отходов, заводы по производству радионуклидов и меченых соединений на их основе;

19. Приборы и методики использования радиоактивных изотопов в технике, химии, материаловедении, биологии, физиологии, медицине, геологии, экологии, сельском хозяйстве, археологии и т.п.,

20. Методы и средства защиты персонала от излучения, а также системы обеспечения безопасности населения и окружающей среды;

21. Оборудование для регистрации ионизирующего излучения и мониторинга радионуклидов и радиационных полей в среде обитания человека, а также дозиметрии;

Центральной частью ядерной индустрии является ядерный топливно-энергетический комплекс (ЯТЭК), основными продуктами которого являются компоненты ядерного оружия, а побочными – электрическая энергия, тепло, пресная вода, продукты радиационного синтеза или радиационно-термической модификации материалов. Ключевой проблемой функционирования ЯТЭК является обеспечение безопасности производства (в первую очередь – работников предприятия), населения и окружающей экосистемы. Важно также снижение стоимости продуктов ядерной индустрии.

В каждом из компонентов производственного цикла возникают свои радиохимические задачи. Многие радиохимические проблемы гражданских и военных производств имеют общие аспекты. Их мы и рассмотрим в этой и последующих лекциях.



Рис. 1. Цикл ядерного топлива на базе урана (Энергетический ЯТЦ).

2. ЯДЕРНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЦИКЛЫ

Все стадии функционирования ядерного топливно-энергетического комплекса, такие, как производство топлива для ядерных реакторов, подготовка его к использованию, сжигание топлива в реакторе, утилизация отработанного топлива, промежуточное хранение и т.п. вместе взятые составляют так называемый топливный цикл. Ядерный топливный цикл (ЯТЦ) - путь, по которому топливо попадает в ядерный реактор, и по которому его покидает.

Замечания. Помимо рассмотренного здесь пути урана, как топлива, есть и другой путь урана, как компонента ядерного оружия. Существует и третий путь урана, как источника оружейного плутония: уран → реактор → плутоний → ядерный заряд → взрыв на полигоне или над вражеским объектом (или демонтаж, если подходящей войны не случилось). Мы, естественно, ограничимся рассмотрением первого пути – энергетический ЯТЦ, хотя изредка будем вспоминать военные направления ЯТЦ, поскольку в развитых странах они – основные.

В зависимости от базового делящегося нуклида (или нуклидов), энергетика использует разные топливные циклы. Различают урановый, торий-урановый, уран-плутониевый и торий-плутониевый циклы. В настоящее время наибольшее распространение получил урановый цикл, который точнее называть уран-плутоний-нептуниевым ядерно-энергетическим топливным циклом, поскольку именно эти элементы (равно как некоторые другие важные трансплутониевые нуклиды и продукты деления) нарабатываются в реакторах на урановом топливе.

Энергетический ядерный топливно-энергетический цикл подразделяется на два вида: открытый (разомкнутый), нацеленный на захоронение отработанного топлива и радиоактивных отходов, и закрытый (замкнутый), предусматривающий достаточно полную переработку отработанного топлива и других отходов предприятий ядерной индустрии с целью выделения ценных элементов.

Для гражданских целей может быть использован как открытый, так и закрытый ЯТЦ, для военных целей ЯТЦ функционирует исключительно в замкнутом режиме.

Начальные этапы замкнутого и открытого ЯТЦ одинаковы, различия имеют место на заключительном этапе.

Завершающая часть ядерного топливного цикла - деятельность, включающая транспортировку, хранение, переработку отработавшего ядерного топлива, обращение с радиоактивными отходами и их захоронение.

В ходе ЯТЦ происходит трансформация ядерного материала (урана и плутония). В установках и системах для конверсии урана может осуществляться одно или несколько превращений из одного химического изотопа урана в другой, включая:

- конверсию концентратов урановой руды в UO_3 ;
- конверсию UO_3 в UO_2 ;
- конверсию оксидов урана в UF_4 или UF_6 ;
- конверсию UF_6 в UF_4 ;
- конверсию UF_4 в UF_6 ;
- конверсию UF_4 в металлический уран;
- конверсию фторидов урана в UO_2 ;
- конверсию оксидов урана в UCl_4 .

В установках и системах для конверсии плутония осуществляется одно или несколько превращений из одного химического изотопа плутония в другой, включая:

- конверсию нитрата плутония в PuO_2 ;
- конверсию PuO_2 в PuF_4 ;
- конверсию PuF_4 в металлический плутоний.

2.1 Замкнутый ЯТЦ

Замкнутый ядерный топливный цикл - ядерный топливный цикл, в котором отработавшее ядерное топливо, выгруженное из реактора, перерабатывается для извлечения урана и плутония для повторного изготовления ядерного топлива.

Этапы замкнутого ЯТЦ включают выдержку отработанного ядерного топлива на территории АЭС в течение 3–10 лет; временное контролируемое хранение ОЯТ в автономных хранилищах при радиохимическом заводе (сроком до 40 лет), переработку ОЯТ с выделением из него отдельных (или суммы) делящихся нуклидов и продуктов деления, представляющих коммерческий интерес, отверждение и захоронение отходов.

Переработка отработанного ядерного топлива даёт определённые экономические выгоды, восстанавливая неиспользованный уран и вовлекая в энергетику наработанный плутоний. При этом уменьшается объем высокорadioактивных и опасных отходов, которые необходимо надлежащим образом хранить, что также имеет определённую экономическую целесообразность. В отработанном ядерном топливе содержится примерно 1% плутония. Это очень хорошее ядерное топливо, которое не нуждается ни в каком процессе обогащения, оно может быть смешано с обедненным ураном и поставляться в виде свежих

топливных сборок для загрузки в реакторы. Его можно использовать для загрузки и в реакторы-размножители (коверторы и бридеры).

2.2 Разомкнутый ЯТЦ

В разомкнутом (открытом) ЯТЦ отработанное ядерное топливо считается высокоактивными радиоактивными отходами и вместе с остаточными делящимися изотопами исключается из дальнейшего использования – поступает на хранение или захоронение. Поэтому разомкнутый ЯТЦ характеризуется низкой эффективностью использования природного урана (до 1%).

Незамкнутый ядерный топливный цикл - ядерный топливный цикл, в котором отработавшее ядерное топливо, выгруженное из реактора, не перерабатывается и рассматривается как радиоактивные отходы.



Рис.2. Схема этапов в замкнутом ЯТЦ.

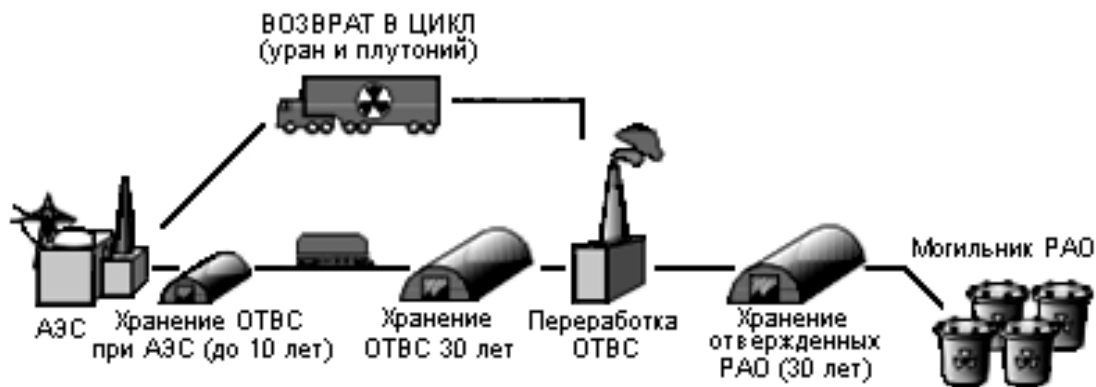


Рис. 3. Закрытый ядерный топливный цикл в атомной энергетике. (ОТВС – отработанные тепловыделяющие сборки, РАО – радиоактивные отходы)



Рис.3. Разомкнутый (открытый) ядерный топливный цикл

2.3 Преимущества и недостатки различных вариантов ЯТЦ

К преимуществам замкнутого ЯТЦ относят возврат в энергетику дорогостоящих делящихся материалов — урана и плутония, что обеспечит атомную энергетику топливом на тысячелетие при любом росте потребностей. Кроме того, объёмы высоко радиоактивных отходов, предназначенных для вечного захоронения, гораздо меньше после переработки ОЯТ, чем объёмы отработавших тепловыделяющих сборок (ОТВС) без их переработки.

Основные недостатки замкнутого ЯТЦ – наличие экологически опасного радиохимического производства и возможность неконтролируемого распространения плутония- 239 и других делящихся компонентов ядерного оружия.

Схема открытого варианта ЯТЦ значительно короче и проще, чем это имеет место в замкнутом варианте. Отсутствует основной источник загрязнения окружающей среды радионуклидами - радиохимический завод, т. е. отсутствует наиболее радиационно опасное производство. Радиоактивные вещества постоянно находятся в твёрдом состоянии в герметичной упаковке, не происходит их «размазывание» по огромным площадям в виде растворов, газов при «штатных» и нештатных выбросах и т.д. Исчезают все проблемы, связанные со строительством и будущим выводом из эксплуатации радиохимического завода: финансовые и материальные затраты на строительство и эксплуатацию завода, в том числе на зарплату, электро-, тепло-, водоснабжение, на огромное количество защитного оборудования и техники, химических реагентов, агрессивных, ядовитых, горючих и взрывоопасных веществ (кислот, щелочей, органических жидкостей) и т.д. Исчезает необходимость закачивания под землю трития, устраняются проблемы с утилизацией йода, жидких и газообразных отходов, выбросов и т.д. и т.п. И, наконец, «вечное» захоронение ОТВС не означает полное и вечное исключение из оборота ядерных материалов. Ибо «могильник» для отработанного топлива — это искусственное компактное месторождение урана и плутония, к «разработке» которого всегда можно вернуться в случае крайней необходимости — когда появятся новые принципы подхода к использованию ядерных материалов, новые технологии по переработке ОЯТ, снизится активность осколочных радионуклидов и т.д.

К недостаткам открытого цикла следует отнести большую стоимость долговременных хранилищ и полигонов для захоронения, трудности обеспечения долговременной изоляции ТВС от биосферы (существует реальная опасность освобождения радионуклидов в случае разрушения ТВЭЛов при их длительном хранении), необходимость постоянной вооруженной охраны захоронений (возможность хищения делящихся нуклидов из захоронений террористами также представляется реальной), а также постоянного контроля за состоянием хранимых материалов.

Очевидно, что любой ядерный топливный цикл – дорогостоящее и опасное производство. Выбор оптимального варианта ЯТЦ – серьезная проблема для страны и мира в целом.

Анализу экономических аспектов различных вариантов ЯТЦ уделяют большое внимание во всех заинтересованных странах. Было показано, что на данном этапе с экономической точки зрения оба варианта обращения с ОЯТ — переработка с последующим вечным хранением радиоактивных отходов или вечное хранение ОЯТ без переработки — примерно равноценны. Поэтому при выборе варианта ЯТЦ на первый план выходят вопросы экологической, энергетической, социальной, медицинской целесообразности осуществления замкнутого или открытого ЯТЦ.

Какому топливному циклу будет отдано предпочтение в конкретной стране, зависит от критериев, которые будут использоваться при оценке вариантов решения проблемы локализации уже накопленных и будущих отходов (включая ОЯТ). Этих критериев пять: степень риска для здоровья людей и окружающей среды; стоимость переработки ОЯТ, строительства хранилищ и т. п.; соответствие законодательству страны по ввозу ОЯТ из-за рубежа; соответствие целям нераспространения ядерного оружия и ядерных материалов; информированность населения.

Химическая переработка ОЯТ проектируется исходя из условий безопасности. Сопоставляя степени риска при внутренней аварии и внешнем воздействии на предприятиях ЯТЦ, специалисты оценивают химическую регенерацию ОЯТ как сопряженную с наибольшим риском из всех стадий цикла. Поэтому многие эксперты считают, что современный уровень химической технологии регенерации ОЯТ не отвечает требованиям экологической безопасности и отработанные тепловыделяющие элементы целесообразно целиком закладывать на длительное хранение. Кроме того, переработка ОЯТ связана с образованием значительного количества радиоактивных отходов (при переработке количество отходов увеличивается, но их удельная активность падает).

2.4 ЯТЦ в разных странах

Сравнительному анализу перспектив открытого и закрытого вариантов ЯТЦ уделяли и уделяют большое внимание. Варианты сравнивают по экономическим и экологическим критериям, а также по критерию нераспространения ядерного оружия. При этом если по начальному этапу ЯТЦ особых разногласий нет, а по заключительному имеется большой разброс мнений.

Разные страны придерживаются разных национальных программ, предусматривающих либо переработку ОЯТ, либо захоронение, либо «отложенное решение», то есть длительное хранение отработанных твэлов.

Из 34 стран в настоящее время лишь 5 государств (Индия, Япония, Англия, Россия, Франция) перерабатывают отработанное ядерное топливо на своих предприятиях. Большинство стран, включая Канаду, Финляндию, ФРГ, Италию, Нидерланды, Швецию, Швейцарию, Испанию, США и КНР, либо хранят ОЯТ, либо передают ОЯТ на переработку другим странам.

В России на радиохимическом заводе РТ-1 (комбинат «Маяк») перерабатываются следующие виды отработанного ядерного топлива:

- ТВС, отработавшие свой ресурс в энергетических реакторах типа ВВЭР-440, БН-350, БН-600 или в транспортных ядерных установках;
- ТВЭЛы промышленных реакторов, содержащие уран, обогащенный на 90% изотопом ^{235}U ;
- ядерное топливо промышленных реакторов в виде ТВЭЛов (блоков) на основе металлического урана природного обогащения, предназначенное для наработки плутония.

ОЯТ реакторов ВВЭР-1000 и РБМК любого типа (т.е. основных реакторов энергетики России) не перерабатываются (технические это возможно, но экономически не целесообразно) и хранятся на территории завода РТ-1, а также в новом хранилище на строящемся заводе РТ-2 (Железногорск).

Единственный в России завод по переработке отработанного ядерного топлива РТ-1 действует на территории комплекса, ранее производившего оружейный плутоний (Челябинск-65, Озёрск). Завод РТ-1 перерабатывает в год 200 т ТВС (проектная мощностью 400 т тяжелого металла в год). Он является компонентом замкнутого ЯТЦ. Хотя в целом для российской ядерной энергетики характерно наличие открытого ЯТЦ.

Замечание. ТВЭЛы промышленных реакторов (наработка оружейного плутония) перерабатываются на радиохимических производствах трех предприятий: — ГХК (горно-химический завод, Красноярск); - ПО «Маяк» (радиохимический завод, Челябинск). На этих же предприятиях осуществляется долговременное хранение радиоактивных продуктов производства.

Сейчас проводятся предварительные исследования по переводу реакторов АЭС на уран-плутониевое топливо. Продолжается разработка реактора-наработчика топлива на быстрых нейтронах на базе реактора типа БН (быстрый натриевый) в целях замыкания ядерного топливного цикла (включая эффективное сжигание оружейного плутония). Только после успешного завершения подготовительного периода Россия сможет полностью перейти на замкнутый ЯТЦ.

По существующим планам в России до 2020 ядерная энергетика будет развиваться в основном в разомкнутом (открытом) топливном цикле, поскольку, учитывая значительные запасы уранового сырья, нецелесообразно с экономической точки зрения расширять переработку отработанного топлива. Сейчас идет

подготовка технической и производственной базы для перехода к замкнутому ядерному топливному циклу (под Красноярском строится завод РТ-2 по переработке ОЯТ, приспособляются медленные реакторы АЭС к МОКС-топливу, расширяется использование быстрых реакторов в атомной энергетике и др.). Постепенный переход на закрытый вариант ЯТЦ диктуется не только внутренней потребностью России, но и необходимостью переработки ОЯТ зарубежных АЭС.

Наиболее последовательно замкнутый ЯТЦ осуществляет Франция. Согласно французской точки зрения, переработка ОЯТ в сочетании с возвратом в топливный цикл плутония и вводом реакторов на быстрых нейтронах помогут обеспечить в долгосрочной перспективе сохранение запасов природного урана. Ядерная энергетика Франции ежегодно нарабатывает около 1100 тонн ОЯТ. Большая его часть перерабатывается. Регенерированный уран и плутоний используется в энергетических реакторах.

Поскольку в результате радиохимической переработки отработанного ядерного топлива образуется большой объем РАО, то большинство стран ориентируются на долговременное (до 50 лет) хранение ОЯТ, что дает возможность подготовиться к окончательному захоронению, но не исключает возможности его химической переработки в дальнейшем. Ядерная энергетика Швеции ежегодно нарабатывает около 250 тонн ОЯТ и ориентирована исключительно на открытый цикл – отработанные твэлы накапливаются в бетонном бассейне на глубине 30 м в центральном хранилище для всех АЭС. В Швеции проводится обширный комплекс работ по подготовке к геологическому захоронению всего ОЯТ и других видов радиоактивных отходов АЭС. В Германии реализуется вариант замкнутого ЯТЦ, причём ОЯТ немецких АЭС перерабатывается на мощностях COGEMA (Франция) и BNFL (Великобритания) в соотношении примерно 50% на 50%. Выделенный при переработке плутоний в виде уран-плутониевого МОКС-топлива загружается в немецкие энергетические реакторы.

Франция, Германия, Великобритания, Россия и Япония продолжают развитие технологий закрытого топливного цикла для оксидных топлив. Сейчас Европе 35 реакторов способны частично использовать МОКС-топливо (от 20 до 50 %), содержащего до 7 % пригодного для реакторов плутония. В настоящее время лишь Великобритания, Франция и Россия перерабатывают ОЯТ других государств.

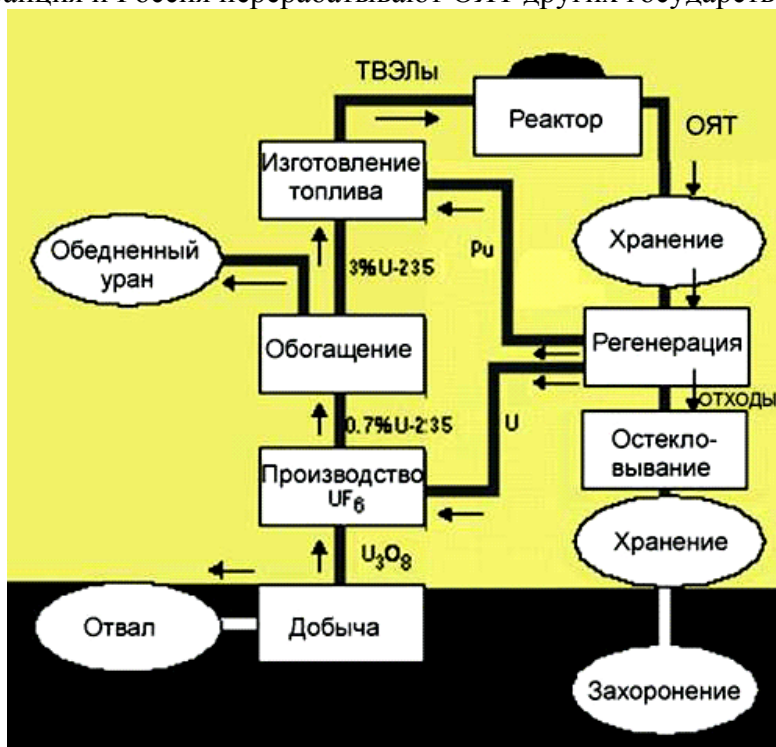


Рис. 4. Замкнутый урановый топливный цикл для реакторов на тепловых нейтронах.

3. УРАНОВЫЙ ЦИКЛ

Урановый ядерный топливный цикл - комплекс мероприятий для обеспечения функционирования ядерных реакторов, осуществляемых в системе предприятий, связанных между собой потоком ядерного материала и включающих урановые рудники, заводы по переработке урановой руды, конверсии урана, обогащению и изготовлению топлива, ядерные реакторы, хранилища отработавшего топлива, заводы по переработке отработавшего топлива и связанные с ними промежуточные хранилища и хранилища для захоронения радиоактивных отходов

Применительно к урану, ядерный топливный цикл (ЯТЦ) – совокупность технологических операций на предприятиях ядерной индустрии (в том числе – на предприятиях атомной энергетики), включающих добычу урановой руды, изготовление уранового концентрата (в форме октооксида урана (III) U_3O_8 или диураната натрия $Na_2U_2O_7$); конверсию урана (производство гексафторида урана UF_6 и его обогащение ^{235}U); изготовление топлива (металлического урана, оксидов или нитридов урана, керамики), тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) и топливных сборок (ТВС) для ядерных реакторов; сжигание уранового топлива в атомных реакторах с целью производства тепловой и электроэнергии (в некоторых случаях – и для производства оружейного и реакторного плутония или других делящихся нуклидов); переработку (хранение или захоронение) отработанного ядерного топлива (ОЯТ), наработку радионуклидов для военных целей, науки, промышленности и медицины, перевозку (транспорт) радионуклидов, переработку радиоактивных отходов, хранение, захоронение или трансмутацию (уничтожение) радиоактивных отходов, снятие с эксплуатации ядерных реакторов, демонтаж АЭС, атомных подводных лодок, компонентов атомных и термоядерных боеголовок и других объектов ядерной индустрии, дезактивация и рекультивация местности.

В замкнутом ЯТЦ первого типа на радиохимических предприятиях осуществляется переработка отработанного уранового топлива с целью возврата в цикл невыгоревшего ^{235}U , почти всей массы ^{238}U , а также изотопов энергетического плутония, образовавшихся при работе ядерного реактора (**Рис.4**). Из ядерного топлива выделяют ценные компоненты, которые используют для изготовления нового ядерного горючего или используются в промышленности (например, нептуний). При этом активность отходов, подлежащих окончательному захоронению, минимизируется.

Замкнутый ЯТЦ другого типа предполагает утилизацию энергетического и оружейного плутония посредством развития производства смешанного уран-плутониевого топлива (МОКС-топлива) из диоксидов урана и плутония (UO_2 , PuO_2) для реакторов как на быстрых, так и тепловых нейтронах. Повышение эффективности использования ядерного топлива и возможность вовлечения в ЯТЦ плутония как ценного энергоносителя в настоящее время являются основными аргументами в пользу замкнутого цикла. В замкнутом топливном цикле ядерное топливо урановых реакторов рассматривается как важнейший элемент сырьевой базы атомной энергетики. Обосновывается это тем, что ОЯТ содержит значительное количество делящихся изотопов (из первоначально загруженного урана, 96% его, остается в отработанном топливе, ибо в энергетическом реакторе расходуется не более 1% ^{235}U), возвращение которых в ЯТЦ после переработки расширит сырьевую базу ядерной энергетики.

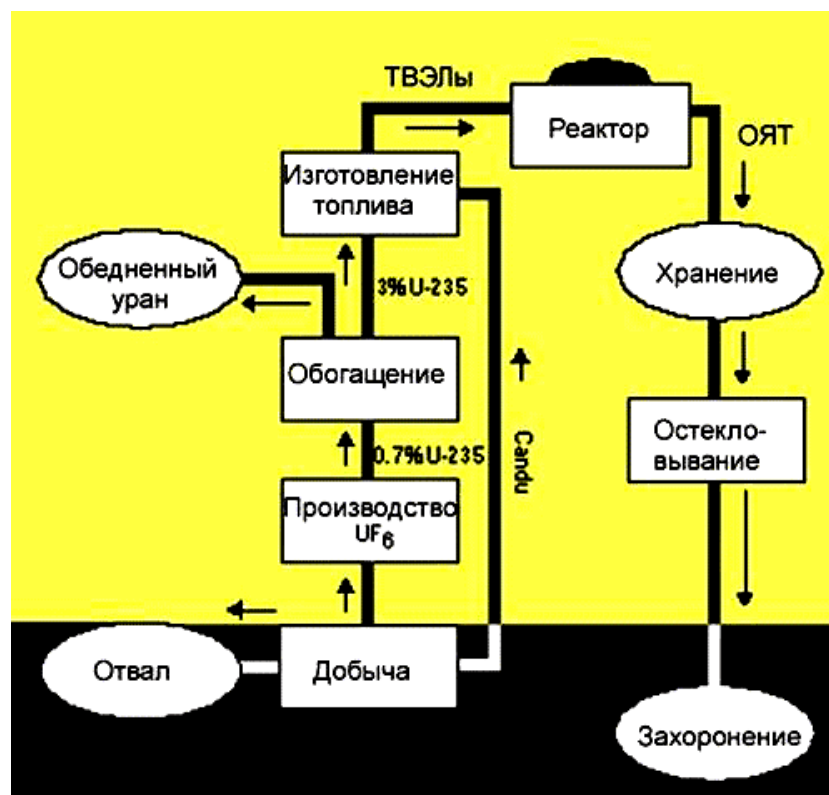


Рис.6. Открытый урановый топливный цикл (включая реактор Канду, работающий на слегка обогащенном уране).

При этом образуются изотопы трансурановых элементов и многочисленные высокорadioактивных продукты деления урана. После удаления тепловыделяющих сборок из реактора, ТВЭЛы проходят обработку, в ходе которой из отработанного топлива выделяют ценные продукты (плутоний, нептуний, неиспользованный уран, и некоторые другие коммерческие изотопы). Примерно 3% топлива при этом остается в качестве высокоактивных отходов. После битумирования (или остекловывания) эти высокорadioактивные материалы подлежат длительному захоронению.

Восстановленный уран может возвращаться на дополнительное обогащение, или поставляться в виде свежего топлива для действующих реакторов. Закрытый топливный цикл - эффективная система максимального использования урана без его дополнительной добычи на рудниках (в энергетических единицах экономия составляет 30%).

Задача переработки уранового горючего, в котором накопился плутоний и продукты деления, сводится к отделению плутония и регенерации урана.

Замечание. В последнее время в ЯТЦ всё шире внедряются технологии, в которых уран и плутоний извлекаются вместе, без разделения. Из них изготавливается уран-плутониевое топливо – МОКС-топливо, которое поставляется на энергетические реакторы.

4. УРАН-ТОРИЕВЫЙ ЯТЦ

Интерес к торию, как топливу для ядерных реакторов объясняется возможностью образования делящегося изотопа ^{233}U в результате захвата теплового нейтрона природным ^{232}Th . Как правило, в топливных системах отработавшее топливо перерабатывается с целью извлечения делящегося ^{233}U . Однако в некоторых случаях ^{233}U сжигается на месте без переработки и производства нового топлива. Так как ^{233}U не существует в природе, топливный цикл может начаться лишь на существующем в природе делящемся изотопе, а именно на ^{235}U . Если в топливе накоплено достаточное количество ^{233}U , то реактор может работать длительное время лишь на тории и воспроизводимом ^{233}U .

Реакторы на ториевом топливном цикле подобны реакторам на быстрых нейтронах. В реакторах этого типа естественный ^{232}Th при поглощении нейтронов превращается в делящийся изотоп урана (^{233}U). Этот изотоп, участвуя в цепной реакции деления, выделяет теплоту и избыточные нейтроны, которые преобразовывают еще большее количество тория в ^{233}U . Такая технология привлекательна тем, что, во-первых, позволяет избежать производства плутония, во-вторых, в качестве топлива используется довольно распространенный торий, а, в-третьих, эффективность использования топлива может быть близка к эффективности реакторов на быстрых нейтронах. Однако, количество расщепляющегося ^{233}U , производимого в такой установке, не достаточно, чтобы поддерживать цепную реакцию деления. Поэтому, хотя интерес к таким проектам не затухает вот уже на протяжении последних 30 лет, тем не менее до их промышленного применения пока еще далеко.

Отметим, что реакторы на тепловых нейтронах лучше работают на топливе ^{232}Th - ^{233}U , тогда как реакторы на быстрых нейтронах более эффективны для уран-плутониевого цикла.

Внедрение ториевого топлива в атомную энергетику диктуется несколькими причинами: Запасы тория на планете превосходят запасы урана в 4 - 5 раз. Ториевые месторождения более доступны, чем урановые. Особенно это важно для России: российских разведанных запасов урана хватит только на 20 лет, а запасов тория в месторождениях в районе Новокузнецка и Томска (туганское месторождение тория, титана, циркония) достаточно много.

С точки зрения наработки делящихся нуклидов, преимущество тория перед ураном состоит в его тугоплавкости: лишь при 1400-1500°C кристаллическая решетка тория начинает претерпевать фазовые превращения. Это позволяет реактору на ториевом горючем работать при более высоких температурах.

Ториевая энергетика, в отличие от урановой, не нарабатывает плутоний и трансурановые элементы. Это важно как с экологической точки зрения, так и с точки зрения нераспространения ядерного оружия (Выделение из уранового топлива оружейных актиноидов позволяет создать государствам-«изгоям» и террористам собственное ядерное оружие).

Поскольку ториевая энергетика принципиально неосуществима без использования в ней оружейного урана, реакторы на ториевом горючем естественным образом позволяют использовать непосредственно оружейный уран (не разбавляя его ураном-238, как приходится делать в урановом топливном цикле).

Ядерные реакторы на ториевом топливе более безопасны, чем на урановом, поскольку ториевые реакторы не обладают запасом реактивности. Поэтому никакие разрушения аппаратуры реактора не способны вызвать неконтролируемую цепную реакцию.

Как уже упоминалось, при всех различиях современных быстрых и тепловых реакторов есть одна черта, их объединяющая. И тот и другой работают по схеме выжигания активной компоненты топлива (уран-235, плутоний-239) в активной зоне: в них первоначально закладывается активного материала больше, чем это требуется для непосредственного поддержания критического уровня. Стационарное положение балансируется стержнями - поглотителями нейтронов. Поэтому ни один из ныне существующих реакторов, работающих по принципу выгорания, нельзя отнести к безусловно безопасным, ибо, если по какой-то причине регулирующие стержни покинут активную зону, то возникнет значительная надкритичность. Цепная реакция в таких условиях будет развиваться настолько быстро, что никакая аварийная защита не поможет.

Урановый реактор слабо защищен от террористического акта. Ни одна атомная электростанция не выдержит удара крупного самолета. Если произойдет разрушение узла привода поглотительных стержней, систем управления защиты, ядерный реактор взорвется, как атомная бомба. В этой связи решающим преимуществом модернизации действующих атомных станций с переводом их на торий является то, что ториевый реактор по своей внутренней физической сути не способен привести к ядерному взрыву. Реактор можно разрушить до основания, конечно, дорогую цену заплатить за загрязнение зала, самой территории станции, но он никогда не взорвется подобно Чернобылю. Так что единственная возможность предельно обезопасить ныне действующие атомные станции - это перевести их через модернизацию на использование тория. Ториевый реактор способен обеспечить полную ядерную безопасность.

В ходе модернизации действующих атомных электростанций в плане перевода их на торий, в тех же габаритах, в корпусе ядерного реактора можно разместить ториевые тепловыделяющие элементы, которые с этого же объема активной зоны снимут в 2-3 раза больше энергии. В ходе реконструкции не строится новая

атомная станция, а простой сменой топлива удваивается мощность старой, путем добавления паровых турбин, теплообменников и электрических машин. Важно так же, что ториевая энергетика позволяет обеспечить непрерывную работу реактора на 30-50 лет. (Сегодня атомная станция раз в год или в полтора года останавливается для перезагрузки). За это время никаких перезагрузок топлива, никаких ядерных отходов, никаких проблем переработки.

Использование тория на модернизированных реакторах действующих АЭС позволяет решить следующие проблемы:

В отличие от существующих реакторов, которые работают на смеси изотопов урана-235 (делящийся) и урана-238 (изотоп для производства плутония), предлагается использовать комбинированное топливо: уран-235 (изотоп для возбуждения реакции деления) и торий-232 (изотоп для получения основного делящегося изотопа урана-233). В ториевом реакторе нарабатывается не плутоний-239, а изотоп урана-233, что обеспечивает высокое выгорание ядерного топлива. Отсутствие в цикле плутония важно с точки зрения нераспространения ядерных материалов.

Ториевый цикл обладает следующими преимуществами:

- отработавшие твэлы не нуждаются в радиохимической переработке, что значительно снижает риск загрязнения среды;
- снимается проблема накопления плутония, а, следовательно, и его распространения (в виде оружия);
- не требуется создавать новых реакторов, а достаточно модернизировать существующие под загрузку твэлы с новым топливом;
- ториевые реакторы обладают повышенной внутренней ядерной безопасностью.

Сплавы тория с небольшими добавками оружейного урана и плутония в ядерном отношении безопасны и не требуют специальных мер при хранении. Они опасны только в радиационном отношении, однако это их свойство может служить дополнительной гарантией от хищения.

Возможно, в будущем торий займет место урана и станет важнейшим стратегическим материалом - энергоносителем.

Недостатки ториевого цикла то же хорошо известны:

- Ториевый цикл, в целом, дороже уранового.
- Исходные ториевые твэлы обладают высокой гамма-радиоактивностью, что затрудняет обращение с ними.

Топливо из тория и образующегося урана-233 характеризуется жестким γ -излучением энергии 2.6 Мэв, источником которого является ^{208}Tl , образующийся при радиоактивном распаде ^{232}U , образовавшегося из ^{233}U в результате (n, 2n) реакции. Жёсткое γ -излучение обуславливает необходимость дистанционного управления всеми операциями топливного цикла из операторского помещения, обеспеченного защитным экраном, что увеличивает затраты ториевого цикла по сравнению с урановым топливным циклом.

Поэтому ториевое топливо пойдет в энергетические реакторы только после существенной модернизации уран-ториевого цикла, т.е. после создания новой технологии производства тепловыделяющих элементов.

5. УРАН-ТОРИЕВЫЙ ЦИКЛ НА БАЗЕ ДОКРИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

Наиболее перспективным направлением разработки новых энергетических реакторов представляется создание ториевого докритического реактора снабженного ионным ускорителем.

В мире ежегодно образуется долгоживущих радиоактивных нуклидов в количестве 430 млн. кюри. Самые опасные из них – долгоживущие или делящиеся актиниды. Устранить опасности, связанные с накоплением долгоживущих актинидов, можно на новой основе уран-ториевого топливного цикла, внося в него кардинальные усовершенствования. Действительно, как уже говорилось выше, существующие реакторы работают на урановом цикле, постоянно нарабатывая плутоний. К 1990 в мире уже было 902 т плутония из них 248 т обогащенного плутония. Даже если новые АЭС не будут вводиться в строй, к 2050 г будет накоплено 5000 т плутония, 85 т америция и 270 т нептуния.

Предлагается создать ядерный топливный цикл на основе ториевого жидкосолевого ядерного гомогенного реактора с внешним источником возбуждения нейтронов. Работа ториевого гомогенного реактора организуется в так называемом «доминирующем режиме распада», при котором практически не происходит накопления ядер актинидов с массовым числом более 235. Весь комплекс ядерной установки размещается под землей на глубине не менее 50 метров. В качестве делящегося материала будет использоваться ^{233}U , а в качестве воспроизводящего материала - ^{232}Th . В начале реактор работает на чистом ^{235}U как источнике нейтронов, а затем из тория образуется ^{233}U и реакция идет сама собой в течение 50 лет (нужно только иногда добавлять торий). В какой-либо перезарядке реактор не нуждается.

В реакторе каскадного типа применяется внешний источник нейтронов - ускоритель электронов (возможно - ускоритель протонов). Пучок ускоренных электронов падает на мишень, в которой за счет ядерных реакций образуются нейтроны. Две реакторные зоны - расплавы фторидов урана (нелетучий тетрафторид) и лития имеют несколько различный состав. Температура солей 500°C - первый контур и 430°C - второй контур. При работе с потоком нейтронов 10^{15} н/см²с некоторое количество плутония все же образуется, поэтому полагают работать на потоке 10^{13} н/см²с. Нейтронный яд – ксенон - постоянно выводится и поглощается. После окончания работы фториды перерабатываются газообразным фтором. При этом высшие фториды урана возгоняются и возвращаются в реактор. Остаток хранится 300-400 лет, а затем используется в виде фторидных стекол. Реактор имеет 5 барьеров безопасности, в том числе - безопасность от диверсий. При потоке (флюенсе) 10^{13} н/см²с и мощности 1 ГВт объем реактора 350 м³.

Преимущества предлагаемой новой технологии:

- исключается наработка и накопление трансурановых элементов и большого количества долгоживущих высокорadioактивных отходов, тем самым решается проблема по обращению с отходами;
- топливный цикл полностью замыкается и работает в режиме самообеспечения делящимся материалом с периодической подпиткой воспроизводящим неделяющимся природным материалом - тетрафторидом тория;
- полностью исключается сброс радиоактивных газов в атмосферу;
- полностью исключается транспортировка по воде и суше высокорadioактивных отходов и больших количеств делящихся материалов;
- подземная компоновка резко повышает экологическую безопасность, поэтому АЭС может быть вплотную приближена к потребителю тепла, в том числе и крупного города;
- примерно в 1000 раз уменьшается объем высокорadioактивных отходов;
- себестоимость электроэнергии снижается не менее, чем в 2 раза.

6. УРАН – ПЛУТОНИЕВЫЙ ЦИКЛ

В настоящее время в мире накоплено избыточное количество оружейного плутония. Например, Россия и США взяли обязательство переработать по 34 тонны оружейного плутония. Выбраны два способа его ликвидации. Часть плутония будет использована в качестве топлива в энергетических реакторах, а из того плутония, который загрязнен примесями и не будет использован в топливе АЭС, предложено изготовить «шайбы», которые будут упакованы в специальный контейнер, залиты расплавом стекла и направлены на хранение и последующее захоронение.

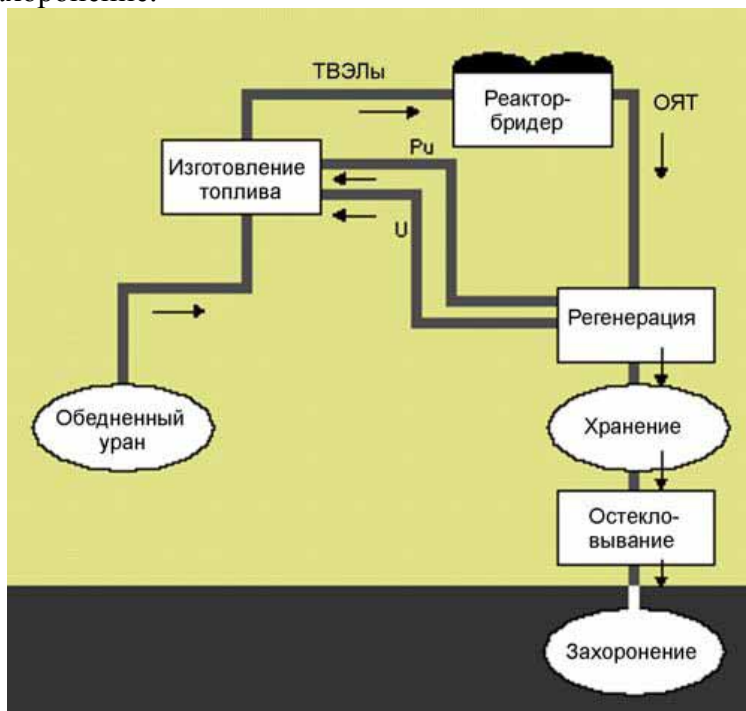


Рис.10. Ядерный топливный цикл на быстром реакторе – бридере.

Концепция по обращению с плутонием, высвобождаемым в ходе ядерного разоружения, базируется на использовании его энергетического потенциала в атомно-энергетическом комплексе страны, а именно, изготовлении уран-плутониевого топлива (МОКС-топлива) для реакторов на тепловых и быстрых нейтронах. В России предполагается изготовить первую партию МОКС-топлива в 2008 году для использования его в промышленном масштабе на Балаковской АЭС. Для того, чтобы в такие сжатые сроки создать новые производства и модифицировать АЭС, необходимо использовать опыт, накопленный западноевропейскими странами в области изготовления МОКС-топлива.

МОКС-топливо довольно широко используется в западноевропейских легководных реакторах. Европейское МОКС-топливо изготавливается на основе **энергетического** плутония, который представляет большую опасность для персонала, работающего с этим материалом, и окружающей среды, чем **оружейный**. Энергетический плутоний получается в результате переработки облученного в энергетических реакторах уранового топлива, он загрязнен примесями, повышающими его радиационную опасность. Можно модифицировать реакторы типа ВВЭР-1000, приспособив их к МОКС-топливу, и обеспечить необходимый уровень их безопасности. Воздействие на окружающую среду облученного МОКС-топлива практически не отличается от воздействия облученного уранового топлива.

7. ТОРИЙ – ПЛУТОНИЕВЫЙ ЦИКЛ

В настоящее время в стадии разработки находится торий-плутониевый цикл (точнее ^{322}Th - ^{233}U - ^{239}Pu цикл). Основа нового топлива – торий и **оружейный** плутоний, смесь которых поставляется в виде топливных сборок на обычные ядерные реакторы, где она и сжигается, попутно производя электроэнергию. В отличие от схемы производства МОКС-топлива, производство ториевой комбинации не потребует каких-либо дорогостоящих модификаций и перестроек в реакторах, которые будут работать на новом топливе. Переделка реакторов - самое большое препятствие на пути осуществления программы топлива МОКС. Ожидается, что торий-плутониевый цикл окажется существенно дешевле уран-плутониевого цикла. Причем свойства отработанного топлива, получаемого после сжигания в реакторах комбинации тория и плутония, исключают возможность повторного использования оружейного плутония. Новое топливо можно производить на уже имеющихся у России предприятиях.

**_*_

Таким образом, в настоящее время в атомной энергетике основным является урановый цикл, в котором основным действующим началом является уран-235. Урановый ЯТЦ реализуется в двух видах – закрытом (регенерация урана) и открытом (хранение отработанного топлива). Некоторые страны (например, Франция) являются приверженцами закрытого варианта, другие (например, США) – открытого варианта, третьи (например, Россия) частично придерживаются закрытого варианта (переработка топлива с повышенным содержанием урана), а частично – закрытого варианта. Экспериментально и теоретически прорабатываются варианты ЯТЦ с участием плутония (как оружейного, так и энергетического). В дальней перспективе возможно создание торий-урановых и торий-плутониевых циклов.

До середины 21-го века в атомной энергетике преобладающим будет открытый урановый ЯТЦ. Следует, однако, помнить, что в природе запасов урана-235 хватит не более чем на 100 лет, поэтому, если ядерная энергетика во второй половине века будет по-прежнему развиваться, придется перейти на природные изотопы урана-238 и тория-232, а также на техногенный плутоний-239. А это означает массовое внедрение замкнутого ЯТЦ, включающего в себя переработку отработанного ядерного топлива.

Лекция 21. ДОБЫЧА УРАНОВОЙ РУДЫ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА

1.РУДЫ УРАНА

2. УРАНОВЫЕ РУДНИКИ И ЗАПАСЫ УРАНА

3. СПОСОБЫ ДОБЫЧИ УРАНА

3.1 Шахты

3.2 Карьеры

3.3 Подземное выщелачивание

3.4 Добыча урана из морской воды

4. БЕЗОПАСНОСТЬ ДОБЫЧИ УРАНА

5.ПЕРЕРАБОТКА УРАНОВОЙ РУДЫ

5.1 Кислотное выщелачивание

5.2 Щелочное выщелачивание

5.3 Метод прямого фторирования

5.4 Микробиологический метод



Рис. 2. Урановая руда

1. РУДЫ УРАНА

Уран – достаточно распространённый в природе элемент (примерно, как олово или цинк). Он содержится в большинстве пород и даже в морской воде. Некоторые типичные концентрации урана в различных средах приведены в таблице (ppm - промилле, одна миллионная часть).

Табл.1. Концентрация урана в различных природных средах

Высокосортные источники	2 % U или 20000 ppm U
Низкосортные источники	0.1 % U или 1000 ppm U
Гранит	4 ppm U
Скальные породы	2 ppm U
Среднее количество в земной коре	1.4 ppm U
Морская вода	0.003 ppm U

Уран не встречается в виде мощных месторождений, но зато известно большое число минералов, содержащих уран: карнотит, отенит, уранинит, торбернит, тюямунит. В этих рудах уран содержится в виде диоксида, который, в зависимости от степени окисления, имеет средний состав от UO_2 до $\text{UO}_{2.67}$. Такие руды, как аутанит, гидраткальциевый уранильный фосфат; тобернит, гидратмедный уранильный фосфат; коффинит, гидратированный силикат урана; карнотит, гидраткалийевый уранильный ванадат имеют экономическое значение.

2. УРАНОВЫЕ РУДНИКИ И ЗАПАСЫ УРАНА



Рис. 3. Десять стран, ответственных за 94% мировой добычи урана

Урановые руды распределены по всему миру. Запасы и коммерческие сделки выражаются в эквивалентных массах U_3O_8 . Месторождения смоляной обманки, самой богатой ураном руды, располагаются главным образом в Канаде, Конго и США.

Добывают уран в 25 странах мира. В 2001 году доля стран и регионов в мировом производстве урана распределялась следующим образом: Канада – 30%, Австралия – 22%, Африка – 19%, Узбекистан – 7%, Россия – 6%, Казахстан – 5%, США – 4%, Европа – 3%, другие – 4%.

В 2005 добыто 41250 тонн урана (в 2003 — 35492 тонны). В мире функционировало 440 реакторов коммерческого назначения, которые потребляют в год 67 тыс. тонн урана.

Табл.2. Мировые запасы урана (конец 20-го века)

Страна	Тонн, U_3O_8	Процент от общих запасов
Австралия	889 000	27 %
Казахстан	558 000	17 %
Канада	511 000	15 %
Южная Африка	354 000	11 %
Намибия	256 000	8 %
Бразилия	232 000	7 %
Россия	157 000	5 %
США	125 000	4 %
Узбекистан	125 000	4 %
Всего в мире	3 340 000	

Замечание 1. Оценка запасов урана в разных странах всё время меняется из-за разведки новых месторождений и из-за отработки старых. Кроме того, меняется оценка доступных для разработки запасов (понятно, что при цене урана 20\$/кг число разрабатываемых месторождений будет гораздо меньше, чем при цене 200\$/кг). Не удивительно, что в 2006 г. оценка запасов дала несколько иные цифры разведанных ресурсов (диоксида урана, U_3O_8 , тыс. тонн, в скобках даны доли от мировых запасов): Австралия 1,074 (0,3), Казахстан 622 (0,17), Канада 439 (0,12), Южная Африка 298 (0,08), Намибия 213 (0,6), Россия 158 (0,04), Бразилия 143 (0,04), США 102 (0,03), Узбекистан 93 (0,03). Всего: 3,622. Россия обошла Бразилию и по запасам урана занимает шестое место в мире. В 2005 были опубликованы новые данные по России – запасы урана 615 тыс. т., что существенно отличается от регистрации МАГАТЭ – 150 тыс.т. Получается, что по запасам урана Россия находится на втором месте в мире!!? А если учесть прогнозные ресурсы России (830 тысяч тонн), то РФ способна догнать Австралию!

Замечание 2. Опубликованные в открытой печати данные по запасам урана весьма противоречивы. В литературе можно найти другой порядок стран с наибольшими запасами диоксида урана (**Рис.**): Австралия – США – ЮАР – Канада – Россия – Казахстан – Нигерия. Здесь Россия оказалась на 5-ом месте, обогнав Казахстан. Странно, что Нигерия сильно обогнала Намибию (а **Табл.2** Нигерии нет вообще! Нет и Нигера – одного из лидеров по запасам урановой руды). Противоречие объясняется тем, что на **Рис.** даны данные по надежно разведанным ресурсам урана, который можно выделить из руды по себестоимости не выше 100\$/кг (общие запасы 3,3 млрд. кг в пересчёте на U_3O_8), тогда как в **Табл.2** запасы никак не привязаны к цене добычи.

Замечание 3. Существуют разные критерии в оценке запасов полезного ископаемого в конкретном месторождении. **Открытые** [выявленные, установленные] **ресурсы**, под которыми понимают неразведанную часть общих ресурсов, подсчитанная по предполагаемым продуктивным площадям в пределах ураново-рудных районов с установленными благоприятными геологическими предпосылками

Ресурсы [запасы] **в недрах**, т.е. геологические, общие ресурсы или запасы, без учета коэффициентов извлечения и потерь при добыче. **Дополнительные наименее достоверные запасы** - запасы, эквивалентные возможным запасам (ресурсам). **Отмеченные** [рассчитанные, исчисленные, предварительно оцененные] дополнительные запасы. Запасы

урана в известных продуктивных горизонтах выявленных месторождений, которые могут быть дополнительно получены в случае применения более совершенных методов разработки, если эти методы на данных месторождениях еще не применяются. **Извлекаемые запасы** урана, менее достоверные, чем измеренные; предварительно оцененные запасы урана. Запасы, подсчитанные частично по результатам опробования и замеров в скважинах и других горных выработках, частично - экстраполяцией геологических данных. **Геологические (в недрах) запасы** суммы категорий "измеренные", "отмеченные" (предварительно оцененные) и "подразумеваемые" без учета экономических ограничений извлечения этих запасов. **Подразумеваемые запасы** - извлекаемые запасы, подсчитанные по недостаточно разведанным участкам, примыкающим к участкам с измеренными или отмеченными (предварительно оцененными) запасами путем аналогии с последними. **Начальные разведанные запасы** - общее количество полезного ископаемого, открытое на известных месторождениях, представляющее сумму текущих (остаточных) запасов и накопленной добычи.

В России запасы квалифицируют по содержанию урана в породе и затрат на получение готового продукта. Различают прогнозируемые ресурсы категории C1, C2, P1, P2, P3, B+C1 и др.

Поскольку в публикациях категории обычно не указываются, не удивительно, что в литературе царит большой разброс в оценке запасов урана в разных странах и в разных месторождениях.

Помимо традиционных урановых месторождений при оценке мировых запасов учитывается также уран в фосфатных месторождениях и заскладированные запасы урана для ядерной энергетики и военных программ. На 1 января 1994 г. мировые запасы урана составили 4,4 млн т в традиционных месторождениях, 22,6 млн. т – в фосфатных месторождениях и за складированных запасах гражданского и военного применения 370 тыс. т и 445 тыс. т. Кроме этого, к урановым ресурсам относят уран, содержащийся в морской воде (40 млрд. т) и земной коре (1,5 трон т). Однако многие месторождения не разрабатываются из-за слишком высоких затрат на добычу при низкой цене урана на мировом рынке.

Замечание. Надо иметь в виду, что извлекаемые запасы составляют в среднем всего 60% процентов от достоверно оцененных.

Табл. 3. Добыча урана рудниках разных стран в 2001 - 2003 гг. (тонны урана).

Страна	2001	2002	2003
Австралия	7756	6854	7572
Аргентина	0	0	20
Бразилия	58	270	310
Германия	27	212	150
Индия	230	230	230
Испания	30	37	0
Казахстан	2050	2800	3300
Канада	12 520	11 604	10 457
Китай	655	730	750
Намибия	2239	2333	2036
Нигер	2920	3075	3143
Пакистан	46	38	45
Португалия	3	2	0
Россия	2500	2900	3150
Румыния	85	90	90
США	1011	919	846
Узбекистан	1962	1860	1770
Украина	750	800	800
Франция	195	20	0
Чехия	456	465	345
Юж. Африка	873	824	758
Всего (тонн урана)	36 366	36 063	35 772

Месторождения урана связаны с протоплатформенными отложениями и структурами активизации докембрийских кристаллических щитов (Витватерсранд и Палабора в ЮАР; Эллиот-Лейк и Атабаска в Канаде; Аллигейтер-Ривер в Австралии, Франсвилль в Габоне и др.), палеозойскими и мезозойскими структурами (Нигер, США и др.). Практически неограниченные ресурсы заключены в фосфоритах Средиземноморской провинции, где содержания урана очень невелики (0,003%), но, учитывая гигантские объемы фосфоритов (100 млрд.т), ресурсы урана могут составить несколько млн.т.

На 1 января 2003 г. мировые разведанные запасы урана составляли 3,59 млн т. Семь ведущих стран-производителей обеспечивают 87% мировой добычи, причем Канада и Австралия - более половины. В 2000 г. по способу добычи рудники распределялись следующим образом: открытые разработки 32%, подземные 38%, подземное выщелачивание ПВ 16%.

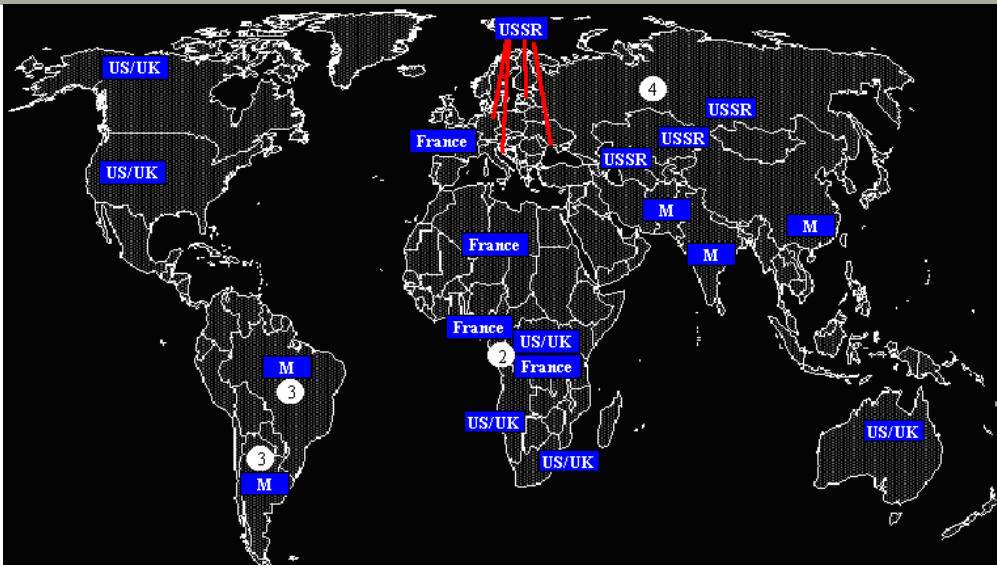
Канада добывает наибольшую долю урана с рудников (около одной трети мирового снабжения), вслед за ней идет Австралия (в настоящее время 27%).

Табл. 4. Добыча урана в некоторых странах в 2005 году

Страна	2005 год
Канада	11410
Австралия	9044
Казахстан	4020
Россия	3570
США	1249
Украина	920
Китай	920

Табл. 5. Десять крупнейших урановых рудников «Западного мира», 1996 г.

Страна	Рудник	Владелец	Тип добычи	Объем производств (т)	% от мирового производства
Канада	Ки-Лейк	Камеко/Юрейнерз	Открытый карьер	5 429	15,4
Канада	Рэббит-Лейк	Камеко/Юрейнерз	Открытый карьер/ подземная добыча	3 972	11,3
Австралия	Рейнджер	ERA	Открытый карьер	3 508	10,0
Намибия	Россинг	RTZ	Открытый карьер	2 452	7,0
Нигер	Акута	Кожема/Онарем	Подземная добыча	2 120	6,0
Канада	Клафф-Лейк	Кожема	Открытый карьер/ подземная добыча	1 963	5,6
Австралия	Олимпик-Дэм	WMC	Побочный продукт (добычи меди) подземная добыча	1 466	4,1
Нигер	Арлит	Кожема/Онарем	Открытый карьер	1 200	3,4
Ю. Африка	Валль-Рифс	Англо-Америкэн	Побочный продукт (золотодобычи) подземная добыча	914	2,6
Габон	Окелобондо	Кожема/Габон	Подземная добыча	565	1,6
ВСЕГО				23 589	67,0



УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- Уран, добываемый для оружейных программ США и Великобритании
- FranceУран, добываемый для французских оружейных программ
- USSRУран, добываемый для советских оружейных программ
- MУран, добываемый для оружейных программ страны-производителя

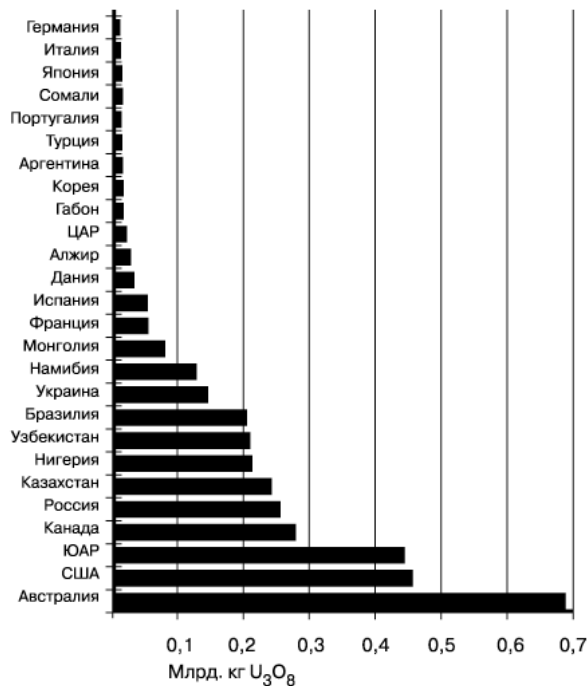
Рис. 4. Расположение предприятий по добыче урана, предназначенного для оружейных программ

Европа. Европейские урановые рудники, расположены в массиве Рудных гор: Чехословакии (г.Яхимов), в горах Германии (гг. Иоганнгеоргенштадт, Шнейберг и Обершлем) и Болгарии (Родопы). Сейчас эти рудники практически полностью выработаны. Франция и Испания заканчивают свои программы. Оставшееся производство будет продолжаться на уровне 250-300 т в год и до 2010 г.

В настоящее время это единственные действующие на территории Европы рудники, в которых ведется промышленная добыча урана расположены в Чехии. В настоящее время государственное предприятие Diamo ведет добычу урана на единственной шахте Rozna («Рожна»), годовые объемы добычи достигают 300 тонн – Чехия занимает 12 место в мире по этому показателю. Предполагается, что разведанных запасов хватит до 2012 года, а возможно – и на более длительный период. Кроме добычи урана в шахте Rozna, компания Diamo получает еще 40 тонн урана ежегодно за счет переработки отвалов грунта в выведенных из эксплуатации шахтах Straz («Страц») и Ralskem («Ральскем»). В ближайшее время предполагается значительно интенсифицировать работы на единственной в ЕС действующей урановой шахте "Рожна" в Моравии. Добыча

урана должна возобновиться в районе северочешского города Ческа-Липа. В 2006 г. Австралийская горнодобывающая компания Uran Limited заявила о желании принять участие в развитии чешских урановых рудников.

Рис. 5. Мировые достаточно надежно разведанные ресурсы урана, который можно было бы выделить из руды по себестоимости не выше 100 долл. за килограмм.



Ранее в Болгарии велась добыча природного урана, однако она была прекращена решением правительства страны в 90-е годы. Летом 2006 года быстрый рост стоимости урана вынудил правительство Болгарии задуматься о пересмотре этого решения. Недавно созданная совместная русско-болгарская компания намерена провести технико-экономический анализ рентабельности проекта. На этой основе будет принято окончательное решение о возможной добычи урана в стране и его использовании в топливных элементах для реакторов строящейся Россией в Болгарии АЭС «Белене».

Богатая ресурсами, но экономно распродающая их Финляндия рассматривает возможность разработки собственных месторождений урана. Предполагается, что

добыча будет вестись в непосредственной близости от Санкт-Петербурга регионе Аскола к северо-востоку от Хельсинки. Французская Cogema также зарезервировала перспективные с геологической точки зрения районы в Северной Лапландии, у границы с Россией.

Канада.

Многие годы Канада является основным производителем урана в мире. Обладает уникальными месторождениями типа "несогласий", отличающимися богатыми и компактными рудами. Общие запасы страны оцениваются в 389 тыс. т природного урана. Уранодобывающая промышленность Канады базируется в первую очередь на месторождениях, локализованных в докембрийских образованиях Канадского щита. В первую очередь сюда относится урановорудный район Блайнд-Ривер. Основные рудные тела локализованы в толще нижнепротерозойских конгломератов, где средняя концентрация урана составляет 0,08%. Месторождения разрабатываются подземным способом, частично - способом подземного выщелачивания.

Месторождение урановых руд в Канаде (по запасам – второе место в Северной Америке после США) расположены на Канадском щите. Они связаны с докембрийскими кварцевыми конгломератами, содержащими браннерит, уранинит и богатый ураном монзонит, с жилами, содержащими урановую смолку и с пегматоидными фациями сиенитов и гранитов с уранинитом и ураноторитом. Основные запасы урана сосредоточены в месторождениях первого типа, развиты в основании нижнепротерозойских отложений в структурной провинции Южная на северном побережье озера Гурон (Онтарио); главные месторождения известны в районе Эллиот-Лейк (Блайнд-Ривер). Месторождения второго типа, первоначально разрабатываемые на радий, известны в структурных пров. Бэр (восточное побережье озера Большое Медвежье и к юго-востоку от него) и Чёрчилл (северное побережье озера Атабаска и районы к юго-востоку от озера Невольничье); главные месторождения – в районах Порт-Радий (озеро Большое Медвежье) и Ураниум-Сити (озеро Атабаска). Третий тип представлен в юго-западной части пров. Гренвилл, где связан с интрузиями гренвиллского возраста, и на юге структурной пров. Чёрчилл (район Саскачевана), где ассоциирует с гудзонскими кранитоидами. "Проект Уотербери" - высокоперспективные месторождения урана на востоке бассейна Атабаска. Проектная территория Уотербери включает девять месторождений

общей площадью 12417 гектаров и расположена неподалеку от нескольких урановых месторождений типа несогласия. На сегодняшний день весь канадский уран производится на подобных месторождениях.

По информации Всемирной ядерной ассоциации, в 2005 г. в Саскачеване было получено 30% произведенного в мире урана, что делает эту провинцию крупнейшим уранодобывающим регионом мира. Запасы урана в Саскачеване с точки зрения энергетического потенциала эквивалентны 4 млрд. тонн угля или 19 млн. барр. нефти.

В прошлом отрабатывались несколько крупных и средних месторождений шахтным и карьерным способами, общее производство достигало 12 тыс. т в год (1997 г.). В настоящее время идёт серьёзная перестройка общей структуры добычи. Так, в 2000 г. прекращена эксплуатация месторождения Ки-Лейк (карьер), в 2001 - месторождений Клафф-Лейк и Раббит-Лейк. Общая добыча урана упала до 8 тыс. т в 1999. К 2001 начало поставлять руду месторождение МакАртур-Ривер с шахтной добычей очень богатых руд со средним содержанием 21%, запасами 208 тыс. т. и производительностью 7000 тонн урана/год. Также на стабильную добычу с 2000 вышел проект МакКлейн-Лейк с годовой добычей в 2300 т урана. В 2002 году два этих объекта способны произвести 8,5 тыс. т, при низкой категории стоимости - до 34 дол. США за 1 кг. К 2005 г. начата эксплуатация шахтным способом ещё одного уникального объекта Камеко Сигар-Лейк с запасами 135 тыс. т. с богатыми рудами - среднее содержание 18%, производительность 7000 т./г. Рудник Мидвест компании Кожема - подземный, и руда из него обогащается в МакЛин Лейк (производительность 2600 тонн/год). В 2006 г производство в Канаде сконцентрировано на двух фабриках: МакЛин Лейк вырабатывает 9000 тонн урана и Кей Лейк - 7000 тонн урана/год, с 2500 тонн/год, поступающими с Рэббит Лейк. Все это будет составлять более половины намеченной мировой добычи. Всего по Канаде годовые объёмы к 2010 году могут достичь с 16100 т/г по себестоимости (самой низкой по сравнению со стоимостью урана в мире) 34 US\$/kg U.

США. Основные запасы урановых руд США расположены на плато Колорадо, в межгорных впадинах штата Вайоминг и в западной части прибрежной равнины Мексиканского залива. Богатые руды на основе минерала коффинита (содержание урана до 61%) встречаются в американском Колорадо-Спрингс. Большинство из добывающегося в США урана вырабатывается на рудниках в штатах Юта, Колорадо, Нью-Мексико и Аризона. В 70-80-х годах страна являлась крупнейшим производителем урана, уступая только бывшему СССР. Годовой объём добычи составлял порядка 9-10 тыс. т. Затем, в начале 90-х, многие проекты были свёрнуты, огромное количество месторождений было отработано и уже к 1993 г. производство упало до 770 т. Общие запасы природного урана на территории США оцениваются в 110 тыс. тонн. В настоящее время известно около 60-ти мелких урановых месторождений "песчаникового" типа, пригодных под способ подземного выщелачивания. Наиболее интересными из них являются - Рено Крик, Смит Ранч, Хайленд и Кроу Бьют. В них сосредоточено около половины общих запасов. С конца 80-х годов в эксплуатации способом подземного выщелачивания находится 4 месторождения с общей производительностью около 1000 т в год. Стоимостная категория производства средняя 1-й группы - 34-52 дол. США за 1 кг. Всего по США годовые объёмы к 2010 году вероятно достигнут 2000 т. по средней стоимости 34- 52 US\$/kg U.

Замечание. В настоящее время, более 90% потребляемых в США единиц раздельной работы (ЕРР) обеспечивается за счёт поставок из-за рубежа. Из России в США ввозится 5,5 миллионов ЕРР в рамках контракта ВОУ-НОУ. Примерно такое же количество ЕРР поставляется европейскими корпорациями «Eurodiff» и URENCO. По состоянию на сегодня, продолжение поставок из России после 2013 года невозможно из-за принятых в США «антидемпинговых» пошлин на российскую урановую продукцию. Европейские атомщики не планируют резкого увеличения продаж урана на американском рынке. США имеют в своём распоряжении законсервированные обогатительные заводы в Падукке (частично) и Портсмуте (полностью). Кроме этого, ведётся строительство нового центрифужного завода в Пайктоне. По условиям соглашения ВОУ-НОУ, США располагают также гарантийным запасом низкообогащённого урана (6 миллионов ЕРР), предназначенным для обеспечения поставок топлива американским потребителям в случае возникновения перебоев в реализации соглашения с Россией.

Австралия по запасам урана занимает одно из ведущих мест в мире. На собственно урановых месторождениях сосредоточено около 350 тыс т запасов и более 300 тыс. т урана находится в качестве попутного компонента на медно-золотом месторождении Олимпик Дам.

Замечание. Недавно открытое месторождение урана на коралловом атолле Ньюз в южной части Тихого океана – возможно самое крупное в мире урановое месторождение, превосходящее даже нынешнего рекордсмена «Олимпик Дам» в Австралии. Бывшая британская колония ныне является самоуправляемой территорией, ассоциированной с Новой Зеландией, уран собираются добывать австралийские компании.

В последние годы Австралия добывает около 8 тыс. тонн и занимает второе место в мире. С 2001 г. введены в действие рудники подземного выщелачивания на месторождениях Биверли (производство 1000 т/г) и Хонемун (объём производства в 900 т., запасы месторождения 3,8 тыс. т.) Стоимостная категория урана с этих объектов низкая. На месторождении Олимпик Дам уран добывается в объёме 3 тыс. т, попутно с золотом и медью. Производительность 3900 т при низкой категории стоимости - до 34 дол. США за 1 кг. Окончание разработки месторождения Рейнджер в 2007 г. и 10-летний мораторий на месторождение

Джабибука приведут к значительному сокращению поставок урана из Австралии. Всего по Австралии годовые объёмы к 2010 году будут 4000 тыс. тонн, в т.ч. по низкой стоимости 4000 US\$/кг U.



Рис. 6. Карьер уранового рудника Рессинг (Намибия).

Африка. Общие запасы урана составляют 430 тыс. т, из них половина находится в качестве попутного компонента на месторождениях золота. Добыча урана ведётся в Нигере, Намибии и Южно-Африканской Республике (ЮАР). На 2000 г. производство 6,5 тыс. т/г.

В **Нигере** (запасы 57 тыс. т) компания Cogema с 1971 разрабатывает месторождения палеозойско-мезозойского платформенного прогиба на юго-западных склонах массива Аир (Имурарен, Мадауэла, Арлит, Акута, Афасто, Азелик). Сейчас работает месторождение «песчаникового» типа Таза в рудной провинции Арлит (карьер). В 1999 было добыто 2000 тыс. т урана. В целом по провинции добыча на уровне 2900 т при общих запасах 60 тыс. т. Средние по содержанию руды (0,25-0,5 %) даже при карьерном способе отработки дают себестоимость на уровне 34-52 дол. США за кг.

Намибия по запасам урана занимает 6-е место в мире (запасы 119,0 тыс.т). Разрабатывается ряд месторождений в протерозойских отложениях Дамарского складчатого пояса. Здесь находится самый крупный на планете урановый рудник «Россинг» (начало работ 1976), где работы ведутся карьерным способом. Запасы урана в бедных (0,05 %) рудах (вмещающая порода абразивный гранит, известный как «аласкит») 100 тыс. т. Достигнутая годовая добыча 2,5 тыс. т будет сохранена до 2010 г. Себестоимость добычи 1 кг урана также средняя - 34-52 дол. США за 1 кг. В 2003 в Намибии открыто новое крупное месторождение урановой руды. Оно расположено севернее рудника «Россинг» в горном массиве Эронго. Толщина пласта, в котором залегает уран, достигает ста метров, но полезное содержание ниже, чем на «Россинге». Добычу намерена вести австралийская компания «Уэст Острэлиэн металз». Кроме того, в строй введён рудник «Лангер Хайнрих», расположенный южнее "Россинга" на краю пустыни Намиб. Его мощность - более тысячи тонн уранового концентрата в год. В Намибии разведано 8 месторождений, два из которых разрабатываются.

В **ЮАР** уран добывается попутно на месторождениях золота (запасы урана 117,0 тыс.т). К крупнейшим рудникам, сосредоточенным преимущественно в пределах докембрийской группы Витватерсранд, относятся Вестерн-Ариез, а также ЕРКО Дивизион, Палабора, Рандфонтейн и Вааль-Ривер, где в основном отрабатываются "хвосты" золотодобывающего производства. В 80-х годах при добыче золота 700 т, производилось 6 тыс. т урана. В 2000 г. из-за значительного снижения цен на золото добыча урана снизилась ниже 1 тыс. т и планируется в объёме не более 900 т в год. Себестоимость 1 кг урана из шахт глубиной до 3 км средняя 34-52 дол. США. Всего по Африке годовые объёмы к 2010 году могут достичь 6500 т, в т.ч. по категориям стоимости: 1000 (34 US\$/кг U) и 5500 (34-52 US\$/кг U).

Китай. Несмотря на отсутствие на территории Китая более-менее значимых месторождений, объём производства сохраняется на уровне 400-600 т урана. Стоимостная категория китайского урана средняя - 34-52 дол. США за 1 кг. Всего по прочим странам годовые объёмы к 2010 году могут сохраниться на уровне 900 тонн.

Иран. Основной источник иранского урана – рудник в Саганде и завод по производству «жёлтого порошка» в Ардакане, провинция Хормозган. Там же расположен рудник «Гчин» и завод по производству диоксида урана Бандар-Аббас (юг Ирана, не далеко от портового города Бандар-Аббас). Второй рудник располагает небольшими по объёму залежами урана с различной концентрацией урана в руде, которую добывают открытым способом (карьер). Производительность 21 т/г.

Запасы урана имеются в Аргентине (месторождения Сьерра-Пинтада, запасы 12 тыс.т, содержание 0,12%), Бразилии (рудник Лагол-Риал с годовой добычей порядка 0,3 тыс.т и др. общие запасы 163,0 тыс.т), Индии (34,6 тыс.т, основное месторождение - Джадугуда), Пакистане, Монголии (месторождение Дорнод), Румынии, Франции (50,0 тыс.т), Испании (месторождение Сьюидад-Родриго), Габоне, Венгрии и Эстонии (рудник у г.Силламяэ, во времена СССР - разработка и переработка урано-фосфатных руд).



Рис. 7. Карта урановых месторождений Казахстана

Страны СНГ.

СССР был крупнейшим в мире производителем урана: восьмидесятые годы уранодобывающая промышленность СССР добывала до 16 тыс.т урана в год.

Таджикистан. В СССР история добычи урановых руд началась в Таджикистане в 1926 г., когда было открыто Табошарское месторождение. В 1935 году были построены небольшой поселок, рудник и гидрометаллургический завод. В 1941 году в поселок Табошар был эвакуирован завод Главного управления редких металлов Наркомцветмета. В 1934 года из табошарской руды извлекали радий. Урановые месторождения были найдены также в Адрасмане и Майлису. На этой сырьевой базе в 1945 году началось строительство комбината № 6 (ныне ГП «Востокредмет»). Во времена СССР Восточный промкомбинат редкоземельных металлов разрабатывал месторождение вблизи г. Чкаловск. Работали такие горнодобывающие комбинаты, как пос.Табошар, Ленинабадская обл., разработка и переработка урано-ванадиевых руд; пос.Чигирик, Ташкентская обл., переработка урановых руд; г.Чкаловск, Ленинабадская обл., переработка табошарских руд; пос. Наугарзан. Леннабадская обл., разработка урановых руд, которые перерабатываются в Чигирике. Запасы промышленного урана в Таджикистане ограничены и истощились к середине 50-х годов прошлого века. Правда, еще в 80-е годы небольшое количество сырья давали Табошар и расположенный рядом с Худжандом рудник «Правый берег». Запасы урана, его содержание в руде крайне низкие, что делает промышленную отработку этих месторождений экономически нецелесообразной.

Узбекистан. Общие запасы урана в Узбекистане оцениваются в 185 тыс. т, из которых примерно 114 тыс. т могут быть отработаны способом подземного выщелачивания. Вместе с этим имеются недоразведанные ресурсы порядка 240 тыс. т, из которых 190 тыс. т относится к "песчаниковому" типу. Во времена СССР добычу урана вел Навоийский горноплавильный комбинат (Навои). Работали горнодобывающие предприятия: г.Учкудук, Навоийская обл., разработка ураносодержащих руд одновременно с добычей золота на шахте Кокпатас с выделением урана на Навоийском горнометаллургическом комбинате; пос.Чаркесар, Наманганская обл., разработка урановых руд; пос.Чавлисак - пос.Красногорский - г.Янгиабад, Ташкентская обл., разработка урановых руд. В 1995 г. на территории Узбекистана была прекращена добыча открытым и шахтным способами и в настоящее время работы ведутся способом подземного выщелачивания на месторождениях Учкудук (центральные Кызылкумы), Сугралы, Северный и Южный Букинай, Айленды, Бешкак, Кетменчи и Сабырсай. Построены три новых рудника на месторождениях Кендыктюбе, Лявлякан и Тохумбет, ведутся опытные работы на месторождении Сугралы, в планах освоение месторождения Северный Кенимех. В течение ближайших 5-10

лет производство будет обеспечиваться за счёт находящихся в эксплуатации месторождений. Степень отработки их довольно значительна, и добыча не превысит 2300 т в год. Стоимостная категория урана с этих объектов низкая - до 34 дол. США за 1 кг. Увеличение производства возможно путем вовлечения в эксплуатацию новых месторождений: Бахалы, Мейлисай, Актау, Лявлякан, Терекюзек, Вараджан, Северный Майзак, Агрон и Шарк.



Рис. 8. Карьер рудника «Зафарабад» (Бухарская обл. Узбекистан).

Киргизия. Во времена СССР добычу урана вело

Производственное объединение "Южполиметалл" (Бишкек). Работали горно-добывающие предприятия: пос.Ак-Тюз (пос.Бордунский, разработка уран- и торийсодержащих свинцовых руд); пос.Мин-Куш, Нарынская обл., разработка и переработка ураносодержащих руд, одновременно с добычей лигнита; пос.Тюя-Муюн, Ошская обл., месторождение урано-ванадиевых руд; пос.Кызыл-Джар, Ошская обл., разработка ураносодержащих руд одновременно с добычей золота; пос.Каджи-Сай, Иссык-Кульская обл., разработка ураносодержащих руд одновременно с добычей лигнита; пос.Сумсар, Таласская обл., разработка урановых руд; г.Кара-Балта, переработка урановых руд. Сейчас в рамках СП (Россия-Казахстан-Киргизия) «Заречное» уран добывает «Караболтинский горно-рудный комбинат».

Казахстан. Во времена СССР на территории Казахстана уран добывали Прикаспийский горноплавильный комбинат (Ақтау) и Целинный горноперерабатывающий комбинат (Степногорск). Работали следующие горно-добывающие предприятия: пос.Аксуек (ст.Кияхты, Джамбульская обл., разработка урановых руд; ст.Коктас, Джамбульская обл., разработка ураносодержащих медных руд); г.Степногорск, Целиноградская обл., добыча урана методом выщелачивания, переработка урановых руд на Целинном горнодобывающем комбинате; пос. Гранитогорск; Джамбульская обл., разработка и переработка урано-свинцовых руд. Казахстан обладает третьими в мире разведанными запасами урана, причем «дешевого». Запасы урана на территории республики составляют 900 тыс. тонн и, что важно, из них 600 тыс. тонн пригодны под способ подземного выщелачивания. По стоимостной категории ресурсы ПВ относятся к низкой группе - менее 34 дол. США за 1 кг. Отдельные объекты Казахстана являются уникальными, т.к. в них сосредоточены сотни тыс. тонн урана в компактных и богатых для способа подземного выщелачивания рудах, например, месторождения Инкай, Мынкудук, Харасан. Уникальна по размерам запасов урана Чу-Сарысуйская ураново-рудная провинция в Южном Казахстане. С середины 90-х годов вся добыча в республике осуществляется только методом подземного выщелачивания. Эксплуатируется месторождения: Уванас, Восточный Мынкудук (запасы 22000 тонн, производительность 1000 т/г), Центральный Мынкудук (2000 тонн), Канжуган, Северный и Южный Карамурун с годовым объемом добычи 2 тыс. т., оставшиеся в недрах суммарные запасы этих месторождений составляют 80 тыс. т. В начале нашего века начали добычу урана на рудниках Южный Моинкум и Акдала. В 2005 Сузакском районе Южно-Казахстанской области (пустыня Муюнкум) открылся новый завод по переработке урана (производительность 3200 т/г; при такой производительности запасов хватит на 400 лет). В Сузаке благоприятные природные условия для добычи урана. Ураносодержащая руда – на глубине 400–500 метров. Сверху слой глины и суглинков – породы очень мягкой для бурения и в то же время являющейся идеальным природным герметиком. Сузак относится к Чусарайской урановой провинции. Общие запасы Чусарайской и Сырдарьинской урановых провинций – 1 миллион 200 тысяч тонн, месторождения пригодны для подземного выщелачивания. В 2009 планируется начать промышленную разработку месторождения Корсан (запасы 60 тысяч тонн), а к 2011 выйти на производительность в 750 тонн урана в год и рудники Южный Инкай (2000 тонн), Ирколь (750 тонн), Харасан (2000 тонн), Западный Мынкудук (1000 тонн), Буденовское (1000 тонн). НАК "Казатомпром" участвует в работе двух совместных предприятий с фирмами Камеко и Кожема на отдельных частях месторождений Инкай и Моинкум, на которые приходится около 200 тыс. т разведанных запасов урана. В 2005 дало первую продукцию совместное казахско-киргизско-российское добывающее предприятие «Заречное», расположенное на территории Отрарского района Южно-Казахстанской области вблизи границ с Узбекистаном и Киргизией. Запасы 19 тысяч тонн урана. Отработка месторождения проводится методом сернокислотного скважинного подземного выщелачивания. Современная производительность 500 т/г, проектная мощность 700–800 тонн. Урановый концентрат доставляется на Кара-Балтинский горнорудный комбинат (Кыргызстан) для переработки в закись-окись урана. Полученный в Кыргызстане U_3O_8 направляется в Россию.

Стоимостная категория урана с этих объектов Казахстана низкая - до 34 дол. США за 1 кг. В 2006 году было добыто 5279 тонн урана, в 2007 (план) 6937 тонн. В планах довести добычу до 15–17 тысяч тонн в год по низкой стоимости 34 US\$/kg U.

Украина. Украина имеет значительные ресурсы урановых руд и входит в первую десятку ведущих уранодобывающих стран мира, причём подавляющая их часть разведана до высоких категорий изученности, что определяет их высокую подготовленность к промышленному освоению. Прогнозные ресурсы урана в Украине оцениваются достаточно высоко, в частности, в значительных объемах они имеются в урановых месторождениях традиционного типа — урановых рудах в альбитах Украинского щита. В последние годы в результате анализа и переоценки накопленной геолого-геофизической информации определены довольно высокие перспективы выявления новых типов месторождений, богатых урановыми рудами, на территории Украины.

Основные запасы сосредоточены в Кировоградском рудном районе, где они связаны с докембрийскими структурами Украинского кристаллического щита: месторождения Севериновское, Мичуринское, Компанеевское. В Центральноукраинском урановорудном районе известно месторождение

Ватутинское, а в Побужском районе - Южное, Лозоватское и Калиновское. Все они локализованы в докембрийских гнейсах и мигматитах, прорванных гранитоидными интрузиями. Кроме этого, в железистых породах докембрия известны Желтореченское и Первомайское месторождения, а также проявления урана в древних докембрийских конгломератах, подобных формации Витватерсранд в Южной Африке. В недрах республики сосредоточено 100 тыс. т урана. Все месторождения бедные и пригодны только для шахтного способа отработки. Во времена СССР Восточный горноперерабатывающий комбинат добывал уран на месторождении Желтые Воды (с.Терны, Днепропетровская обл., разработка и переработка урано-железных руд). В настоящее время Восточный ГОК отрабатывает три месторождения: Ватутинское, Мичуринское и Центральное.

На сегодняшний день Украина имеет 12 детально разведанных урановых эндогенных месторождений с суммарными запасами, которые в состоянии обеспечить потребности действующих АЭС Украины на 100 лет. Крупнейшие из них расположены в Кировоградском рудном районе.

Добыча урановых руд и производство уранового концентрата в Украине осуществляются Восточным горно-обогатительным комбинатом (ВостГОКом). Основная продукция предприятия — концентрат природного урана. В настоящее время в состав ВостГОКа входят: две действующие шахты; и гидрометаллургический завод. Обе шахты ВостГОКа расположены в Кировоградской области; Гидрометаллургический завод, включающий сернокислотный цех, — в Желтых Водах. ВостГОК эксплуатирует три месторождения урановых руд: Ватутинское, Мичуринское и Восточную зону Центрального месторождения. Смолинская шахта отрабатывает Ватутинское месторождение, а Ингульская — Мичуринское и Центральное месторождения.

Добыча осуществляется глубокими шахтами, руды бедные с содержанием урана 0,1 % и ниже. Объём 2000-го года составил 600 т, наблюдается постоянное, медленное падение добычи. Из 100 тыс. т. общих запасов, 52 тыс. т относятся по категории стоимости выше средней 52-78 дол. США за 1 кг, остальные - к категории высокой - 78-130 дол. На территории Украины имеется также несколько очень мелких по масштабам и бедных месторождений под способ подземного выщелачивания 10 тыс. т. Большая их часть по себестоимости относится к средней 1-й группе - 34-52 дол. США за 1 кг. Обеспеченность запасами действующих шахт при нынешнем уровне добычи с постепенным затуханием составляет 15–20 лет.

Украина планирует увеличить добычу урана. Ведётся строительство Новокопальского рудника на базе Новокопальского месторождения, расположенного в Маловисковском районе Кировоградской области. До 2010 года страна намерена довести добычу урана с 800 т/г (2005) до 1400 тонн. Это позволит Украине полностью покрыть внутренние потребности в сырье.



Рис. 9. Проходная ППГХО

Россия. Разведанные российские запасы урана оцениваются в 615 тысяч тонн, а прогнозные ресурсы — в 830 тысяч тонн (2005 г.). К сожалению, многие из них находятся в труднодоступных регионах. Самым крупным среди является месторождение Элькон на юге Якутии, его запасы исчисляются 344 тыс. т. Около 150 тыс. т - запасы другого месторождения, известного под названием Стельцовское рудное поле в Читинской области. 70 тыс. т.



По состоянию на 1999 государственным балансом запасов урана России учтены запасы 16 месторождений, из которых 15 сосредоточены в одном районе - Стрельцовском в Забайкалье (Читинская обл.) и пригодны под горный способ добычи.

Рис. 10. Краснокаменск

Во времена РСФСР работали следующие горно-добывающие предприятия: г.Лермонтов, Ставропольский край, разработка и переработка урано-молибденовых руд; пос.Чупа, Карелия, месторождение ураносодержащих материалов; Северозападное побережье Онежского озера, месторождение ураносодержащих минералов; Ловозерская тундра, Кольский п-ов. Месторождение ураносодержащих минералов; пос.Вишневогорск, Челябинская обл., месторождение ураносодержащих минералов; пос.Новогорный, Челябинская обл., месторождение ураносодержащих минералов; г.Вихоревка, Иркутская обл., разработка урано-ториевых руд; г.Краснокаменск, Читинская обл., месторождение урановых руд;

г.Слюдянка, Иркутская обл., разработка урановых руд; г.Алдан, Якутия, разработка уран- и торийсодержащих руд одновременно с добычей золота.

Открытый (карьерный) метод в России сейчас не применяется. Шахтный метод используется на месторождениях урана в Читинской области. Более широко используется технология подземного выщелачивания. Добываемые ураносодержащие руды и растворы перерабатываются с целью получения урановых концентратов на месте. Полученный продукт направляется для дальнейшей переработки на ОАО «Чепецкий механический завод».

В 2007 в России урановую руду добывала корпорация «ТВЭЛ», включающая три дочерних предприятия: Приаргунское горно-химическое объединение в городе Краснокаменске Читинской области (3 тыс. т/г), ЗАО «Далур» в Курганской области и ОАО «Хиагда» в Бурятии (мощность каждого 1 тыс. тонн урана в год).

В Читинская обл. открыты урановые месторождения Аргунское и Жерловое и Берёзовое (Запасы: категория С2 - 3,05 млн т руды и 3481 т урана при среднем содержании урана в руде 0,114%, прогнозные ресурсы урана Горного месторождения по категории С1 составляют 394 тыс. т руды и 1087 т урана, по С2 — 1,77 млн т руды и 4226 т урана. Прогнозные ресурсы месторождения категории Р1 составляют 4800 т урана. Запасы Оловского месторождения по категории В+С1 составляют 14,61 млн т руды и 11 898 т урана.

Расположенное в Читинской области (Забайкалье) Стрельцовское рудное поле - включает в себя более десятка месторождений урана (и молибдена), пригодных под шахтный и карьерный способы добычи. Из них самые крупные – Стрельцовское и Тулендевское – имеют запасы по 60 и 35 тыс. тонн соответственно. В настоящее время добыча ведётся шахтным способом на пяти месторождениях силами двух рудников, что обеспечивает 93% производства российского урана (2005). Так неподалеку от города Краснокаменск (460 км к юго-востоку от Читы), добывается 93 процента российского урана. Добычу осуществляет шахтным способом (ранее использовался и карьерный способ) "Приаргунское производственное горно-химическое объединение" (ППГХО).

Замечание. ОАО "Приаргунское производственное горно-химическое объединение" (ОАО "ППГХО") - крупнейшее в России и одно из крупнейших уранодобывающих предприятий в мире. Ведет добычу урана шахтным способом на 15-ти урановых и молибденово-урановых месторождениях Стрельцовского рудного поля (на балансе предприятия по состоянию на 01 октября 2006 года находятся разведанные запасы урана в объеме 137 тыс. тонн). Годовое производство урана в последние 5 лет составляет около 3 тысяч тонн в год. Общая численность работников - 12,5 тыс. чел.

Среднее содержание урана в руде - 0,38 %, годовая производительность рудника - 2,5 тыс. т урана (2000 г.). Увеличения не планируется, более того, через 3-4 года может обозначиться сокращение добычи в связи с переходом на отработку бедных руд (содержание урана 0,1-0,3%). Объём добычи в 2000 составил примерно 2500 т. По прогнозам экспертов в 2010 добыча здесь будет составлять 2000-2500 т/г. Для первичной переработки урановой руды используются сепараторы, реализующие рентгенорадиометрическое обогащение. В 2007 такая фабрика первичного обогащения урановой руды была введена в промышленную эксплуатацию на ОАО «Приаргунское производственное горно-химическое объединение» (Краснокаменск, Читинская область).

Замечание. Обогащение руд на основе рентгенорадиометрической сепарации (РРС) – пример универсальной, селективной, низкзатратной и экологически чистой технологии. В радиометрическом методе обогащения используется рентгеновское излучение, и по спектру рентгеновского излучения от каждого анализируемого куска руды производится покусковая сортировка. Источниками рентгеновского излучения являются радионуклиды или малогабаритные излучатели низкой мощности (прострельного типа). Технология РРС реализуется путем создания на борту карьеров или отвалов, вблизи штолен или обогатительных фабрик рудосортировочных комплексов (РСК), которые включают в себя обычное традиционное оборудование (дробилка, грохот, конвейеры) и рентгенорадиометрические сепараторы. Рентгенорадиометрические сепараторы предназначены для покусковой сортировки машинных классов в диапазоне крупности от 5 до 300 мм. Рентгенорадиометрическая сепарация (РРС), относится к «сухим» и «прямым» методам покусковой сепарации. Она буквально «видит» те элементы, которые находятся в ценных и сопутствующих минералах. В подавляющем большинстве, она не требует отмывки сепарируемого материала, обладает высокой чувствительностью, позволяющей обнаруживать многие элементы с содержанием 0,01-0,1%, рассортировывать руды, содержание в которых ценных компонентов составляет несколько десятков процентов, выделять концентраты заданного качества, в том числе обогащенные продукты, готовые для металлургического производства.

Предприятие поставляет концентрат природного урана только для ОАО «Чепецкий механический завод» по договору с ОАО «ТВЭЛ». Перспективы предприятия напрямую связаны с реконструкцией его горнометаллургического комплекса, строительством нового серноокислотного завода и рудника №6, что позволит ППГХО сохранять настоящий уровень производства в течение 30-35 лет. ППГХО – единственное в России уранодобывающее предприятие. Кроме того, объединение добывает уголь, известняк, марганцевую руду, цеолиты, общераспространенные полезные ископаемые (песчано-гравийную смесь, строительный камень и др.), питьевую и минеральную воду. Основой сырьевой базы ППГХО служит Стрельцовская группа

урановых и молибденово-урановых месторождений, расположенная в юго-восточной части Читинской области.

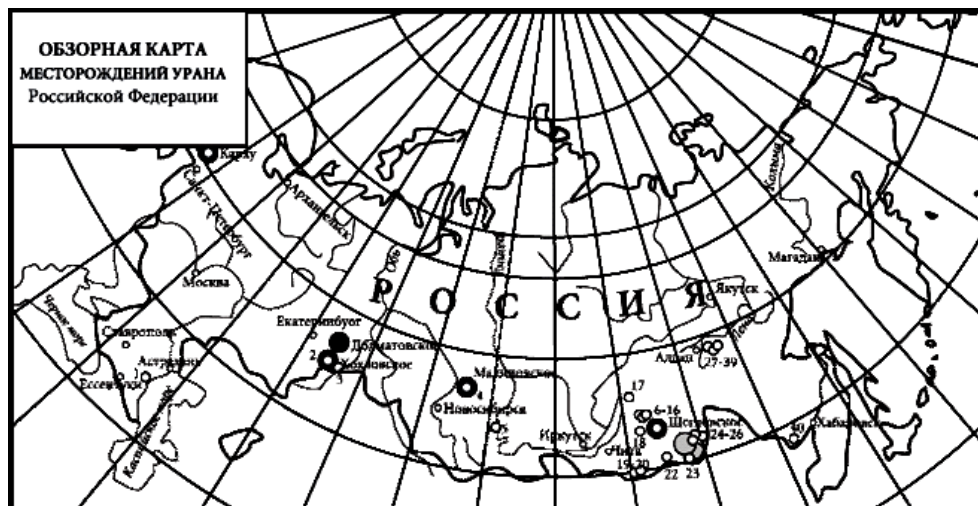


Рис. 11. Расположение урановых месторождений на территории России

Балансовые месторождения. Стрельцовский урановорудный район: Стрельцовское, Лучистое, Широндукуевское, Тулукуевское, Октябрьское, Дальнее, Новогоднее, Юбилейное, Пятилетнее, Весеннее, «Антей», Аргунское, Мартовское, Малотулукуевское, Жерловое. Зауральский урановорудный район: Далматовское. Забалансовые месторождения. Ергенинский урановорудный район: 1 – Степное. Зауральский урановорудный район: 3 – Добровольное. Республика Хакасия; 5 – Приморское. Республика Бурятия, Витимский урановорудный район: 6 – Хиагдинское; 7 – Радионовское; 8 – Витлауское; 9 – Количикан; 10 – Джилдинское; 11 – Тетрахское; 12 – Вершинное; 13 – Неточное; 14 – Кореткондинское; 15 – Намару; 16 – Дыбын. За пределами Витимского района: 17 – Имское; 18 – Буяновское. Читинская область: 19 – Горное; 20 – Березовое; 22 – Дурулгуевское. Стрельцовский урановорудный район: 23 – Цаган-Торон; 24 – Юго-Западное; 25 – Широндукуевское; 26 – Безречное. Республика Саха-Якутия, Эльконский урановорудный район: 27 – Южное; 28 – Северное; 29 – Центральная зона; 30 – Весенняя зона; 31 – Агдинская зона; 32 – Пологая зона; 33 – Невская зона.

Остальной уран России добывают методом подземного выщелачивания ЗАО «Далур» и ОАО «Хиагда», находящиеся в Курганской области и Бурятии соответственно. Полученный урановый концентрат и ураносодержащие руды перерабатываются на Чепецком механическом заводе.

Зауралье - район, включающий в себя 3 месторождения: Долматовское, Добровольское и Хохловское с общими запасами порядка 17 тыс. т. содержание урана в руде 0,06%. Все месторождения сосредоточены в палеодолинах, с глубиной залегания 350-560 м и довольно средними геотехнологическими показателями. Добычу ведёт ЗАО «Далур» (Курганская обл.) производительность 1000 т/г, метод добычи – скважинное подземное выщелачивание.

На Хиагдинском урановом месторождении Бурятии применяется подземное скважинное выщелачивание урана. Добычу ведёт ОАО «Хиагда». Объем добычи составляет 1,5 тыс. тонн уранового концентрата в год. Прогнозные запасы месторождения оцениваются в 100 тыс. тонн, разведанные запасы – в 40 тыс. тонн (предполагаемый срок работы рудника 50 лет). Содержание урана в 1 куб м. обогащенной руды достигает 100 мг. Себестоимость 1 кг обогащенной руды колеблется в пределах 20 долларов. Это в 2 раза ниже, чем на основном урановом руднике России в г. Краснокаменск Читинской области.



Рис. 12. На урановом руднике.

Общие запасы месторождений урана в Эльконском районе Якутии составляют 346 тыс. тонн, что относит их к одним из крупнейших в мире. Количественно это превосходит все балансовые запасы в стране, но из-за рядового качества руд они могут стать рентабельными только при высокой цене на уран. С 2006 г. готовится проект освоения этих месторождений. Ожидаемая производительность рудника в 2020 г. - 15 тыс. тонн урана в год.

Самое крупное из известных потенциальных источников уранового сырья – Алданское месторождение пригодно для разработки только горным, шахтным способом. По мнению геологов, более перспективно освоение Витимского урановорудного района.

Витимский район (Сибирь) с разведанными запасами в 60 тыс. т при концентрации урана 0,054% в руде с сопутствующими скандием, редкоземельными элементами и лантаноидами;). Витимский рудный

район - включает в себя 5 месторождений, общие запасы которых оцениваются в 75 тыс. т. Наиболее крупными являются: Хъягдинское и Тетрахское. Оба объекта локализованы в палеодолинах, пригодны под способ подземного выщелачивания, особенностью их является расположение в зоне вечной мерзлоты под мощным (до 100 м) чехлом базальтов. Так как в России это самый трудный район для освоения месторождений добыча здесь составляет 100 т/г. Стоимостная категория урана с этих объектов 34-52 дол.

Западно-Сибирский район (Малиновское месторождение с запасами 200 тыс. т урана). Западно-сибирский район - включает в себя 8 мелких месторождений, пригодных под способ ПВ, также локализованных в палеодолинах, с общими запасами порядка 10 тыс. т. Наиболее изученным из них является месторождение Малиновское, где сейчас проводится 2-х скважинный опыт по ПВ урана. Район месторождений несколько легче для освоения, чем Витимский, но до 2010 реальной добыча будет 100-150 т/г. Стоимостная категория урана с этих объектов 13-20 дол. США за фунт U_3O_8 .

Дальневосточный рудоносный район, расположенный в прибрежной зоне Охотского моря пока разведан недостаточно.

К перспективным регионам относится Онежский район (Карелия), где обнаружены запасы ванадиевой руды с содержанием урана, золота и платины. «Невскгеология» проведена разведка уранового месторождения (Средняя Падма) в районе Ладожского озера вблизи деревни Салми (Медвежьегорский район). Запасы урановой руды здесь возможно достигают 40 тыс. тонн. Месторождение не разрабатывается, главным образом из-за отсутствия технологии переработки данного типа руд.

К 2005 существующий в России дефицит урана для собственных нужд составил 5 тыс. тонн в год и постоянно раст. Ситуация ухудшилась с началом атомной реформы, когда было принято решение по активному строительству в России новых АЭС с целью доведения доли атомной энергетики в производстве электричества до 25-30%. В 2004 добыта 32000 т урана при потребности 9900 т. (остальную часть обеспечивали поставки со складов – обеднение военного урана).

Осознавая угрозу топливного кризиса, «Росатом» в 2006 учредил ОАО «Урановая горнорудная компания», УГРК, призванную долгосрочно и надежно обеспечить урановым сырьем старые российские АЭС (с учётом того, что продолжительность их работы продлена до 60 лет), строящиеся российские АЭС, а также построенные и строящиеся Россией АЭС за рубежом (в 2006 шестая часть АЭС в мире работала на российском топливе). Новая компания создана двумя подконтрольными Минатому структурами: корпорацией ТВЭЛ и ОАО «Техснабэкспорт». УГРК рассчитывает довести объем к 1920 добычу урана до 28,63 тыс. тонн. При этом добыча в самой России составит 18 тыс. тонн: на Приаргунском горнохимическом объединении 5 тыс. тонн, на ОАО «Хиагда» — 2 тыс. тонн, ЗАО «Далур» — 1 тыс. тонн, на Эльконском месторождении в Якутии — 5 тыс. тонн, на ряде новых месторождений в Читинской области и в Бурятии — 2 тыс. тонн. Еще 3 тыс. тонн планируется добывать на новых предприятиях, по которым пока известны только прогнозные запасы урана. Кроме этого, компания рассчитывает к 2020 году добывать на двух уже созданных СП в Казахстане порядка 5 тыс. тонн урана. Обсуждается также возможность создания СП по добыче урана в Украине и Монголии. Речь идет об украинском месторождении Новокопачинское и монгольском месторождении Эрдес. Компания также рассчитывает на создание еще двух СП по добыче урана в Северном Казахстане — на месторождениях Семизбай и Касачинное. Добываемый совместными предприятиями за рубежом уран будет – после обогащения на российских разделительных производствах, например в созданном Международном центре по обогащению в Ангарске – идти на экспорт.

3. СПОСОБЫ ДОБЫЧИ УРАНА

Со времени своего открытия в 1789 г. и до начала XX века уран использовался в качестве красителя и покрытия для керамики и стекла. В период между началом XX века и 30-ми гг. он рассматривался в качестве отхода при производстве радия (который использовался при производстве различных инструментов и люминесцентного покрытия для часов, а также в медицинских целях). Крупномасштабная добыча урана началась только после открытия деления ядер в 1938 г. Хотя он встречается в природе в небольших количествах, уран добывается в шахтах, где его концентрация составляет от 0,1 до 0,5 процентов руды. В редких случаях она превышает 10 процентов, как, например, в Саскачеванских месторождениях в Канаде, или достигает еще большей цифры.



Рис. 13. Рудник «Глубокий» (ОАО ППГХО) получил такое название неспроста — его нижний горизонт находится более чем в 600 метрах под землёй

Существует четыре основных метода добычи:

- Открытый (карьерный). Иногда включает способ кучного выщелачивания;
- Подземный (шахтный). Иногда включает способы подземного и кучного выщелачивания;
- Метод скаженного подземного выщелачивания (путем закачивания

растворителя «in situ»). В этом случае водный раствор реагентов под большим давлением закачивается под землю с целью растворить содержащийся в руде уран. На поверхность земли выкачивается раствор различных солей урана, извлечь их которого металл химическим способом в фабричных условиях уже не представляет труда.

- Способ растворения отходов. Данный метод предусматривает добычу урана как сопутствующего продукта, содержащегося в крайне бедных рудах, которые образуются в результате добычи золота или фосфатов. Этот процесс предусматривает многократное прокачивание растворителя (серной кислоты или карбоната аммония) через руду с целью извлечения урана до тех пор, пока его концентрация в растворе не станет достаточно высокой.



Рис. 14. Погрузо-доставочная машина на ОАО ППГХО.

3.1 Шахты

Долгое время шахтный метод добычи урановой руды был основным. Урановые шахты принципиально не отличаются от других типов шахт, разве что более сильной вентиляцией и повышенной степенью охраны труда. На руднике урановую руду извлекают из горного массива буро-взрывным способом.



Рис. 15. Горизонт Глубокий на ОАО ППГХО



Рис.16. Урановый карьер.

3.2 Карьеры

Довольно часто (особенно в прошлом) уран добывали открытым способом в карьерах. Примером может служить рудник Актау (Казахстан). Карьер размером 17 на 3 км обеспечивает его производительность 650 тонн урана в год. Такие карьеры наносят существенный урон окружающей среде – их рекультивация практически невозможна.

В Краснокаменске уран также одно время добывали открытым способом. Вот что вспоминал по этому поводу геолог Валентин Каменский в 1975 посетивший карьер Тулукуевский в районе Краснокаменска: «Мы спустились на машине в карьер, и я увидел следующую картину: помимо потрясающе красивого геологического разреза по дну карьера и по бортам в нежно розовый фон вмещающей породы были вмонтированы природой огромные темно-фиолетовые желваки руды толщиной 5 м, длиной 25 м с весьма высоким содержанием урана. Вокруг этих темно-фиолетовых линз шла еще оторочка толщиной 3 м ярко желтая. Я понял, что это урановая слюдка. Экскаватор подвинулся вперед и стал обрушивать стенки карьера ковшем, добираясь до этой темно-фиолетовой линзы. Я увидел, как он выбирает эту линзу, грузит ее в "Белаз". При этом ярко-жёлтая оторочка просыпается вниз и поднимается страшная пыль, весьма радиоактивная».



Рис. 17. Отработанный карьер ОАО ППГХО

3.3 Подземное выщелачивание

В современной промышленности в силу отсутствия богатых урановых руд (исключения составляют канадские месторождения несогласия, где концентрация урана достигает до 30% и австралийских с содержанием урана до 3%) используется способ подземного выщелачивания руд. Это – один из самых рентабельных и экологически чистых способов добычи не требует ни карьеров, ни шахт. Предварительная подготовка идёт непосредственно под землёй. Способ применим в тяжелых климатических условиях и вечной мерзлоты. Технология абсолютно закрытая, герметичная. Недра практически не разрушаются и даже полностью восстанавливаются в течение нескольких лет.

Подземное скважинное выщелачивание – способ разработки рудных месторождений без поднятия руды на поверхность путем избирательного перевода ионов природного урана в продуктивный раствор непосредственно в недрах. Данный метод осуществляется бурением скважин через урановорудные тела, подачей раствора в урановорудные тела, подъемом урансодержащих растворов на поверхность и извлечением из них урана на сорбционных ионообменных установках, добавлением кислоты в маточные растворы и закачкой их снова в недра.

Вся площадь месторождения «прокалывается» скважинами (колоннами). В одну скважину закачивается серная кислота (1-2% раствор), иногда с добавлением солей трёхвалентного железа (для окисления урана U(IV) до U(VI)), хотя руды часто содержат железо и пирролизит, которые облегчают окисление). Идёт процесс выщелачивания урана. Через другую скважину продуктивный раствор с помощью насоса извлекается наверх. Далее он непосредственно поступает на сорбционное, гидрометаллургическое извлечение и одновременное концентрирование урана.

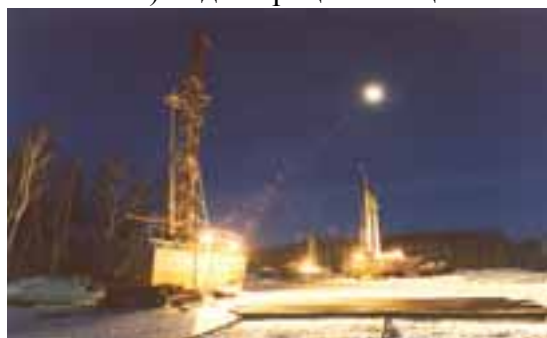


Рис. 18. Технологическое бурение на ЗАО Далур

Метод подземного скважинного выщелачивания является наиболее привлекательным способом добычи урана с точки зрения упрощенности технологических операций. При данном методе не

происходит изменения геологического состояния недр, так как не производится выемка горнорудной массы. Общая поверхность земли, занимаемая полигоном подземного выщелачивания и перерабатывающим цехом для получения 500 метрических тонн U/год U_3O_8 , в 3-4 раза меньше площади, занимаемой типичным гидрометаллургическим заводом на эту же производительность. В процессе скважинного выщелачивания в подвижное состояние в недрах переходит и выводится на поверхность менее 5% радиоактивных элементов по сравнению со 100% при традиционных способах добычи урана. Серная кислота при контакте с породой превращается в гипс, поэтому при данной технологии не остаётся в земле элементов, которых там нет. И если и бывают какие-то размывы, то они быстро устраняются, т.к. при утечках технология не работает. Здесь отпадает необходимость строительства хвостохранилищ для хранения отходов с высоким уровнем радиации. Есть маленькие пескоотстойники, которые после завершения добычи легко рекультивировать.

Отметим, что часто природная гидрогеохимическая среда на урановых месторождениях обладает способностью к самовосстановлению от техногенного воздействия. За счет постепенного восстановления естественных окислительно-восстановительных условий происходит хоть и медленный, но необратимый процесс рекультивации подземных вод рудовмещающих водоносных горизонтов. Возможна интенсификация этого процесса, ускоряющий рекультивацию в десятки раз. Примером естественной деминерализации остаточных растворов может служить результат 13-летних наблюдений, проведенных на месторождении Ирколь (Южный Казахстан) - **Рис. 19**.

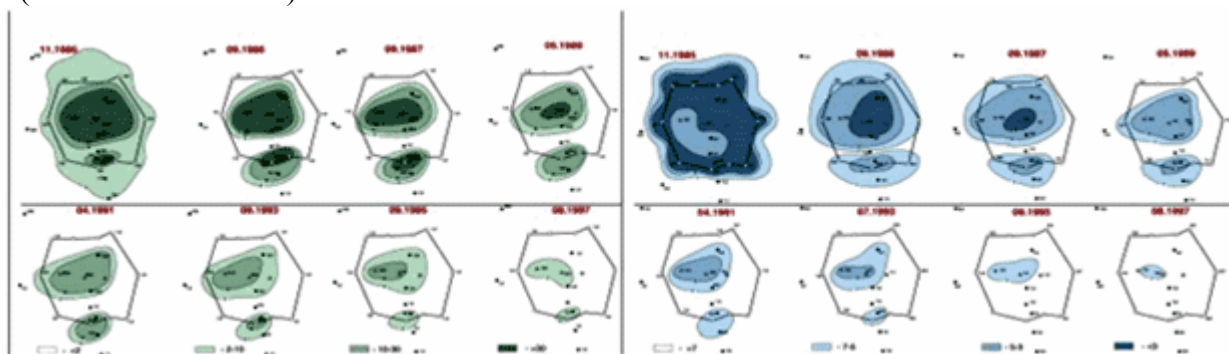


Рис. 19. Рассасывание воздействий на природную среду при скважинном подземным выщелачиванием урана

3.4 Добыча урана из морской воды

Уран из морской воды по приемлемым ценам является окончательной гарантией доступности урана для любой страны с доступом к океану. Из-за большого количества урана в морской воде (4 миллиардов тонн, что в 800 раз больше, чем в ресурсах на суше, извлекаемых по цене в 130\$/кг или меньше) технология извлечения урана из морской воды активно разрабатывается. Основной проблемой является очень низкая концентрация урана - 3 части на миллиард. Поэтому стоимость извлечения будет высокой, пока не будет повышена эффективность всех процессов, включая организацию больших потоков воды без затрат энергии на её прокачку. В 1987 г. в Японии работала установка, в которой использовался адсорбент из порошка гидратированной окиси в кипящем слое. Было извлечено 15,5 кг урана. Другой, более эффективный адсорбент, состоит из очень мелкого порошка амидоксима, внедренного в тонкие волокна поддерживающего материала, типа полиэтилена с диоксидом кремния. Адсорбент изготавливается в форме сети или матов (т.е. представляет собой адсорбционно-активный фильтр). Поскольку в такой структуре много пустот, морская вода может проходить через него с небольшой потерей напора. На базе таких фильтров можно построить заякоренные адсорбционные системы, использующие быстрые природные морские течения. Быстрое течение повышает скорость адсорбции. В последнем испытании блоки, содержащие волокнистые амидоксимовые адсорбенты, помещенные в море на различных глубинах, позволили извлечь 1 кг урана на тонну адсорбента за 20 суток, и 2 кг на тонну за 60 суток

4. БЕЗОПАСНОСТЬ ДОБЫЧИ УРАНА

Минералы, из которых добывают уран, всегда содержат такие элементы как радий и радон. Поэтому, хотя сам по себе уран слабо радиоактивен, добываемая руда потенциально опасна, особенно если это высококачественная руда. И добыча, и переработка урана приводит к воздействию на персонал, окрестное население и окружающую среду различного рода поражающих факторов. Часто уран добывается открытым способом, при котором карьеры имеют хорошую естественную вентиляцию. Подземная урановая шахта вентилируется специальными мощными устройствами.

Напомним, что природный уран состоит из трех излучающих альфа-частицы изотопов: U-238, U-235 и U-234. Кроме того, эти изотопы выделяют и гамма-излучение. Распад урана-238 приводит к появлению многих радиоактивных продуктов деления, включая торий-234 и -230, радий-226, радон-222 и полоний-218 и -214. Эти продукты деления всегда встречаются в руде вместе с природным ураном. Уран радиоактивен и химически токсичен. Находясь вне организма, природный уран составляет лишь незначительную угрозу из-за своего относительно слабого гамма-излучения (в случае, если его воздействие не носит длительного характера). При вдыхании или попадании внутрь организма механическим путем он, выделяя альфа-частицы, повышает риск заболевания раком легких или костных тканей. Продукты распада урана-238 создают дополнительные угрозы. Торий-234 распадается на месте, в то время как торий-230 имеет тенденцию к накоплению в костных тканях. Полоний накапливается в мягких тканях, а также в костях. Радий, как и кальций, накапливается на поверхности костей и, позднее, в костных матрицах. Радий является известным возбудителем рака костей. Газ радон-222 представляет собой продукт распада радия-226 и имеет период полураспада равный 3,82 дня. Радон и его продукты деления привели к росту заболеваемости раком среди персонала урановых рудников.

Обычная подземная шахта наиболее опасна для персонала из-за повышенного воздействия продуктов распада радона. Шахтеры вдыхают содержащийся в воздухе полоний-218, свинец-214, висмут-214 и полоний-214. Происходящий в легких распад этих радионуклидов и является основным путем поражения персонала урановых рудников. Воздействие радона и его продуктов распада измеряется в «рабочих уровнях» и «месячных рабочих уровнях».

После завершения технологических процессов экстракции урана на предприятиях горнодобывающей промышленности практически все радиоактивные элементы (радий, торий и актиний) содержатся в отвалах и, следовательно, уровни излучения и испускания радона из таких отходов существенны. Отходы должны быть закрыты достаточным количеством грунта, чтобы уровни гамма-излучения не превышали уровня естественного фона.

Замечание. Примерно 95% радиоактивности в руде с содержанием 0.3 % U_3O_8 исходит от радиоактивного распада ^{238}U , достигающей, приблизительно, 450 кБк/кг. Этот ряд имеет 14 радиоактивных долгоживущих изотопов и, таким образом, каждый из них дает, приблизительно, 32 кБк/кг (независимо от массового соотношения). После обработки из руды удаляется ^{238}U и немного ^{234}U (и ^{235}U) и радиоактивность снижается до 85% ее первоначального значения. После удаления большей части ^{238}U , два короткоживущих продукта его распада (^{234}Th и ^{234}Ra) скоро исчезают и, по истечению нескольких месяцев, уровень радиоактивности снижается до 70% ее первоначального значения. Основным долгоживущим изотопом тогда становится ^{230}Th (период полураспада 77000 лет), который превращается в ^{226}Ra с последующим распадом в ^{222}Rn .

Уран также несет много других угроз, не связанных с радиацией. Будучи химически токсичным тяжелым металлом, при вдыхании или при попадании внутрь организма механическим путем растворенный уран поражает почки. Урановая руда, помимо урана, содержит и другие нерадиоактивные токсичные тяжелые металлы. Их состав меняется в зависимости от местоположения рудника, но может включать, помимо других, мышьяк, свинец, молибден и марганец. В результате бурения образуется кремниевая пыль, которая является возбудителем различных заболеваний, именуемых силикозами. Силикозы приводят к постепенному поражению легких. Они ограничивают функции легкого и могут привести к раку и повышенному риску заболевания туберкулезом, ревматическими артритом и почечными болезнями. Как и горняки в целом, персонал урановых шахт подвержен высокому риску механических травм; однако этот риск пошел на убыль по мере совершенствования в большинстве стран мер безопасности.

Дозы, получаемые шахтерами в урановых шахтах, можно уменьшить путем обеспечения должной вентиляции, проведения тщательного планирования, хороших конструкторских работ и эффективной организации работы. Однако повсюду в мире владельцы шахт сопротивлялись мерам по улучшению условий труда. Например, в США вплоть до середины 60-х гг. не существовало мер защиты против известных факторов поражения, даже несмотря на то, что исследования, проведенные Службой общественного здоровья США в начале 50-х гг., показали, что угрозы здоровью американских рабочих аналогичны европейским, где к тому времени уже была зафиксирована возросшая заболеваемость раком легких. Канада, вовлеченная США в гонку за обладание бомбой, приступила к промышленной добыче и переработке урана с начала 40-х гг. До 1968 г. не существовало верхнего предела радиационного воздействия для канадских шахтеров. До 1954 г. Советский Союз эксплуатировал свои шахты в Восточной Германии без применения мер радиационной

защиты. В течение десятилетий эти шахты оставались местом экологической катастрофы. Здоровье и безопасность персонала игнорировалась и на шахте Россинг в Намибии. В течение первых трех лет ее эксплуатации для персонала не являлось обязательным иметь при себе индивидуальные счетчики, впоследствии это правило было распространено только на персонал, занятый в конечных процессах извлечения урана. В 80-х годах прошлого века принятые в Россинге промышленные гигиенические стандарты для содержащегося в воздухе урана превышали рекомендованные старыми правилами предельно допустимые для природного урана в 6 раз, и в 36 раз - допустимый уровень, рекомендуемый новейшими научными исследованиями.

В разных странах был проведен целый ряд медицинских исследований, задокументировавший возрастание уровня заболеваемости раком легкого. В Чехословакии после 1970 г. была проведена серия исследований состояния здоровья нескольких групп шахтеров. Обследование 4042 шахтеров, начавших работать под землей в период между 1948 и 1957 гг., показало, что в 1985 г. количество смертей от заболеваний раком легкого превысило ожидаемый уровень в пять раз. Исследование "Онтарио" проанализировало данные по 50201 шахтеру (в том числе, по 15000 человек, работавшим исключительно на урановых рудниках Онтарио, Канада) за период между 1955 и 1986 гг. Было обнаружено, что количество смертельных раковых заболеваний легкого среди них было на 120 больше, чем ожидаемая цифра в 171,8 для лиц, не подвергавшихся вредному воздействию. В США (1988) обнаружен синергетический эффект воздействия на организм курения сигарет и облучения продуктами распада радона. Превышение количества смертей от рака легкого по сравнению со среднестатистическим было обнаружено и в исследованиях состояния здоровья австралийских, восточногерманских и французских шахтеров.

Отходы от переработки урана, включающей в себя выделение урана из руды, также оказывают вредное медицинское и экологическое воздействие. При обычной концентрации урана в 0,2 процента, для выделения 2 т урана требуется переработать 1000 т урановой руды - т.е. в отходы направляется 998 т породы. Эти отходы, именуемые «хвостами», содержат 85% радиоактивности первоначальной руды, помимо химически токсичных веществ и тяжелых металлов, образующихся в результате воздействия используемых при переработке реагентов, в частности, серной кислоты и хлорида аммония.

Образующиеся в результате первичного обогащения урана «хвосты» состоят на 40% процентов из твердых, и на 60% - из жидких отходов. Жидкие отходы проникают в почву и создают риск загрязнения грунтовых вод. Ветры разносят небольшие радиоактивные частицы сухих отходов, которые при вдыхании поражают персонал и окрестное население. «Хвосты» также часто использовались при строительстве жилых домов, что приводит к накоплению значительных доз радона у их жильцов. Основные радиоактивные компоненты отходов - радий-226 и торий-230 с периодами полураспада 1600 и 75000 лет, соответственно. Хвосты составляют более 95% общего объема радиоактивных отходов ядерного топливного цикла (исключая шахтные отходы). Они также отличаются значительной долгоживучестью (хотя на них приходится небольшая доля радиоактивности).

В первые десятилетия существования ядерной индустрии хвосты хранились в прудах без изоляции стенок, что приводило к загрязнению грунтовых вод. Имел место целый ряд случаев прорыва дамб, в результате которых происходил выброс отходов и широкомасштабное загрязнение. В Соединенных Штатах под отходами выстилают пластиковые покрытия для предотвращения их просачивания. Сами отходы хранятся под водой для сокращения выделения продуктов распада радона.

В большинстве стран добыча урана представляет собой связанную с наибольшим загрязнением стадию производства ядерных материалов, как с точки зрения доз, так и количества подвергшихся вредному воздействию людей. Например, в США на совокупный объем «хвостов» приходится более 95% общего объема всех радиоактивных отходов на всех стадиях производства ядерного оружия и электроэнергии. Несмотря на то, что опасность от одного грамма «хвостов» мала по сравнению с большинством других радиоактивных отходов, большие объемы этих отходов и отсутствие соответствующих законодательных мер вплоть до 1980 года привели к значительному повышению уровня загрязнения окружающей среды.

Требуются более энергичные усилия для выявления населения, подвергшегося негативному воздействию вследствие добычи урана и его рудной переработки, для оценки уровня такого воздействия, а также с целью предоставления ему необходимого медицинского наблюдения и другой помощи. Государства должны обеспечить защиту как персоналу урановых рудников и предприятий, так и проживающему вблизи данных объектов населению путем установления стандартов, соответствующих рекомендациям Международного комитета по радиологической защите.

5. ПЕРЕРАБОТКА УРАНОВОЙ РУДЫ

Переработка урана заключается в извлечении урана из руды и его переработку в порошок оксида, подлежащую транспортировке. Обогащительные заводы обычно выпускают жёлтый кек (содержание концентратов урана составляет 30%, а аффинажные заводы - U_3O_8 в котором содержание урана достигает 87%. Конечными продуктами переработки рудного сырья являются чистые химические соединения, из которых получают металлический уран.

Урановые руды содержат обычно небольшое количество ураносодержащего минерала (0,05-0,5% U_3O_8), так что необходимы предварительное извлечение и обогащение.

Замечание. Гидрометаллургический метод переработки богатых руд и концентратов включает в себя следующие технологические операции: подготовка концентратов к выщелачиванию с целью перевода извлекаемых металлов в растворимое состояние (различные виды обжига, спекание или сплавление с реагентами); выщелачивание металлов химическими реагентами; извлечение металлов из раствора.

Первая стадия уранового производства — концентрирование. Прежде всего, руду измельчают, затем проводят обогащение суспензированием в воде — методом, основанном на различии в плотностях уран-содержащих материалов и вмещающей породы. В этом случае первичные минералы большой плотности типа уранита и урановой смоляной руды осаждаются первыми. Вторичные минералы — карнотит, торбернит и другие рыхлы и образуют устойчивые взвеси. В этом случае раньше оседает тяжелая пустая порода. (Впрочем, далеко не всегда она действительно пустая; в ней могут быть многие полезные элементы, в том числе и уран). Некоторые минералы (ураноторит, ниобато-танталаты урана) обогащают флотацией.

Вторая стадия — обжиг руды. Он проводится с целью обезвоживания, разложения органических веществ, окисления сульфидов, разложения карбонатов, удаления мышьяка и сурьмы. Обжиг осуществляют в присутствии солей, с которыми оксиды урана образуют уранаты. При этом удаляются углеродсодержащие фракции, уран сульфатируется, восстановители, которые могут быть препятствием для выщелачивания, окисляются.

Третья стадия — выщелачивание концентратов, перевод урана в раствор.

Существует несколько способов вскрытия уран-содержащих минералов: кислотный, карбонатный, микробный, фторидный и др. Кислотное выщелачивание — дешевле, поскольку для извлечения урана используют серную кислоту. Но если в исходном сырье, как, например, в урановой смолке, уран находится в четырехвалентном состоянии, то этот способ неприменим: четырехвалентный уран в серной кислоте практически не растворяется. В этом случае нужно либо прибегнуть к щелочному выщелачиванию, либо предварительно окислить уран до шестивалентного состояния. Не применяют кислотное выщелачивание и в тех случаях, если урановый концентрат содержит доломит или магнезит, реагирующие с серной кислотой. В этих случаях пользуются едким натром (гидроксидом натрия).



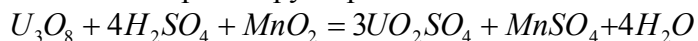
Рис. 20. Смешанный оксид урана, U_3O_8 , (жёлтый порошок, жёлтый пирог, кекс, жёлтый кек).

5.1 Кислотное выщелачивание

В классическом способе **кислотного выщелачивания** измельченная и обезвоженная руда обрабатывается серной или азотной кислотами, или смесью этих кислот. Если в сырье уран содержится в степени окисления +4, то обработку кислотой проводят в присутствии окислителей (пиролюзит, хлорноватокислый натрий, азотная кислота, железо(III), VO^{2+} и т.п.). Проблему выщелачивания урана из руд решает кислородная продувка. В нагретую до 150 °С смесь урановой руды с сульфидными минералами подают поток кислорода. При этом из сернистых минералов образуется серная кислота, которая и вымывает уран.

Уран переходит в сульфат уранила, радий и другие металлы в урановой смолке оседают в виде сульфатов. С добавлением едкого натра уран осаждается в виде диураната натрия $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$ (часто уран осаждают в виде диураната аммония или гидроксида уранила).

В промышленности чаще всего для вскрытия руд применяют наиболее дешёвую серную кислоту:



Твердые частицы, остающиеся после растворения урана извлекают, и помещают на длительное хранение в специальные резервуары. Резервуары сконструированы таким образом, чтобы обеспечить надежное хранение этих материалов. Такие отходы содержат основную долю радиоактивных веществ, находящихся в руде (таких, например, как радий).

Четвёртая стадия - избирательное выделение урана из раствора. Экстракция и ионный обмен — позволяют решить эту проблему. Раствор содержит не только уран, но и другие катионы. Некоторые из них в определенных условиях ведут себя так же, как уран: экстрагируются теми же органическими растворителями,

оседают на тех же ионообменных смолах, выпадают в осадок при тех же условиях. Поэтому для селективного выделения урана приходится использовать многие окислительно-восстановительные реакции, чтобы на каждой стадии избавляться от того или иного нежелательного попутчика. На современных ионообменных смолах уран выделяется весьма селективно.

Из полученного раствора, содержащего сопутствующие элементы (железо, марганец, никель, медь и др.), уран выделяют осаждением, хроматографически или экстракцией. Из кислых растворов уран осаждают в виде гидроокисей нейтрализацией раствора щёлочью, аммиаком или окислами кальция и магния. Иногда осаждение осуществляют в виде фосфата после восстановления урана до U^{IV} металлическим железом или алюминием.

При обработке руд и бедных концентратов растворы содержат лишь 0.5 - 2 г U в л. В этом случае для извлечения и концентрирования урана широко применяют сорбцию на ионообменных смолах, экстракцию органическими растворителями (для экстракции из сернокислых растворов используют алкилфосфорные кислоты, амины), или выпаривание. Во время экстракции растворителями урановая руда удаляется из щелока от выщелачивания подкисленной породы при помощи смеси растворителей, например раствора трибутилфосфата в керосине. В современных промышленных методах в качестве растворителей фигурируют алкил-фосфорные кислоты (например, ди(2-этилгексил)-фосфорная кислота) и вторичные и третичные алкиламины. Как общее правило, экстракция растворителями предпочитается ионообменным методам при содержании урана в растворе после кислотного выщелачивания более 1 грамма на литр. Однако оно неприменимо для восстановления урана из карбонатных растворов. Уран, удовлетворяющий условиям оружейной чистоты, обычно получают из диураната натрия через прохождение дополнительной очистки, используя трибутилфосфатный очистительный процесс. Первоначально, $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$ растворяют в азотной кислоте для подготовки сырьевого раствора. Из него избирательно удаляется уран при разбавлении раствора трибутилфосфатом в керосине или иной подходящей углеводородной смесью. Наконец, уран переходит из трибутилфосфата в подкисленную воду для выделения высокоочищенного уранильного нитрата.

Уранилнитрат $UO_2(NO_3)_2$, при экстракции трибутил-фосфатом и некоторыми другими веществами дополнительно очищается до нужных кондиций. Затем это вещество кристаллизуют (или осаждают пероксид $UO_4 \cdot 2H_2O$) и начинают осторожно прокалывать. В результате этой операции образуется трехокись урана UO_3 , которую восстанавливают водородом до UO_2 .

Пятая стадия – перевод урана в твёрдое состояние – в один из оксидов или в тетрафторид UF_4 . После извлечения из раствора, осадок, содержащий уран, имеет ярко желтую окраску. После высокотемпературной сушки окись урана (U_3O_8), теперь уже зеленого цвета, загружается в специальные емкости объемом до 200 литров. Высушенные или прокаленные осадки являются полупродуктами, служащими для получения чистых соединений урана (UF_4 , U_3O_8 или UO_2).

К чистоте урана предъявляются высокие требования. Так, содержание примесей элементов с большим сечением захвата нейтронов (В, Cd, Li, РЗЭ и др.) не должно превышать сотых и миллионных долей процента. Для очистки технические продукты обычно растворяют в азотной кислоте. Эффективным способом очистки является экстракция нитрата уранила органическими растворителями (трибутилфосфат, метилизобутилкетон). Из очищенных азотнокислых растворов кристаллизуют уранилнитрат $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ или осаждают пероксид $UO_4 \cdot 2H_2O$, осторожной прокалкой (кальцинированием) которых получают UO_3 . Последний восстанавливают водородом до UO_2 , которую действием сухого HF при 430-600° переводят в UF_4 – основное исходное соединение для производства металла.

Типичная методика выделения делящихся радионуклидов из урановой руды. Уран обычно встречается в виде урановой соляной руды (окись урана) и карнолита (комплексное урано-ванадиевое соединение). Обогащенную руду обрабатывают смесью азотной и серной кислот. Уран переходит в раствор в виде UO_2^{++} , а металлы, образующие нерастворимые сульфаты (Pb, Ba, Ra и др.), вместе с нерастворимыми в кислоте силикатами остаются в осадке. Добавляя к раствору избыток Na_2CO_3 , получают основной раствор, в котором уран содержится в виде комплексного карбоната, а в осадок переходят элементы, образующие нерастворимые карбонаты, гидроокиси или основные карбонаты (Fe, Al, Cr, Zn и т.д.). Снова добавляя в раствор HNO_3 до кислой реакции, получают раствор уранил-нитрата с формулой для твердой соли $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, который растворим в диэтиловом эфире. Экстрагирование уранилнитрата с помощью этого растворителя дает исключительно чистый продукт, вполне пригодный для изготовления урана для ядерных реакторов. При прокаливании уранилнитрата получается окисьзакись U_3O_8 . Эта окись может быть восстановлена до металла в бомбе с Al, Ca или Mg. Восстановление углеродом дает продукт, сильно загрязненный карбидом урана, а восстановление водородом дает UO_2 . Этот оксид может быть превращен в UF_4 или UCl_4 путем обработки безводной HF или HCl при пониженных температурах. Тетрагалюиды восстанавливают до металла натрием или кальцием. Галюидная соль KUF_5 , получаемая из UF_4 , дает очень чистый металл посредством электролиза.

Кислотный метод вскрытия применим для разложения руд, содержащих оксиды тория, титана, тантала, ниобия и редкоземельных элементов.

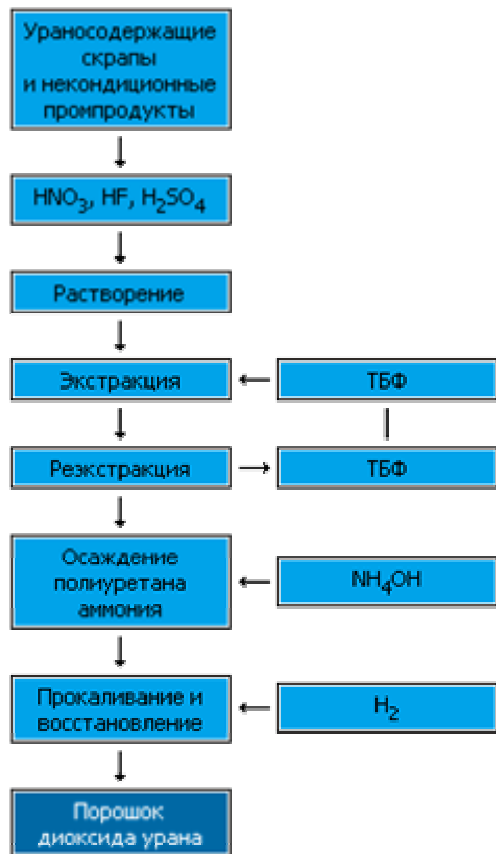
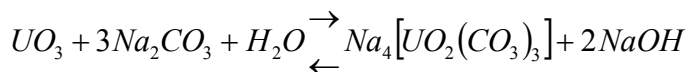


Табл. 6. Схема процесса переработки ураносодержащих остатков основного производства.

Для руд, содержащих вторичные минералы, применяют выщелачивание растворами соды.

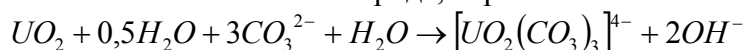
5.2 Щелочное выщелачивание

Карбонатный метод вскрытия урановых руд основан на образовании хорошо растворимого комплексного соединения урана (VI) с ионом карбоната.



Для предотвращения образования диураната натрия применяют смесь карбоната и бикарбоната натрия. Карбонатный метод не применим для разложения труднорастворимых руд, содержащих оксиды лантанодов, тория, титана, тантала и ниобия.

Разложение руд, содержащих уран (IV), приводят в присутствии окислителей – кислорода, перманганата калия и т.п.:



Уран-ванадиевые руды для перевода ванадия в растворимое состояние подвергают предварительному отжигу с поваренной солью, что позволяет уже на первой стадии отделить уран от многих

сопутствующих элементов.

После карбонатного извлечения уран из содового раствора отделяют осаждением в виде диураната натрия едким натром или хроматографически сорбцией на анионите.

При обработке уран-ванадиевых руд с большим содержанием ванадия осаждение ведут нейтрализацией полученного раствора серной кислотой до pH=6. При этом идёт реакция:



Хроматографическое извлечение урана производится из бедных руд. Карбонатный комплекс селективно сорбируется на анионите и элюируется с него 1М раствором нитрата натрия, содержащего Na_2CO_3 .

5.3 Метод прямого фторирования

Богатые руды могут подвергаться прямому **фторированию**. Руду при 600°C обрабатывают фтористым водородом, затем трёхфтористым бромом. Сначала обрабатывается тетрафторид урана, а затем легколетучий гексафторид. Одновременно фторируется диоксид кремния и ряд других элементов, что повышает расход фторирующих агентов.

5.4 Микробиологический метод

Для бедных руд (а в России сейчас руды достаточно бедные), перспективным является микробный метод извлечения урана. Использование микроорганизмов существенно уменьшает затраты, так как бактерии сами «поставляют» реагенты, и разработка даже бедных руд становится оправданной. Для извлечения урана из руды ее помещают в отвал над слоем непроницаемых пород и опрыскивают водным раствором сульфида железа, содержащим популяции сульфидредуцирующих бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*. В процессе жизнедеятельности микроорганизмов образуется железистый сульфат-реагент, который окисляет четырехвалентный уран, превращая его в пятивалентный. Полученное соединение растворяют в кислоте. Уран извлекают путем концентрирования и очистки методом осаждения и ионного обмена. Использование биотехнологии значительно сокращает издержки (почти в 100 раз) и предотвращает загрязнение окружающей среды в процессе производства "желтого пирога"

С целью повышения рентабельности производства и уменьшения отрицательных экологических последствий проводится переработка ураносодержащих скрапов, остатков, некондиционных промпродуктов. Схема процесса представлена в **Табл. 7**.

Продуктом этой стадии топливного цикла является порошок U_3O_8 (жёлтый кек, жёлтый пирог) желтый или коричневый порошок, где содержится около 90% окиси урана. Выпускается также диоксид урана (UO_2).

Табл. 7. Показатели качества UO_2 .

Массовая доля урана, % не менее	7.45 %
Массовая доля U_{235} к урану, %	0.711- 4.95 %
Объёмная плотность, г/см ³ , не менее	2.0 г/см ³
Общая удельная поверхность, м ² / г	3.0 - 5.0 %
Суммарный борный эквивалент, %	2.0×10^{-4} %
Плотность таблеток, отпрессованных при давлении 2300 кг/см ² и спеченных при $t^\circ 780 \pm 15$ °C, после теста на спекаемость порошка, не менее	10.57 г/см ³
Суммарная массовая доля примесей, % к урану, не более	0.1 %

Табл. 8. Массовые доли примесей, % к урану, не более.

Fe	0.0075	W	0.0026
Co	0.005	Mo	0.01
Ni	0.004	Si	0.01
Mn	0.0005	B	0.00003
Cr	0.004	C	0.0075
Cu	0.001	P	0.02
Zn	0.005	N	0.0075
Na	0.04	F	0.005
Ca	0.015	Cl	0.0015
Mg	0.005	Tc ₉₉	0.000001
Al	0.01	Sm	0.00007
Ag	0.0001	Eu	0.00005
Cd	0.00003	Gd	0.0001
V	0.01	Dy	0.0003
Sn	0.025	Th ₂₃₀	0.0000001
Pb	0.005	□ P3	0.001

Концентрат, обычно в форме смешанного оксида U_3O_8 , называемого желтым кеком, осаждают из раствора, сушат и укладывают в стальные емкости вместимостью ок. 1000 л.

Лекция 22. ЯДЕРНОЕ ГОРЮЧЕЕ

СОЕДИНЕНИЯ УРАНА

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО УРАНА

ОБОГАЩЕНИЕ УРАНА

3.1. Оборудование и устройства для разделения изотопов

3.2. Обогащительные заводы

3.3 Разделительная способность обогащительного завода

ПИТ

ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО

5.1 Топливные элементы

5.2 Урановое топливо

5.2.1 Требования к топливу

5.2.2 Производство топливных таблеток

5.2.3 Керметное топливо

5.3. Производство тепловыделяющих сборок в России

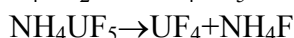
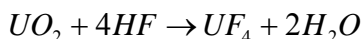
5.4 Разбавление оружейного урана

5.5 Смешанное уран-плутониевое топливо (МОКС-топливо).

1. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА

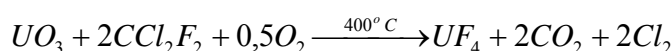
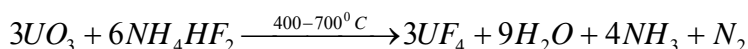
Для получения металлического урана и разделения изотопов урана необходимы UF_4 и UF_6 .

В результате отделения и очистки урана получают раствор урана (VI), из которого осаждают диуранат аммония. Последний при термическом разложении переходит в триоксид урана. Триоксид урана получается также при разложении нитратауранила. Триоксид урана восстанавливают до диоксида водородом. Диоксид урана фторируют действием HF или NH_4HF_2 :

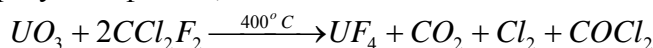


Обычно для получения тетрафторида UF_4 на диоксид урана UO_2 при температуре от 430 до 600 °C воздействуют сухим фтористым водородом.

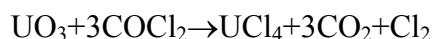
Тетрафторид урана можно получать непосредственным фторированием трехоксида урана или диураната аммония при высокой температуре бифторидом аммония или фреоном-12. Процессы протекают по реакциям:



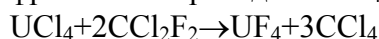
При более низких температурах образуется UO_2F_2 . Последняя реакция протекает в присутствии кислорода, без которого в газовой фазе образуется фосген, а затем UCl_4 :



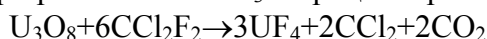
Фосген реагирует с UO_3 :



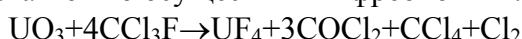
Тетрахлорид урана под действием фреона-12 переходит в UF_4 :



Закись-окись урана, образующаяся при разложении UO_3 в процессе реакции, также реагирует с фреоном-12:



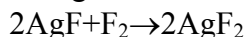
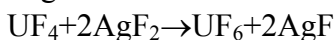
Фторирование триоксида урана можно осуществить и фреоном-11:



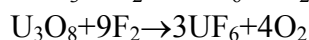
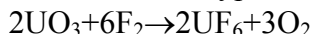
Гидраты тетрафторида урана могут быть получены осаждением урана (IV) из раствора плавиковой кислотой. В присутствии ионов натрия или аммония образуются безводные Na_2UF_5 или NH_4UF_5 . Трудность получения из гидратов тетрафторида безводной соли связана с гидролизом или прокаливанием на воздухе. В 20%-ной плавиковой кислоте получается $UF_4 \cdot \frac{1}{4}H_2O$. Вода удаляется при 270°C. Следы влаги удаляются в атмосфере водорода при 300°C.

Из сульфатных кислых растворов, содержащих уран (VI), электролизом на ртутном катоде в присутствии ионов фтора осаждается гидрат тетрафторида урана.

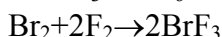
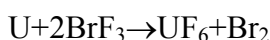
Из UF_4 действием элементарного фтора получается гексафторид урана. Фторирование UF_4 можно проводить такими фтористыми солями, как AgF_2 :



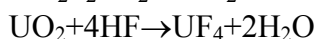
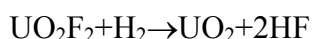
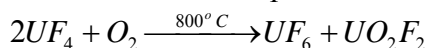
Фторирование урана (VI) ведётся после перевода солей урана в триоксид или окись-закись урана фтором:



Разработан также метод прямого фторирования металлического урана с помощью ClF_3 , BrF_3 или BrF_5 . Реакция протекает по схеме:



Удобным для производства методом является окисление тетрафторида урана кислородом с дальнейшей регенерацией урана из оксифторида восстановлением водородом:



В этом способе обходятся без применения фтора.

Промышленная технология фторирования в вертикальном плазменном реакторе включает производство чистого фтора, измельчение тетрафторида (UF_4) или оксида урана до состояния порошка с последующим его

сжиганием в факеле фтора. Затем производится фильтрация гексафторида урана и его конденсация в системе холодных ловушек.

Для преобразования оксида урана U_3O_8 в гексафторид урана UF_6 желтый кек обычно восстанавливают безводным аммиаком до UO_2 , из которого затем с помощью плавиковой кислоты получают UF_4 . На последнем этапе, действуя на UF_4 чистым фтором, получают UF_6 – твердый продукт, возгоняющийся при комнатной температуре и нормальном давлении, а при повышенном давлении плавящийся.

Конверсия концентратов урановой руды в UO_3 осуществляется растворением руды в азотной кислоте и экстракцией очищенного гексагидрата уранилдинитрата трибутилфосфатом. Затем гексагидрат уранилдинитрата преобразуется в UO_3 либо посредством концентрации и денитрации, либо посредством нейтрализации газообразным аммиаком для получения диураната аммония с последующей фильтрацией, сушкой и кальцинированием.

Конверсия UO_3 в UF_6 может осуществляться непосредственно фторированием. Для процесса требуется источник газообразного фтора или трехфтористого хлора.

Конверсия UO_3 в UO_2 может осуществляться посредством восстановления UO_3 газообразным крекинг-аммиаком или водородом.

Конверсия UO_2 в UF_4 может осуществляться посредством реакции UO_2 с газообразным фтористым водородом (HF) при температуре 300-500°C.

Конверсия UF_4 в UF_6 осуществляется посредством экзотермической реакции с фтором в реакторной башне. UF_6 конденсируется из горячих летучих газов посредством пропускания потока газа через холодную ловушку, охлажденную до -10°C. Для процесса требуется источник газообразного фтора.

Предприятия России по преобразованию оксида урана в гексафторид расположены в Верхнем Нейвинске (Свердловская обл.) и Ангарске (Иркутская обл.). Их совокупная производительность 20 - 30 тыс. т гексафторида урана в год. В промышленных масштабах производство гексафторида урана помимо России осуществляют в США, Великобритании, Франции и Канаде. Пять крупнейших производителей урана (Канада, Россия, Нигер, Казахстан и Узбекистан) вместе могут давать 65000 т UF_6 в год.

2. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО УРАНА



Металлический уран получают восстановлением урановых галогенидов (обычно тетрафторида урана) магнием в экзотермической реакции в «бомбе» - герметичном контейнере, обычно стальном, общая методика известна как «термитный процесс». Реакции в «бомбе» протекают при температурах, превышающих 1300°C. Прочный стальной корпус необходим, чтобы выдержать высокое давление внутри него. «Бомба» заряжается гранулами UF_4 и в избытке засыпается тонко диспергированным магнием и нагревается до 500-700°C, с этого момента начинается саморазогревающаяся реакция. Теплоты реакции достаточно для расплавления начинки «бомбы», состоящей из металлического урана и шлака - фторида магния, MgF_2 . Шлак отделяется и всплывает вверх. Когда «бомба» охлаждается, получается слиток металлического урана, который, несмотря на содержание в нем водорода, подходит для топлива АЭС.

Металл получается и при восстановлении оксидов урана кальцием, алюминием или углеродом при высоких температурах; или электролизом KUF_5 или UF_4 , растворенных в расплаве $CaCl_2$ и $NaCl$. Уран высокой чистоты можно получить термическим разложением галогенидов урана на поверхности тонкой нити. При завершении процесса обогащения урана, обычно в отходах остается 0.25-0.4% ^{235}U , так как извлекать этот изотоп до конца экономически невыгодно.

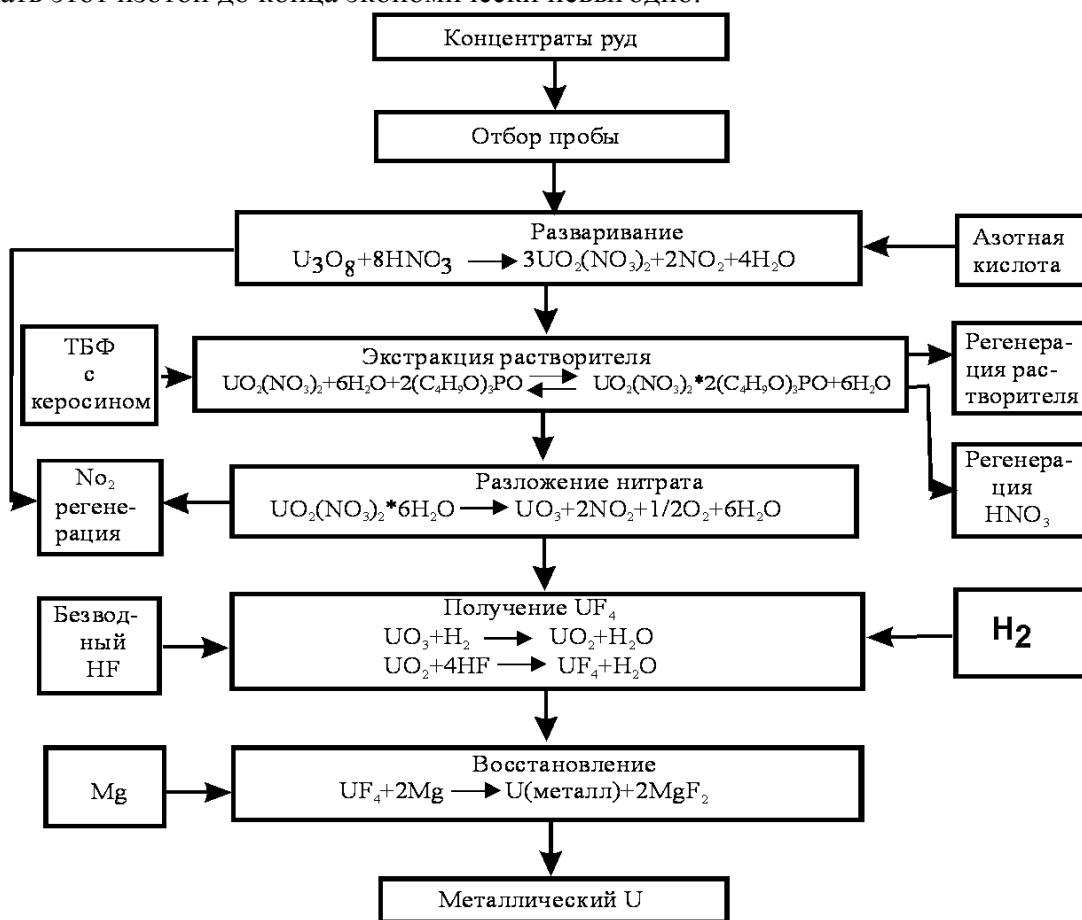


Рис.1. Общая схема производства металлического урана

Восстановленные слитки переплавляют в вакууме и отливают заготовки необходимой формы, которые затем подвергают обработке давлением. Общая схема производства металлического урана дана на **Рис. 1.**

Конверсия UF_4 в металлический уран осуществляется посредством его восстановления магнием (крупные партии) или кальцием (малые партии). Реакция осуществляется при температурах выше точки плавления урана (1130°C).

Уран служит основным горючим в ядерных реакторах. В промышленных (военных) реакторах преимущественно используют металлический уран, легированный или нелегированный. Однако в энергетических типах реакторов применяют горючее в форме твердых соединений (например, UO_2 , карбиды или нитриды урана), а также водных растворов соединений урана или жидкого сплава урана в другом металле.

3. ОБОГАЩЕНИЕ УРАНА

Комплекс производственных процессов, производимых для повышения процента ^{235}U в установленном количестве урана называется «обогащением урана». Здесь термин «обогащение» означает повышение процента расщепляющегося изотопа ^{235}U .

Как уже упоминалось, природный уран содержит всего 0,7% ^{235}U – единственного изотопа, делящегося нейтронами любых энергий. Существуют атомные реакторы, работающие на природном уране, но даже они в последнее время переводятся на обогащенный уран. В легководных ядерных реакторах обычно используют от 3 – 5% обогащение урана, т.е. доля ^{235}U в топливе составляет 3 - 5%, а остальная часть состоит из ^{238}U . Вещество с таким уровнем содержания ^{235}U называется «низкообогащенным ураном» или НОУ. В реакторах на быстрых нейтронах обогащение урана достигает 40%. Для создания атомной бомбы содержание ^{235}U в уране должно быть выше 20%. Однако бомба из урана, обогащенного в такой минимальной степени, слишком объемна для доставки, поскольку требуется огромное количество урана и еще большее количество обычных взрывчатых веществ для его сжатия в сверхкритическую массу. В развитых странах для создания ядерного оружия применяется уран, в котором содержится не менее 90% ^{235}U . Такой уран называется высокообогащенным ураном или ВОУ. Атомная бомба, уничтожившая Хиросиму 6 августа 1945 года, была создана из 60 кг ВОУ. Высокообогащенный уран также применяется в исследовательских и морских ядерных реакторах - на авианосцах и подводных лодках.

В связи с потребностью в обогащенном уране, разделение изотопов урана и обогащение топлива по урану-235 является важным этапом уранового варианта ЯТЦ.

Разделение изотопов различных элементов (в том числе – урана) мы подробно рассмотрели в лекции 7. Здесь мы остановимся на деталях промышленного производства.

3.1. Оборудование и устройства для разделения изотопов

Оборудование по разделению каких-либо изотопов представляет собой все механические, тепловые или электрические устройства и установки, специально предназначенные для обогащения химических элементов или соединений этих элементов в один из их изотопов или для полного разделения образующих изотопов. К важнейшим из них относятся установки по производству тяжелой воды (оксид дейтерия) или для обогащения урана в уран 235.

Устройства и установки для производства тяжелой воды путем обогащения природной воды включают в себя:

- (1) Специальную установку для фракционной перегонки и ректификации, содержащую очень большое количество пластин, размещенных группами и каскадно, и в которой используется небольшое различие в точках кипения тяжелой воды и нормальной воды для получения головных фракций, которые последовательно все более обедняются тяжелой водой, и хвостовых фракций, все более обогащенных ею.
- (2) Установку, которая путем низкотемпературной фракционной перегонки жидкого водорода, отделяет дейтерий, который затем сжигается для получения тяжелой воды.
- (3) Устройство для производства тяжелой воды или соединений дейтерия на основе изотопного обмена, иногда в присутствии каталитического агента, например, методом "двойной температуры" или путем контакта различных жидких или газовых водородных фаз.
- (4) Электролитические ячейки, предназначенные для производства тяжелой воды путем электролиза воды, и устройство, соединяющее электролиз с изотопным обменом между полученным водородом и самой исходной водой.

Для обогащения урана в уран 235 часто используются следующие устройства:

- (1) Специальные центрифуги, называемые "газовыми" (по гексафториду урана) центрифугами, чей цилиндрический ротор ("корзина"), выполненный из пластмассы или стали, вращается с очень высокой скоростью. Внутренние поверхности этих центрифуг подвергаются специально обработке для повышения сопротивляемости коррозионному воздействию гексафторида урана. На практике используется очень большое количество блоков, расположенных каскадно и работающих в противоток или по потоку.
- (2) Сепараторы изотопов урана (газового диффузионного типа). В этих устройствах газообразный гексафторид урана делится на две фракции с несколько различным содержанием урана 235, по сравнению с исходным газом, посредством диффузии через пористую мембрану ("барьер") внутри диффузионной камеры (которая может иметь трубчатую форму). Путем многократного повторения этой операции можно получить чистый гексафторид урана 235.
- (3) "Сопловое" устройство (процесс Беккера), в котором поток газа (гексафторид урана и гелий или водород) инжектируется с высокой скоростью в сопло, имеющее большую кривизну. "Снимающая" трубка на выходе отделяет обогащенную фракцию гексафторида урана. Сюда же относятся калютроны для электромагнитной сепарации.

К обогащению урана относятся также электролитические ячейки для производства фтора производительностью более 10 г фтора в час и специально предназначенные для них части и приспособления.

Конверсия обогащённого UF₄ в металлический уран осуществляется посредством его восстановления магнием (крупные партии) или кальцием (малые партии). Реакция осуществляется при температурах выше точки плавления урана (1130°C).

Конверсия UF₆ в UO₂ может осуществляться посредством одного из трех процессов. В первом процессе UF₆ восстанавливается и гидролизуется в UO₂ с использованием водорода и пара. Во втором процессе UF₆ гидролизуется растворением в воде, для осаждения диураната аммония добавляется аммиак, а диуранат восстанавливается в UO₂ водородом при температуре 820°C. При третьем процессе газообразные UF₆, CO₂ и NH₃ смешиваются в воде, осаждая уранилкарбонат аммония. Уранилкарбонат аммония смешивается с паром и водородом при температуре 500-600°C для производства UO₂. Конверсия UF₆ в UO₂ часто осуществляется на первой ступени установки по изготовлению топлива.

Конверсия UF₆ в UF₄ осуществляется посредством восстановления водородом.

Конверсия UO₂ в UCl₄ может осуществляться посредством одного из двух процессов. В первом процессе UO₂ реагирует с четыреххлористым углеродом (CCl₄) приблизительно при температуре 400°C. Во втором процессе UO₂ реагирует приблизительно при температуре 700°C в присутствии газовой сажи, окиси углерода и хлора для производства UCl₄.

3.2. Обогачительные заводы

На практике разделение изотопов урана и обогащение урана изотопом ²³⁵U поводится на специальных обогачительных заводах.

У всех пяти ядерных держав-участниц Договора о нераспространении ядерного оружия (ДНЯО) - США, России, Великобритании, Франции и Китая - есть заводы по обогащению урана, которые когда-то использовались (местами используются и сейчас) для производства оружейного высокообогащённого урана (ВОУ). Кроме того, все эти государства обладают полномасштабными обогачительными производствами низкообогащенного урана (НОУ), применяемого в качестве топлива для промышленных ядерных реакторов. Помимо указанных государств, еще только у трех стран есть урановые обогачительные предприятия, по производству топлива для промышленных ядерных реакторов. Существует ещё ряд стран, которые занимались технологиями обогащения. Некоторые из них замечены или подозреваются в использовании обогачительного потенциала в военных целях. В Пакистане, одном из тех государств, которые создали ядерное оружие, не будучи участниками ДНЯО, есть комбинаты, где обогатили ВОУ в военных целях. Как известно, Южная Африка также произвела ядерное оружие с помощью обогащенного урана, полученного на собственных производствах. С другой стороны, Индия и Израиль создали атомные бомбы из плутония-239. Северная Корея, произвела небольшого количества ядерного оружия с применением плутония. Возможно эта стана обладает ещё и заводом по обогащению урана.

Информация о положении дел на урановых обогачительных производствах в различных странах мира представлена в **Табл. 1** (2004 г.). Указаны тип применяемого процесса, мощность обогащения, рабочее состояние на настоящий момент и прочие сведения. Таблица составлена по каждой стране отдельно и по группам стран. В группы включены: государства, заявившие о наличии ядерного оружия (Китай, Франция, Россия, Великобритания, США); обладающие ядерным потенциалом, но не подписавшие Договор о нераспространении ядерного оружия (Индия Израиль, Пакистан); станы возможно обладающие ядерного оружия (Иран, Ирак, Северная Корея), а также страны, которые на данный момент не вызывают подозрений с точки зрения ядерных амбиций (Аргентина, Австралия, Бразилия, Германия, Япония, Нидерланды, Южная Африка, Южная Корея).

Табл. 1. Обогачительные производства в разных странах.

Кол-во объектов	Процесс / Масштаб ¹	Текущее состояние/Номинальная мощность (в метрических тоннах ЕРР в год)
Государства, заявившие о наличии ядерного оружия: Китай, Франция, Россия, Великобритания, США		
Китай ²		
3	Газовая диффузия / Промышленный	Один завод выводится из эксплуатации. Возведение другого завода закончилось в 1970-х гг. / мощность >200 МТЕРР/г.
3	Центрифугирование/Промышленный	Строительство одного завода / мощность 500 МТЕРР/г. На следующем этапе строительства будет построен еще один завод. Два завода, действующие с 1996 и 1998 гг., производят НОУ под гарантии МАГАТЭ / мощность 500 МТЕРР/г.

1	Газовая Лабораторный	диффузия /	Данных нет.
1	CRISLA		Данных нет.
1	Предполагаемый комбинат оружейного урана	обогажительный	Данных нет.
Франция			
2	Газовая Промышленный	диффузия /	Один завод, действующий с 1979 г. / мощность 10 800 МТЕРР/г. Другой завод выводится из эксплуатации / мощность 0 МТЕРР/г - по данным МАГАТЭ.
1	Центрифугирование Промышленный	/	Завод запланирован / мощность 7 500 МТЕРР/г.
1	Химическое Опытная установка	обогащение/	Завод закрыта в 1988 г. / 0 МТЕРР/г. - по данным МАГАТЭ.
2	Лазерный Лабораторный	(SILVA) /	Один завод закрыта в 2003 г. / 0 МТЕРР/г. - по данным МАГАТЭ. Другой завод возможно закрыт, возможно исследуется / 0 МТЕРР/г - по данным МАГАТЭ.
Россия³			
4	Центрифугирование Промышленный ⁴	/	Завод, действующий с 1949 / мощность 7 000 МТЕРР/г. Завод, действующий с 1950 / мощность 4 000 МТЕРР/г. Завод, действующий с 1954 / мощность 1 000 МТЕРР/г. Завод, действующий с 1964 / мощность 3 000 МТЕРР/г.
Великобритания			
1	Центрифугирование Промышленный	/	Действует с 1972 г. / 2,300 МТЕРР/г.
1	Газовая Промышленный	диффузия /	Установка выведена из эксплуатации.
США			
3	Газовая Промышленный	диффузия /	Один завод действует с 1954 года, был модернизирован в 1970-х гг. / 11 300 МТЕРР/г. Другой завод действует с 1956 года, была модернизирована в 1970-х гг., закрыт в 2001г., сегодня находится в резерве / 7 400 МТЕРР/г. Третий завод действует с 1945 г., закрыт в 1985 г.
3	Центрифугирование Промышленный	/	Планируется создание завода к 2010 г. / 3 500 МТЕРР/г. Другой завод планируется, завершение строительства намечено к 2010 или 2011 г. / 3 000 МТЕРР/г. Строительство третьего отсрочено (заявка на получение разрешения отозвана).
1	AVLIS / Лабораторный		Завод действовал с 1991г., закрыт в 1999 году.
1	Центрифугирование Опытный Завод		Завод начнет действовать в 2005 г. / мощность 0 МТЕРР/г по данным МАГАТЭ.
Ядерные державы, не подписавшие ДНЯО:			
Индия, Израиль, Пакистан			
Индия			
2	Центрифугирование Опытный завод	/	Один завод действует с 1990 г. / мощность <3 МТЕРР/г. Возведение другой установки завершено в 1985 г. / мощность не указана.
1	Лазерный/ Лабораторный		Действует с начала 1980-х гг. / мощность не указана.
1	Лазерный Опытный завод	/	Действует с 1993 г. / мощность не указана.
Израиль			
1	Лазер центрифугирование	и газовое /	Данных нет.

	Лабораторный и опытный завод	
Пакистан		
1	Центрифугирование Промышленный	/ Действует с 1984 г. / мощность 5 МТСЕРР/г. (как сообщает МАГАТЭ, мощность будет увеличена примерно до 15 МТЕРР/г.).
2	Центрифугирование Лабораторный	/ Данных нет. Один завод действующий. Рабочее состояние другого неизвестно.
1	Данных нет	Строится с конца 1990-х гг.?
Государства, подозреваемые правительством США в наличии ядерного оружия: Иран, Ирак и Северная Корея		
Иран		
1	Центрифугирование Промышленный	/ Завод должен начать действовать с начала 2005 г. / мощность 250 МТЕРР/г.
1	Центрифугирование Опытный завод	/ Действует с августа 2003 г. / мощность не указана, будет вмещать 1 000 центрифуг.
1	?	Данных нет. Предположительно обогатительный объект.
2	Центрифугирование?	Данных нет. Один - предположительно обогатительный объект. Другой объект предположительно выполняет программу исследований обогащения урана в центрифугах.
1	Лазер или центрифугирование?	Данных нет. Предположительно обогатительный объект.
Ирак⁵		
1	EMIS / Опытный образец	"Действовал до 1991 года, разрушен войсками Коалиции в ходе воздушной атаки " / мощность 0 МТЕРР/г.
2	Центрифугирование Опытный образец	/ Одна установка была перемещена в 1987 г.; работа другой была прекращена в начале войны в Персидском Заливе в 1991 году / мощность 0 МТЕРР/г.
1	Метод разделения Лабораторный	химического изотопов/ "Действовал до 1991 года, разрушен войсками Коалиции в ходе воздушной атаки " / мощность 0 МТЕРР/г.
2	EMIS / Промышленный	Один завод "частично действовал до 1991 года, затем был разрушен войсками Коалиции в ходе воздушной атаки; установки, работавшие по методу EMIS, а также оборудование позднее уничтожены МАГАТЭ". Другой завод "до 1991 года строился, затем была разрушен войсками Коалиции в ходе воздушной атаки; установки, работавшие по методу EMIS, а также оборудование позднее уничтожены МАГАТЭ". Мощность 0 МТЕРР/г.
Северная Корея⁶		
1	Урановый обогатительный завод и предполагаемый урановый обогатительный завод	Данных нет.
2	Предполагаемое подземное ядерное производство	Данных нет.
1	Лазерный научно-исследовательский институт	Данных нет.
1	Предполагаемый урановый обогатительный комбинат	Данных нет.
Другие государства, осуществляющие промышленные или исследовательские программы: Аргентина, Австралия, Бразилия, Германия, Япония, Нидерланды, Южная Африка, Южная Корея		
Аргентина		
1	Газовая диффузия Опытный завод	/ Начала работать до 1983 года, находится в резерве с 1990 г. / мощность 20 МТЕРР/г.
1	Газовая диффузия	/ Строящийся завод (проектирование или возведение возможно

	Промышленный	началось в 1997 г.) / мощность 100 МТЕРР/г.
Австралия		
1	Лазерный (SILEX) Лабораторный	/ Действует с 1992 г. (завершение 2 стадии намечено на конец 2004 - начало 2005 г.; стадия 3 включает строительство и функционирование опытного завода, возможно в США) / мощность 0 МТЕРР/г. по данным МАГАТЭ.
Бразилия		
1	Центрифугирование Лабораторный	/ Действует с 1992 г. / мощность 5 МТЕРР/г.
2	Центрифугирование Опытная установка	/ Один завод действует с 1998 г./ 4 МТЕРР/г. Другой функционирует с 1982 г./ мощность не указана.
1	Центрифугирование Промышленный	/ Строящаяся "ультрацентрифуга", запуск планировался в 2004 г./ мощность 120 МТЕРР/г. (в конечном счете, она составит 200 МТЕРР/г.).
1	Лазерный (AVLIS) Лабораторный	/ Действует с 1981 г. / мощность 0 МТЕРР/г. по данным МАГАТЭ.
2	Форсунка / Опытный завод	Один завод введен в строй с 1979 г., закрыт в 1989 г., выводится из эксплуатации / мощность 0 МТЕРР/г. по данным МАГАТЭ. Другой закрыт.
1	Центрифугирование	Предполагается / мощность не указана.
Германия		
1	Центрифугирование Промышленный	/ Действует с 1985 г./ мощность 1800 МТЕРР/г.
1	Центрифугирование Лазерный	/ Действует с 1964 г. / мощность 0 МТЕРР/г.
1	Форсунка Опытный завод	/ Выведен из эксплуатации.
Япония		
1	Центрифугирование Промышленный	/ Действует с 1992 г./ мощность 1050 МТЕРР/г.
2	Центрифугирование Опытный завод	/ Один завод открылся в 1989 г., другой - в 1979 г., оба закрыты в 2004 году и демонтируются.
1	Химическое обогащение Опытный завод	/ Действовал с 1986 г., закрыт в 1991 г.
1	Лазерный (MLIS) Лабораторный	/ Действовал с 1991, закрыт в 2003 г./ мощность 0 МТЕРР/г, по данным МАГАТЭ.
1	Лазерный (AVLIS) Лабораторный	/ Действовал с 1987 г., закрытие запланировано на 2005 год, ожидает вывода из эксплуатации/ мощность 0 МТЕРР/г, по данным МАГАТЭ.
Нидерланды		
1	Центрифугирование Промышленный	/ Действует с 1973 г./ мощность 2 200 МТЕРР/г.
Южная Африка		
1	Лазерный (MLIS) Опытный завод	/ Действовал с 1995 г., закрыт в 1998 г.
1	Форсунка Опытный завод	/ Действовал с 1978 г., закрыт в 1990 г., ожидает вывода из эксплуатации.
1	Спиральная волна Промышленный	/ Действовал с 1986 г., закрыт в 1996 г., ожидает вывода из эксплуатации.
Южная Корея		
1	Лазерный (AVLIS) Лабораторный	/ Эксперименты проводились в начале 2000 ⁷ г./ мощность не указана.

Все российские обогатительные заводы, сначала функционировавшие как газодиффузионные, с 1960-х гг. были модернизированы газогенераторными центрифугами. Первые три завода, перечисленные в таблице, участвуют в переработке БОУ в НОУ для реализации российско-американской сделки по БОУ.

Сокращения:

AVLIS - технология лазерного разделения изотопов в атомарной форме, известна как SILVA во Франции CRISLA - химическая реакция через избирательную изотопную лазерную активацию EMIS - электромагнитный метод разделения радиоактивных изотопов урана HEU - высокообогащенный уран IAEA - МАГАТЭ (Международное агентство по атомной энергии) LEU - низкообогащенный уран MLIS - молекулярный метод лазерного разделения изотопов MTSWU/a - метрическая тонна Единицы раздельной работы в год SILEX - технология лазерного разделения изотопов SILVA - французская аббревиатура, аналогичная AVLIS

Исходным продуктом, поступающим на обогатительный завод, является природный уран, изотопный состав которого представлен в **Табл. 2**.

Табл. 2. Краткая информация об изотопах урана

Изотоп	Содержание в природном уране (в %)	Процент радиоактивности в природном уране	Период полураспада
Уран-238 (U-238)	99,284	47,9	4,46 миллиарда лет
Уран-235 (U-235)	0,711	2,3	704 миллиона лет
Уран-234 (U-234)	0,0055	49,8	245 000 лет

В начале 21-го века в России высокообогащенный уран производился на четырех заводах: в Екатеринбурге-44, Красноярске-45, Ангарске и Томске-7.

3.3 Разделительная способность обогатительного завода

В ходе обычного процесса обогащения, поток преобразованного в газ природного урана, содержащего ^{235}U и ^{238}U , делится на два потока благодаря небольшой разнице в массах этих двух изотопов. Один поток становится богаче ^{235}U («обогащенный» поток урана), при этом другой становится беднее этим изотопом («обедненный» поток урана). Здесь термин «обедненный» означает более низкий процент ^{235}U по отношению к природному урану).

Разделительная способность обогатительного завода измеряется в единицах массы переработанного вещества (МПП) за единицу времени, например МПП-кг/год или МПП-тонн/год. Выход обогащенного продукта с предприятия заданной мощности зависит от концентрации нужного изотопа во входной породе, выходных отходах и конечном продукте. Исходное содержание полезного изотопа определено природным его содержанием. Зато два остальных параметра можно изменять. Если уменьшить степень извлечения изотопа из исходного вещества, можно увеличить скорость его выхода, но платой за это будет увеличение требуемой массы сырья. Это подчиняется отношению:

$$P = \frac{U}{V(N_P) + \frac{N_P - N_F}{N_F - N_W} V(N_W) - (1 + \frac{N_P - N_F}{N_F - N_W}) \cdot V(N_F)}$$

где P - выход продукта, U - разделительная способность, N_P , N_F , N_W - молярные концентрации изотопа в конечном продукте, сырье и отходах. $V(N_P)$, $V(N_W)$, $V(N_F)$ разделительные потенциальные функции для каждой концентрации. Они определяются как:

$$V(N) = (2N - 1) \ln\left(\frac{N}{1 - N}\right)$$

Принимая остаточную концентрацию в 0.25%, завод с производительностью 3100 МПП-кг/год произведет 15 кг 90% U-235 ежегодно из натурального урана. Если взять в качестве сырья трехпроцентный U-235 (топливо для АЭС) и концентрацию 0.7% в отходах производства, тогда достаточно мощности 886 МПП-кг/год для того же выхода.

При описании работы промышленных обогатительных установок используются следующие понятия и определения.

Степень обогащения:

$$\alpha = \frac{M^{235}}{M^{238} + M^{235}}$$

Степень обогащения природного урана $\alpha_f = 0,0071$; α_p и α_f степени обогащения обогащённого урана и отходов, соответственно; масса исходного урана – M_f , масса обогащенного урана – M_p , масса отходов – M_t

Коэффициент обогащения за один цикл - K

$$K = \frac{\frac{\alpha_p}{1 - \alpha_p}}{\frac{\alpha_t}{1 - \alpha_t}}$$

Баланс массы:

$$M_f = M_p + M_t \quad (1)$$

$$\alpha_f M_f = \alpha_p M_p + \alpha_t M_t \quad (2)$$

Мощность урановой обогатительной установки по повышению процента ^{235}U измеряется в единицах, которые называются **Единица разделительной работы (ЕРР)** (Separative Work Units - SWU, по-английски произносятся «свуз»). Единица измерения – кг.

Мощности промышленных установок составляют от нескольких сот до нескольких тысяч метрических тонн ЕРР (МТЕРР) в год. (1 МТЕРР = 1000 ЕРР.) Единица разделительной работы - это комплексная единица, которая зависит как от доли ^{235}U , которую хотят получить в обогащенном потоке, так и от того, сколько ^{235}U из исходного вещества остается в потоке, обедненном данным изотопом. Единицу ЕРР (SWU) можно рассматривать как количество усилий, которые необходимо приложить для достижения установленной степени обогащения. Чем меньше ^{235}U из исходного вещества следует оставить в обедненном уране, тем больше ЕРР необходимо для достижения желаемой степени обогащения. Количество ЕРР, обеспечиваемое обогатительной установкой, напрямую зависит от объема энергии, потребляемой этой установкой.

Замечание. Единицы **разделения работы (ЕРР)** измеряются в килограммах, хотя на самом деле они определяют усилие, которое необходимо для повышения процента ^{235}U в урановом потоке установленных уровней.

Единицу разделительной работы (ЕРР) можно найти по уравнениям:

$$V(\alpha) = (1 - 2\alpha) * \ln \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (3)$$

$$\text{ЕРР} = M_p V(\alpha_p) + M_t V(\alpha_t) + M_f V(\alpha_f) \quad [\text{кг}] \quad (4)$$

Теперь можно оценить необходимое количество исходного количества урана и количество единиц разделительной работы. С помощью уравнений (1) и (2) получаем:

$$M_f = \frac{\alpha_p - \alpha_t}{\alpha_f - \alpha_t} M_p$$

Очевидно, что $M_p^{235} = \alpha_p M_p$

Тогда

$$M_f = \frac{\alpha_p - \alpha_t}{\alpha_f - \alpha_t} \frac{M_p^{235}}{\alpha_p}$$

Для случая высокого обогащения $\alpha_p \gg \alpha_t$, $\alpha_p - \alpha_t \approx \alpha_p$ и, следовательно

$$M_f = \frac{1}{\alpha_f - \alpha_t} M_p^{235}$$

Если $\alpha_f = 0,0071$ и $\alpha_t = 0,002$

$$M_f \sim 200 M_p^{235}$$

Оценим количество ЕРР, необходимого для производства 1 кг урана с 90% обогащением. Полагаем, что $\alpha_t = 0,002$; $M_p = 1$ кг, $M_f = 180$ кг, $M_t = 179$ кг.

Тогда

$$V_t(0,002) = (1 - 0,004) \ln ((1 - 0,002)/0,002) \approx 6,2$$

$$V_f(0,007) = (1 - 0,014) \ln ((1 - 0,007)/0,007) \approx 4,88$$

$$V_p(0,9) = (1 - 1,8) \ln ((1 - 0,9)/0,9) \approx 0,42$$

В результате получаем необходимое количество ЕРР = 230 кг

Для создания одного заряда атомной бомбы необходимо затратить

$$1000 - 1200 \text{ ЕРР}$$

Две самые распространенные технологии обогащения на сегодняшний день значительно отличаются в своем энергопотреблении. Для современных газодиффузионных установок, как правило, требуется от 2400 до 2500 киловатт-час (кВ-ч) электроэнергии на ЕРР, тогда как газогенераторные центрифужные установки потребляют только 50-60 кВ-ч электроэнергии на ЕРР. Для того чтобы обеспечить типовой легководный ядерный реактор мощностью 1000 мегаватт электроэнергии, использующий обогащенный уран в качестве топлива, потребуется примерно от 100000 до 120000 объема услуг по обогащению урана в ЕРР в год. Если бы такое обогащение было обеспечено за счет газодиффузионной установки, тогда на процесс обогащения ушло бы 3-4% от объема электроэнергии, генерированного данным реактором. С другой стороны, если бы обогащение топливного урана было проведено в газогенераторных центрифугах, тогда на процесс обогащения ушло бы менее 0,1% от объема электроэнергии, генерированного ядерной установкой за год.

Помимо килограмма ЕРР важную роль играет еще один параметр. Это масса природного урана, которая необходима для получения желаемой массы обогащенного урана. Как и с количеством ЕРР требуемое количество исходного материала также будет зависеть от желаемой степени обогащения, а также от количества ²³⁵U, которое остается в обедненном уране. Требуемое количество природного урана будет сокращаться при уменьшении доли ²³⁵U, которую необходимо оставить в обедненном уране.

В **Табл. 3** представлена краткая информация о затратах (на природный уран и услуги по его обогащению), которые требуются для получения одного килограмма НОУ и одного килограмма ВОУ с долей ²³⁵U, составляющей 0,2% и 0,3% в обедненном урановом потоке.

Табл. 3. Затраты на получение одного килограмма низкообогащенного урана и одного килограмма высокообогащенного урана

	Низкообогащенный уран (НОУ)		Высокообогащенный уран (ВОУ)	
	Природный уран	Услуги по обогащению	Природный уран	Услуги по обогащению
Доля U-235 в обедненном потоке составляет 0,3 %	8,2 кг	4,5 ЕРР	219 кг	193 ЕРР
Доля U-235 в обедненном потоке составляет 0,2 %	6,7 кг	5,7 ЕРР	176 кг	228 ЕРР

НОУ = уран, содержащий 3.6% ²³⁵U, обычно используется в легководном реакторе. ВОУ = уран, содержащий 90% ²³⁵U, обычно используется для создания ядерного оружия. ЕРР = Единица разделительной работы кг = килограмм.

С учетом того, что требуемый объем природного урана и ЕРР в процессе обогащения меняются в противоположном направлении для установленной степени обогащения, природный уран дешев, а услуги по его обогащению дороги, владельцы обогатительных установок согласятся на "выброс" большей доли U-235 в обедненный поток (то есть, им будет выгоднее использовать больше природного урана и меньше ЕРР). С другой стороны, если природный уран дороже услуг по его обогащению, тогда владельцы установок выберут обратный вариант. Для того чтобы обогатить уран для атомной бомбы, эквивалентной той, что США сбросили на Хиросиму (это примерно 60 кг ВОУ), требуется от 10,6 до 13,1 метрических тонн природного урана, а также от 11600 до 13700 ЕРР для обогащения. Однако для создания современных более совершенных видов ядерного оружия требуется уже намного меньшее количество. Для современной урановой бомбе достаточно 20-25 кг ВОУ.

Если вместо природного урана в качестве исходного вещества для выработки ВОУ использовать бы низкообогащенный уран (содержащий 3,6% ²³⁵U), то для получения 1 кг высокообогащенного урана требуется лишь 70-78 ЕРР и 26-27 кг исходного вещества. Это значит, что для получения ВОУ, необходимого для создания эквивалента бомбы, сброшенной на Хиросиму, нужно обогатить всего 1,6 тонны НОУ, т. е. меньше одной десятой от общего количества НОУ, необходимого для ежегодного снабжения топливом одного ядерного реактора мощностью 1000 МВт. Таким образом, примерно две трети совокупного объема услуг по обогащению урана, необходимого для получения оружейного ВОУ, участвует в обогащении урана из природного урана (0,7% ²³⁵U) в НОУ (3,6% ²³⁵U). При этом только около одной трети совокупного объема услуг участвует в обогащении НОУ с окончательной переработкой его в ВОУ (90% ²³⁵U), как показано на схеме. Поэтому запасы низкообогащенного урана, если их поддерживать в состоянии, удобном для обогащения (например, в виде гексафторида урана), могут стать исходным веществом для простого и быстрого получения высокообогащенного урана, применяемого для создания ядерного оружия. Это одна из самых опасных сторон широкого распространения технологий обогащения в рамках распространения ядерной энергетики.

Табл. 4. Услуги по обогащению, необходимые для получения высокообогащенного урана из природного урана

ПРИРОДНЫЙ УРАН	Две трети совокупного объема услуг по обогащению урана, необходимого для получения оружейного высокообогащенного урана (ВОУ), участвует в ® НОУ обогащении урана из природного урана (0,7% ²³⁵ U) в низкообогащенный уран, НОУ (3,6% ²³⁵ U).	Около одной трети совокупного объема услуг участвует в НОУ с ® ВОУ окончательной переработкой его в ВОУ (90% ²³⁵ U).

США. Фирма USEC владеет двумя газодиффузионными заводами в США, один из которых расположен в городе Пайктон, штат Огайо (который прекратил промышленное обогащение урана), а другой находится в городе Падьюка, штат Кентукки и строит газодиффузионное производство в Пайктоне. Имеет лицензию на строительство и эксплуатацию объекта, так называемого Ведущего каскада в Пайктоне, на базе газового центрифугирования на рынке США. Другая компания - "Louisiana Energy Services" (LES) - хочет построить в США промышленный газогенераторный центрифужный завод.

Табл.5. Обогащительные заводы США.

Город	Тип	Мощность (кг ЕРР)
Oak Ridge (Tennessee) (остановлен)	Диффуз.	$6,4 \cdot 10^6$
Paducash (Kentuki)	Диффуз.	$1,13 \cdot 10^7$
Portsmouth (Ohio) (остановлен)	Диффуз.	$7,3 \cdot 10^6$
(в стадии строительства)	Центриф.	$3 \cdot 10^6$

Европа. Азия и Латинская Америка.

Табл.6. Обогащительные заводы Европы и некоторых других стран.

Город	Тип	Мощность (кг ЕРР)
Tricastin, Франция	Диффуз.	$1,1 \cdot 10^7$
Франция, планируется	Центриф.	$7,5 \cdot 10^6$
Capehurst, Англия	Центриф.	$2,3 \cdot 10^6$
Gronau, Germany	Центриф.	$1,8 \cdot 10^6$
Almelo, Нидерланды	Центриф.	$2,2 \cdot 10^6$
Lanchow, Китай	Центриф.	$1 \cdot 10^6$
Ningyo-Toge, Япония	Центриф.	$1 \cdot 10^6$
Пакистан	Центриф.	$1,5 \cdot 10^5$
Индия	Центриф.	$3 \cdot 10^3$
Бразилия	Центриф.	$5 \cdot 10^3$
Аргентина	Диффуз.	$2 \cdot 10^4$

Россия.

Табл.7. Обогащительные заводы России

Город	Тип	Мощность (кг ЕРР)
УЭМК, Новоуральск	Центриф.	$6 \cdot 10^6$
ЭХЗ, Зеленогорск	Центриф.	$4 \cdot 10^6$
СХК, Северск	Центриф.	$1 \cdot 10^6$
ЭХК, Ангарск	Центриф.	$4 \cdot 10^6$

4. ПИТ

В ядерных странах обогащенный уран используется для снаряжения атомного оружия недемонтируемыми таблетками ядерного материала, которые для краткости называются «пит». В питах используется уран-235 (с обогащением 90% и выше).

Пит - металлический уран оружейного качества, герметично запакованный в оболочку из тугоплавкого металла.

Замечание. В некоторых видах оружия пит состоит из урана-235 и плутония-239, встречаются и питы из плутония (обогащение по плутонию-239 более 90%).

В США в рамках военной программы (с 1945 по 2000 гг.) наработано 700-800 тонн высокообогащенного урана. Россия произвела от 1200 до 1400 тонн.

В России питы изготавливают и потребляют заводы военно-промышленного комплекса, производящие ядерные боеголовки (Екатеринбург-45, Пенза-19 и Златоуст-36).

Большее распространение получили питы на базе плутония-239 (обогащение 90%).

При их производстве, облученный интенсивными потоками нейтронов обогащенный металлический уран растворяется в азотной кислоте и осаждается в виде нитрата плутония, который затем переводят в оксид. В число основных операций этого процесса входят: хранение и корректировка исходного технологического материала, осаждение и разделение твердой и жидкой фазы, прокаливание, обращение с продуктом, вентиляция, обращение с отходами и управление процессом. Технологические системы, в частности, оборудуются таким образом, чтобы избежать достижения критичности и радиационных эффектов, а также свести к минимуму опасности, связанные с токсичностью. На большинстве установок по переработке этот процесс включает конверсию нитрата плутония в двуокись плутония. Другие процессы могут включать осаждение оксалата плутония или перекиси плутония.

На следующей стадии осуществляется производство металлического плутония. Этот процесс включает фторирование двуокиси плутония, с применением высокоактивного фтористого водорода, с целью производства фторида плутония, который впоследствии восстанавливается с помощью металлического кальция высокой чистоты для получения металлического плутония и фторида кальция в виде шлака. В число основных операций данного процесса входят: фторирование (например, с применением оборудования, содержащего благородные металлы или защищенного покрытием из них), восстановление металла (например, с применением керамических тиглей), регенерация шлака, обращение с продуктом, вентиляция, обращение с отходами и управление процессом. Технологические системы оборудуются таким образом, чтобы избежать достижения критичности и радиационных эффектов, а также свести к минимуму опасности, связанные с токсичностью. Другие процессы включают фторирование оксалата плутония или перекиси плутония с последующим восстановлением металла.

На заключительной стадии осуществляют производство пита. При этом учитывается, что плутоний обладает уникальным комплексом ядерных и физико-химических свойств. Так, плотность чистого плутония при нагревании уменьшается от 19,82 до 14,7 г/см³ и вновь растет до 16,52 г/см³. Поэтому для ядерных зарядов металлический плутоний легируют специальными добавками.

По понятным причинам мы больше на этой продукции (основном продукте ядерной индустрии) останавливаться не будем.

5. ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО

Ядра элементов, делящиеся нейтронами любых энергий, называют ядерным горючим (как правило, это вещества с нечетным атомным числом). Существуют ядра, которые делятся только нейтронами с энергией выше некоторого порогового значения (как правило, это элементы с четным атомным числом). Такие ядра называют сырьевым материалом, т. к. при захвате нейтрона пороговым ядром образуются ядра ядерного горючего. Комбинация ядерного горючего и сырьевого материала называется ядерным топливом.

Ядерное топливо делится на два вида:

- 1) Природное урановое, содержащее делящиеся ядра ^{235}U , а также сырьё ^{238}U , способное при захвате нейтрона образовывать плутоний ^{239}Pu ;
- 2) Вторичное топливо, которое не встречается в природе, в том числе ^{239}Pu , получаемый из топлива первого вида, а также изотопы ^{233}U , образующиеся при захвате нейтронов ядрами тория ^{232}Th .

По химическому составу, ядерное топливо может быть:

- Металлическим, включая сплавы;
- Оксидным (например, UO_2);
- Карбидным (например, PuC_{1x})
- Нитридным
- Смешанным ($\text{PuO}_2 + \text{UO}_2$)

Ядерное топливо используется в ядерных реакторах, где оно обычно располагается в герметично закрытых тепловыделяющих элементах (ТВЭЛх) в виде таблеток размером в несколько сантиметров. Высокими теплопроводностью и механическими свойствами обладают дисперсионные топлива, в которых мелкие частицы UO_2 , UC , PuO_2 и других соединений урана и плутония размещают гетерогенно в металлической матрице из алюминия, молибдена, нержавеющей стали и др. Материал матрицы и определяет радиационную стойкость и теплопроводность дисперсионного топлива. Например, дисперсионное топливо первой АЭС состояло из частиц сплава урана с 9% молибдена, залитых магнием.

5.1 Топливные элементы

Топливные элементы ядерных реакторов изготавливаются из одного или более **исходных** или **специальных** **расщепляющихся материалов**.

Специальный расщепляющийся материал – ^{239}Pu ; ^{233}U ; уран, обогащенный изотопами ^{235}U или ^{233}U ; любой материал, содержащий одно или несколько из вышеуказанных веществ. Термин «специальный расщепляющийся материал» не охватывает исходный материал.

Исходный материал:

- Уран с содержанием изотопов в том отношении, в каком они встречаются в природном уране; уран, обедненный ^{235}U ; торий; любое из вышеуказанных веществ в форме металла, сплава, химического соединения или концентрата.
- Термин «исходный материал» толкуется как не охватывающий руду или рудные остатки, в частности урановый концентрат, состоящий в основном из U_3O_8 .

Материал прямого назначения - ядерный материал, который может быть использован для изготовления компонентов ядерных взрывных устройств без трансмутации или дополнительного обогащения, такой, как плутоний, содержащий менее 80% ^{239}Pu , VOU и ^{233}U . Под эту категорию также подпадают химические соединения, смеси материалов прямого назначения (например, смешанные окислы) и плутоний, содержащийся в отработанном топливе. Переработка необлученного материала прямого назначения требует меньше времени и усилий, чем переработка облученного материала прямого назначения (содержащегося в отработанном топливе).

Топливные элементы (кассеты) необлученные для ядерных реакторов состоят из воспроизводящего или делящегося материала, заключенного в кожух, выполненный, в общем, из неблагородного металла (например, из циркония, алюминия, магния, нержавеющей стали), оснащенного специальными приспособлениями для манипулирования. Делящиеся топливные элементы могут содержать природный уран либо в металлическом состоянии, либо в виде соединения (оксиды, карбиды, нитриды и пр.), уран, обогащенный в уран 235 или 233 или в плутоний, либо в металлическом состоянии, либо в виде соединения, либо торий, обогащенный в плутоний. Воспроизводящие топливные элементы (например, с торием или истощенным ураном), помещенные на периферию реактора для отражения нейтронов, после поглощения некоторого количества нейтронов становятся делящимися.

Топливные элементы бывают различных типов, например:

- (1) Сгораемые металлы в форме стержней или трубок в кожухе из неблагородного металла. Этот металлический кожух может быть ребристым для облегчения теплообмена, и элемент может быть оснащен опорой и головкой для удобства установки в реактор и извлечения из реактора.
- (2) Распределение делящегося топлива в графите в форме стержней, пластин или сфер, вделанных в графит или состоящие из других типов распределения и металлокерамики. Они выполняются ребристыми или оснащаются такими же приспособлениями, как и топливные элементы в п.(1) выше.
- (3) Узлы, состоящие из:

- (i) Последовательно уложенных друг на друга пластин, содержащих делящееся или воспроизводящее топливо (металл или керамическое соединение), покрытой снаружи инертным металлом.
- (ii) Труб из инертного металла, заполненных таблетками диоксида или карбида урана.
- (iii) Концентрических труб из делящегося материала, заключенных в кожух из инертного металла.

Все эти типы топливных элементов (кассет) оснащены опорами, которые, кроме того, служат для разнесения их в пространстве друг от друга и фиксирования на месте. Они часто имеют внешний корпус. Все детали, образующие такие топливные элементы, устанавливаются на общем основании и крепятся к общей головке. Представленные отдельно такие детали (например, кожух из нержавеющей стали, заполненный ядерным топливом и герметизированный) классифицируются как части топливных элементов.

Особым топливным компонентом являются микросферы ядерного топлива, покрытые слоями углерода или карбида кремния, предназначенные для введения в сферический или призматические топливные элементы.

Для изготовления оксидного топлива, наиболее распространенного типа топлива, имеется оборудование для прессования таблеток, спекания, шлифования и сортировки. Операции со смешанным оксидным топливом производятся в перчаточных боксах (или эквивалентных камерах) до момента их герметизации в оболочку. Во всех случаях топливо герметизируется внутри соответствующей оболочки, которая предназначена выполнять роль первичного барьера, с тем чтобы во время эксплуатации реактора обеспечивались приемлемые рабочие характеристики и безопасность топлива. Также во всех случаях в целях обеспечения предсказуемого и безопасного поведения топлива необходим точный, до исключительно высоких стандартов, контроль технологических процессов, операций и оборудования.

Оборудование по производству твэлов вступает в непосредственный контакт с потоком обрабатываемого ядерного материала или непосредственно обрабатывает его, или же управляет им. Оно герметизирует ядерный материал внутри оболочки; производит проверку герметичности оболочки или сварного шва; или производит проверку окончательной обработки герметизированного топлива. Оборудование включает:

- 1) полностью автоматизированные посты контроля таблеток, специально предназначенные или подготовленные для проверки окончательных размеров и поверхностных дефектов топливных таблеток;
- 2) автоматические сварочные аппараты, специально предназначенные или подготовленные для приваривания концевых заглушек твэлов;
- 3) посты автоматического испытания и контроля, специально предназначенные или подготовленные для проверки герметичности готовых твэлов. Сюда относится оборудование для рентгеновского контроля сварных швов концевых заглушек твэлов, обнаружения утечек гелия из заполненных под давлением твэлов, и гамма-сканирования твэлов для проверки правильности загрузки топливных таблеток внутрь.

5.2 Урановое топливо

5.2.1 Требования к топливу

К ядерному топливу применяются высокие требования по химической совместимости с оболочками ТВЭЛов, у него должна быть достаточная температура плавления и испарения, хорошая теплопроводность, небольшое увеличение объема при нейтронном облучении, технологичность производства.

Металлический уран сравнительно редко используют как ядерное топливо. Его максимальная температура ограничена 660°C. При этой температуре происходит фазовый переход, в котором изменяется кристаллическая структура урана. Фазовый переход сопровождается увеличением объема урана, что может привести к разрушению оболочки ТВЭЛов. При длительном облучении в температурном интервале 200—500°C уран подвержен радиационному росту. Это явление заключается в том, что облученный урановый стержень удлиняется. Экспериментально наблюдалось увеличение длины уранового стержня в полтора раза. Использование металлического урана, особенно при температуре больше 500°C, затруднено из-за его набухания. После деления ядра образуются два осколка деления, суммарный объем которых больше объема атома урана (плутония). Часть атомов — осколков деления являются атомами газов (криптона, ксенона и др.). Атомы газов накапливаются в порах урана и создают внутреннее давление, которое увеличивается с повышением температуры. За счёт изменения объема атомов в процессе деления и повышения внутреннего давления газов уран и другие ядерные топлива начинают набухать. Под набуханием понимают относительное изменение объема ядерного топлива, связанное с делением ядер. Набухание зависит от выгорания и температуры ТВЭЛов. Количество осколков деления возрастает с увеличением выгорания, а внутреннее давление газа — с увеличением выгорания и температуры. Набухание ядерного топлива может привести к разрушению оболочки ТВЭЛа. Ядерное топливо менее подвержено набуханию, если оно обладает высокими механическими свойствами. Металлический уран как раз не относится к таким материалам. Поэтому применение металлического урана в качестве ядерного топлива ограничивает выгорание, которое является одной из главных оценок экономики атомной энергетики.

Радиационная стойкость и механические свойства топлива улучшаются после легирования урана, в процессе которого в уран добавляют небольшое количество молибдена, алюминия и других металлов.

Легирующие добавки снижают число нейтронов деления на один захват нейтрона ядерным топливом. Поэтому легирующие добавки к урану стремятся выбрать из материалов, слабо поглощающих нейтроны.

К хорошим ядерным топливам относятся некоторые тугоплавкие соединения урана: окислы, карбиды и интерметаллические соединения. Наиболее широкое применение получила керамика — двуокись урана UO_2 . Её температура плавления равна 2800°C , плотность — $10,2 \text{ т/м}^3$. У двуокиси урана нет фазовых переходов, она менее подвержена распуханию, чем сплавы урана. Это позволяет повысить выгорание до нескольких процентов. Двуокись урана не взаимодействует с цирконием, ниобием, нержавеющей сталью и другими материалами при высоких температурах. Основной недостаток керамики — низкая теплопроводность — $4,5 \text{ кДж/(м}\cdot\text{К)}$, которая ограничивает удельную мощность реактора по температуре плавления. Так, максимальная плотность теплового потока в реакторах ВВЭР на двуокиси урана не превышает $1,4 \cdot 10^3 \text{ кВт/м}^2$, при этом максимальная температура в стержневых ТВЭЛх достигает 2200°C . Кроме того, горячая керамика очень хрупка и может растрескиваться.

5.2.2 Производство топливных таблеток

Полученный на первой стадии ядерного топливного цикла концентрат урана поступает на химический передел, где партии концентрата усредняются и очищаются от примесей. Конечной продукцией химического передела является тетрафторид урана, который направляется на конверсию. Далее он газообразным фтором переводится в гексафторид урана, который при определенных температурах имеет газообразное состояние. Гексафторид урана подвергается обогащению по изотопу урана-235.



Рис. 2. Снаряжение твэла топливными таблетками на ОАО МСЗ

Из обогащенного гексафторида урана изготавливается порошок диоксида урана. Обогащенный по ^{235}U UF_6 поступает на завод в 2,5 тонных стальных контейнерах. Из него гидролизом получают UO_2F_2 , который затем обрабатывают гидроксидом аммония. Выпавший в осадок диуранат аммония отфильтровывают и обжигают, получая диоксид урана UO_2 , который прессуют и спекают в виде небольших керамических таблеток. Таблетки вкладывают в трубки из циркониевого сплава

(циркалой) и получают топливные стержни, т.н. тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы), которые объединяют примерно по 200 штук в законченные топливные сборки, готовые для использования на АЭС.

Циркалой – сплавы циркония состава: 1,3-1,6% Sn, 0,07-0,2% Fe, 0,05-0,16 Cr; 0,03-0,08% Ni, - остальное Zr.

Замечание. Циркониевые сплавы – основной материал для оболочек тепловыделяющих элементов водо-водяных и кипящих энергетических реакторов. Подобные сплавы обладают малым сечением захвата тепловых нейтронов, механической прочностью при повышенных температурах (до $550\text{-}600^\circ\text{C}$), высокой коррозионной стойкостью при высоких температурах в водных, щелочных и некоторых кислых средах.

В реакторостроении наиболее употребимы сплавы циркония с ниобием. Так, сплав с 15% Nb, имеет высокую коррозионную стойкость и высокую прочность после термообработки. Он хорошо сваривается и обрабатывается давлением. В ядерной энергетике также нашли применение многокомпонентные сплавы, содержащие олово, железо, ниобий. Технологические каналы в ядерных реакторах типа РБМК изготавливаются из циркониевых сплавов.

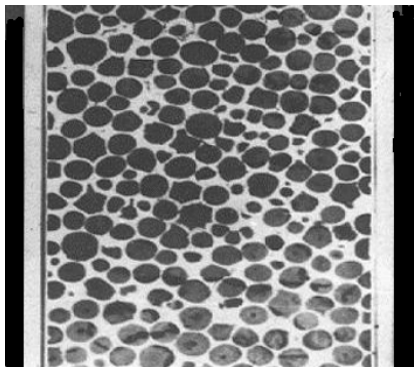
В России на предприятиях ОАО «ТВЭЛ» используются как гидрохимический, так и газовый способы конверсии гексафторида урана в диоксид урана. Далее из полученного порошка осуществляется изготовление топливных таблеток, включающее в себя следующие операции: подготовка пресс-порошка с добавлением пластификаторов и порообразователей, прессование таблеток под давлением с использованием твердосплавного пресс-инструмента, высокотемпературное спекание в среде водорода, бесцентровое шлифование («мокрое» или «сухое»), контроль качества готовых таблеток. Номенклатура таблеток (в зависимости от размеров и обогащений) составляет более 40 разновидностей. Они комплектуются в партии с проверкой на соответствие техническим требованиям.



Рис. 3. Контроль качества топливных таблеток на ОАО МСЗ

Аналогичные технологии используются для производства уран-эрибиевых таблеток для топливных кассет реакторов РБМК, а также для изготовления уран-гадолиниевых таблеток для тепловыделяющих сборок с выгорающим поглотителем реакторов. Уран-гадолиниевое топливо позволило повысить безопасность эксплуатации атомных реакторов и увеличить их топливный цикл (до 4 лет у ВВЭР-1000 и до 5 лет у ВВЭР-440).

5.2.3 Керметное топливо



Одним из путей повышения эксплуатационных характеристик реактора ВВЭР является переход на керметное топливо, т.е. создание оболочкового твэла на основе керметного топлива с матричной структурой.

Керметное топливо – гранулы из диоксида урана (объемная доля UO_2 до 70%), расположенные в металлической матрице (изготавливаемой обычно из сплава на основе циркония).

Рис.4. Керметное топливо

Такое топливо характеризуется отсутствием прямых контактов между топливными частицами благодаря их равномерному распределению в металлической матрице. Это достигается использованием сферических топливных частиц, предварительно покрытых материалом матрицы, и их изостатического прессованием в сердечники.

Преимущества керметного топлива:

1. Способность компенсировать «твердое» распухание топливного сердечника;
2. Локализацию 90% продуктов деления в гранулах UO_2 ;
3. Достижение выгорания до 120 МВт сут/кг U
4. Низкие температуры твэла (650-800°C)
5. Малый запас аккумулированного тепла в топливе
6. На несколько порядков меньший выход радиоактивных продуктов деления из твэла в контур теплоносителя при нарушении герметичности оболочки)
7. Радиационную стойкость;
8. Высокую прочность, обеспечивающую геометрическую стабильность твэла
9. Обеспечения работы реактора в маневренном режиме;
10. Повышение безопасности реактора.

Микротвэлы и графитовые компакты на их основе являются топливными компонентами высокотемпературного газоохлаждаемого реактора ГТ-МГР.

5.3. Производство тепловыделяющих сборок в России

В России тепловыделяющие сборки для реакторов (ТВС) собираются на «Машиностроительном заводе» и «Новосибирском заводе химконцентратов». ТВС для реакторов типа ВВЭР-440 ОАО «Машиностроительный завод» серийно изготавливает с 1972 года. В 1997 году производство ТВС этого типа было освоено в ОАО «НЗХК». В настоящее время эти два предприятия являются альтернативными поставщиками ядерного топлива для реакторов этого типа. ТВС поставляются в страны Восточной Европы и СНГ, Финляндию. В 70-е годы «Машиностроительный завод» начал серийное производство топлива для Белоярской АЭС с реактором на быстрых нейтронах БН-600. ТВС для реакторов типа РБМК изготавливает ОАО «Машиностроительный завод». В 1973 году предприятием было освоено серийное производство ТВС для реакторов типа РБМК-1000, а в 1982 году – для РБМК-1500. В настоящее время для этого типа реакторов предприятием выпускается топливо с выгорающим поглотителем, что повышает его ядерную безопасность и обеспечивает более высокие экономические показатели. В 1978 году на «Машиностроительном заводе» было создано серийное производство тепловыделяющих элементов и ТВС для энергетических реакторов типа ВВЭР-1000. Сегодня это топливо успешно эксплуатируется на атомных электростанциях России, Украины, Болгарии. На АЭС в Китае, Иране и Индии, строящихся с помощью России,

также будет использоваться топливо, произведенное на предприятиях корпорации «ТВЭЛ».



Рис. 5. Тепловыделяющая сборка (каркас)

Помимо обеспечения топливом энергетических реакторов, корпорация «ТВЭЛ» производит топливо для исследовательских реакторов России и ряда зарубежных стран (Венгрии, Казахстана, Узбекистана, Польши, Чехии, Украины). Корпорация обеспечивает топливом все действующие атомные ледоходы и подводные лодки.



Рис. 6. Продукция корпорации ТВЭЛ

Топливо для реактора типа ВВЭР представляет собой пучок твэлов с

оболочками из циркониевого сплава и заключенными в них таблетками диоксида урана. С целью улучшения физических характеристик и повышения безопасности в ряде твэлов используются таблетки, содержащие также оксид гадолиния.

Тепловыделяющая сборка (ТВС) для реакторов ВВЭР имеет шестигранное сечение. Кроме твэлов, ее элементами являются головка, хвостовик, дистанционирующие решетки и в некоторых случаях - чехол. Головка предназначена для сцепления при загрузке-выгрузке, а хвостовик обеспечивает установку ТВС в реакторе и организует тракт для подачи теплоносителя, охлаждающего твэлы. ТВС ВВЭР-440 состоит из 126 твэлов. Тепловыделяющая сборка для реактора ВВЭР-1000 насчитывает 311-312 твэлов. Имеются различные модификации топлива для реакторов этого типа, рассчитанные на трех-, четырех- и пятигодичные топливные циклы.

В настоящее время ОАО "Машиностроительный завод" и ОАО "Новосибирский завод химконцентратов" изготавливают для реактора ВВЭР-1000 сборки нового поколения - ТВСА и ТВС-2. Они обеспечивают возможность перевода ядерных реакторов на удлиненные топливные циклы.

Тепловыделяющие сборки для реакторов типа РБМК-1000 изготавливаются серийно с 1973 года, а для РБМК-1500 - с 1982 года. Поставки осуществляются в России на Ленинградскую АЭС, Курскую АЭС, Смоленскую АЭС, а в Литве – на Игналинскую АЭС.

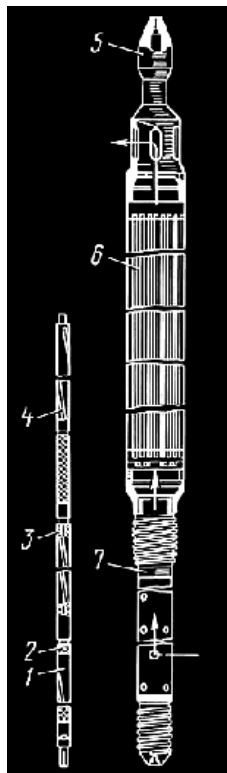
Конструкция ТВС РБМК-1000 и РБМК-1500 с выгорающим поглотителем выполняется из циркониевых сплавов в топливной части. Она обеспечивает ядерную безопасность и имеет хорошие экономические показатели (в частности, 8-летний эксплуатационный ресурс). В ТВС РБМК-1000 широко используется регенерированное топливо.

«Машиностроительный завод» в 70-е годы начал серийно изготавливать топливо для реакторов на быстрых нейтронах БН-350 (в настоящее время выведен из эксплуатации) и БН-600. Его разновидность для БН-600 имеет повышенное по сравнению с ВВЭР обогащение по урану-235. В связи с тем, что в реакторах типа БН в качестве теплоносителя применяется жидкий натрий, в качестве конструкционных материалов твэлов и ТВС используются коррозионно-стойкие стали.

Корпорация «ТВЭЛ» проводит активную работу по совершенствованию и внедрению новых видов топлива для атомных электростанций, исследовательских и транспортных реакторов. Эти разработки выполняются с целью повышения технико-экономических характеристик, наиболее полного удовлетворения потребностей заказчиков. Для реакторов ВВЭР ведутся работы по увеличению ураноемкости активных зон, что позволит внедрять более эффективные топливные циклы на АЭС. Для этих целей разрабатываются тепловыделяющие сборки с увеличенной длиной активной части, уменьшенным количеством циркония, увеличенной по диаметру топливной таблеткой. Ведутся опытно-конструкторские работы по созданию ТВС третьего поколения для реакторов ВВЭР-440, которые будут обладать улучшенными характеристиками вследствие оптимизации водо-уранового отношения в ТВС. Выполняются проработки топливных циклов ВВЭР-1000 с частичной загрузкой МОКС-топливом из оружейного плутония, работы по соответствующей адаптации и верификации твэльных кодов, которые в дальнейшем позволят приступить к разработке конструкции МОКС-ТВС ВВЭР-1000.

В частности, в рамках тендерного предложения для АЭС «Белене» (Болгария) российский производитель ядерного топлива представил новое топливо типа ТВСА с рядом улучшенных характеристик. Длительность топливной кампании будет доведена до 320 эффективных суток (значение этого параметра у топлива аналогичного типа для АЭС «Козлодуй» и атомных станций Украины - 295 эфф. сут.). Кроме того, будет увеличена загрузка урана и реализован ряд конструкционных новшеств (модернизированные узлы, антивибрационная решетка, арочные решетки, антидебризный фильтр). Будет обеспечено более высокое выгорание топлива в ТВС (среднее - 55 МВт*сут/кгU, максимальное – до 60 МВт*сут/кгU). Конструкция активной зоны сделает возможным более гибкий график перегрузок топлива (их периодичность может варьироваться от 12 до 20 месяцев, с учетом плановых остановов на перегрузку) и возможность маневрирования мощностью с учетом требований энергосистемы (100%-75%-100% от номинальной мощности блока ($N_{ном}$)). Все это позволит достичь оптимального с точки зрения экономичности режима эксплуатации станции.

Для реактора БН-600 осуществляется разработка тепловыделяющих сборок с оболочками твэлов из сталей с повышенной радиационной стойкостью. В результате реализации этого проекта глубина выгорания топлива в БН-600 может быть увеличена до 14-15% тяжелых атомов, что дает значительный экономический эффект. Для реакторов РБМК ведется разработка усовершенствованных топливных кассет, позволяющих увеличить эксплуатационный ресурс до 10 лет и поднять на 10% мощность ТВС. Для исследовательских реакторов осуществляется разработка твэлов с топливом на основе уран-молибденового сплава. Оно позволит перевести исследовательские реакторы на топливо с обогащением 19,7% по урану-235 (в рамках международной программы по снижению обогащения топлива для данной категории реакторов).



ОАО «ТВЭЛ» является участником разработки нового проекта реактора ВВЭР-1500. Корпорация выполняет функции разработчика тепловыделяющих сборок и поглощающих стержней системы управления и защиты реактора.

Рис. 7. ТВС и твэлы зоны воспроизводства быстрого реактора БН-600

1. Оболочка твэла, 2. Блочки "отвального" урана, 3. Втулки обогащенного урана, 4. Дистанционирующая проволока, 5. Головка ТВС, 6. Сборка твэлов, 7. Хвостовик ТВС

5.4 Разбавление оружейного урана

Помимо рассмотренной выше схемы производства уранового топлива – от рудника через незначительное обогащение к твэлам – в последнее десятилетие реакторное топливо изготавливают из высокообогащенного оружейного плутония путём его разбавления.

Россия получила в наследство от СССР 25 - 30 тыс. тактических и стратегических ядерных боеголовок. В соответствии с международными соглашениями по сокращению стратегического и тактического ядерного вооружения, страна должна демонтировать 16–18 тыс. ядерных боеголовок. После демонтажа боеголовок высвобождаются сотни тонн высокообогащенного урана (ВОУ) и десятки тонн плутония. На начало 21-го века запасы ВОУ в России оценивались в 900 т В 1994 г. (инвентарное количество российского ВОУ достигало 1270 т.).

Демонтаж ядерного оружия ведётся на тех же заводах, на которых его создавали.

В результате демонтажа из боеголовки извлекается таблетка ядерного материала, так называемый «пит» (металлический уран в оболочке из тугоплавкого металла). В

Томск-7 металлический уран преобразуют в стружку, которую отправляют на Уральский электрохимический комбинат. Там металлический высокообогащённый уран переводят в UF_6 . На узле смешивания по первой трубе идет $^{235}UF_6$. Разбавление ведут не природным ураном-238, а слабо обогащённым ураном (по второй трубе идет UF_6 с обогащением по урану-235 1,5%). В результате на выходе третьей трубы имеется UF_6 обогащенный до 4 - 5% - типичное обогащение для топлива реакторов атомных электростанций. Затем, по обычной, схеме гексафторид превращают в диоксид урана.

Для разбавления одного килограмма высокообогащённого урана, нужно около 300 кг природного урана. Из одного килограмма высокообогащённого урана получается примерно 30 кг низкообогащённого урана.

За 6 лет разбавлено 125 тонн российского высокообогащенного урана, что эквивалентно примерно 5000 боеголовкам. С 1999 года начали перерабатывать 30 тонн в год. В течение 20 лет предполагается переработать 500 тонн урана, извлеченного из российского оружия.

5.5 Смешанное уран-плутониевое топливо (МОКС-топливо).

В настоящее время в связи с исчерпанием запасов урана-235 (как рудных, так и складских) все большее внимание привлекает плутоний-239, как основа будущего реакторного топлива, поскольку один грамм плутония эквивалентен 100 граммам извлеченного из ОЯТ урана, 1500-3000 кубометров природного газа, 2-4 тоннам угля или одной тонне нефти. В то же время плутоний является опасным радиоактивным материалом, который может быть использован и для создания ядерных зарядов. Поэтому его накопление не только расточительно, но и опасно. Проблема обращения с плутонием является частью общего процесса ядерного разоружения, в ходе которого в России и США высвобождаются значительные количества оружейных делящихся материалов - высокообогащенного урана и плутония.

На приготовление ядерного топлива обычно идут двуокись плутония, смесь карбидов плутония с карбидами урана, сплавы плутония с металлами. Однако, чаще он используется в виде смеси с природным ураном или с ураном, слегка обогащённым ^{235}U (так называемое смешанное оксидное топливо или МОКС-топливо).

Смешанные окислы (МОКС) - реакторное топливо, состоящее из смеси окислов урана и плутония. МОХ используются для регенерации переработанного отработанного топлива (после отделения отходов) в медленных ядерных реакторах (термальная регенерация) и в качестве топлива для быстрых реакторов-размножителей.

Пригодный для использования в энергетических реакторах плутоний может быть получен за счёт переработки отработанного ядерного топлива или из ядерного оружия.

Общее количество плутония, хранящегося в мире на начало 21-го века во всевозможных формах, оценивается в 1239 тонн, из которых две трети находится в отработанном ядерном топливе АЭС. Уже сейчас более 120 тысяч тонн ОЯТ находится в хранилищах, а к 2020 году его будет 450 тысяч тонн. При этом: 250 т – это оружейный плутоний, из которых 150 т принадлежат России, 85-95 т – США, 7,6 т – Великобритании, 6–7 т – Франции, 1,7–2,8 т – Китаю, 300–500 кг – Израилю, 150–250 кг – Индии. Также было произведено 200 т энергетического плутония: Франция - 70 т, у Великобритания – 50, Россия – 30, Япония – 21, Германия – 17, у США – 14,5, Аргентина – 6, Индия – 1 и т.д. По данным на 2001 г., Япония располагала 48,2 т плутония.

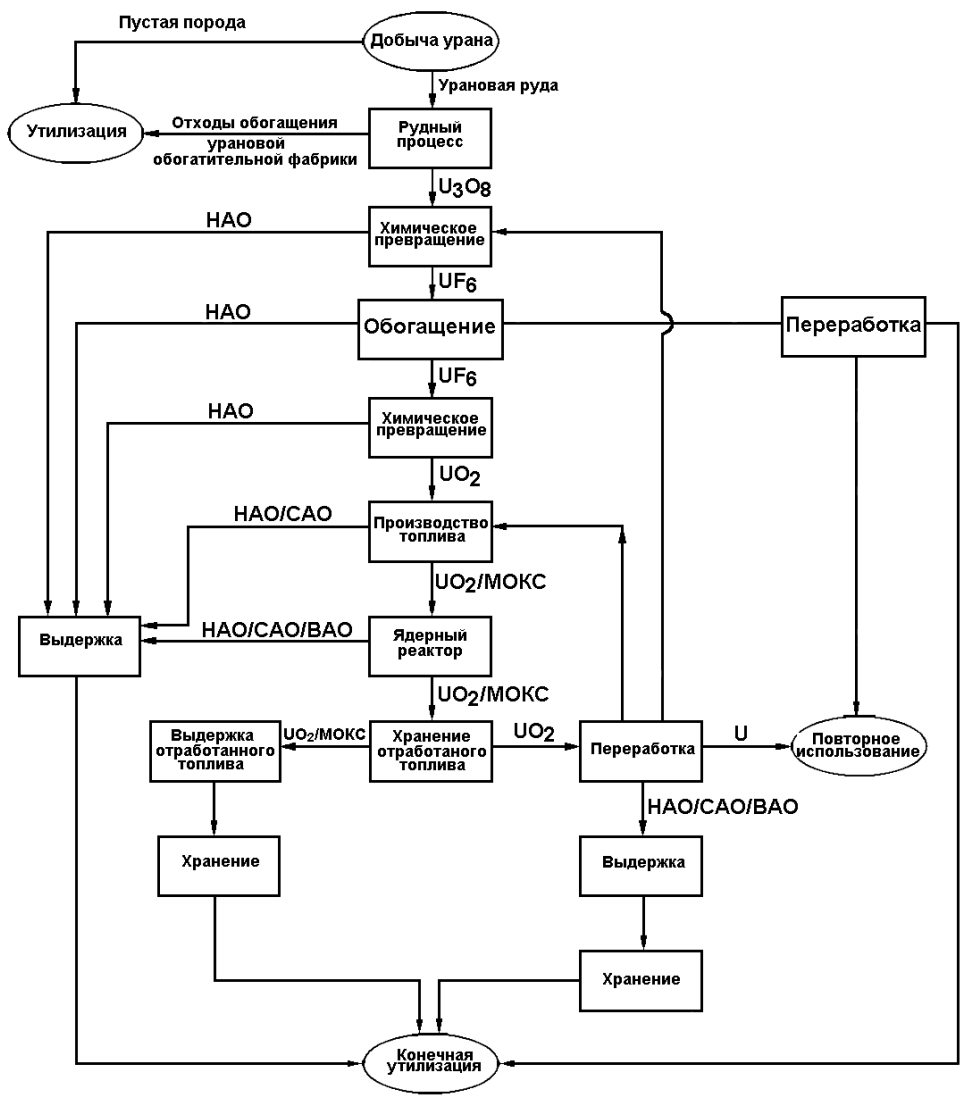
Замечания. Вдобавок к какому бы то ни было количеству плутония, которым Россия располагает на своих хранилищах, имеются еще 18000 российских боеголовок, которые начиная с середины 1990-х годов проходят утилизацию, и чей плутоний составит еще 162 тонны.

В настоящее время в мире работает 430 ядерных реакторов, из которых ежегодно выгружают около десяти тысяч тонн отработанного ядерного топлива (ОЯТ), содержащего 70 тонн плутония.

Согласно оценкам 92 тонны оружейного плутония достаточно для замены 11040 тонн природного урана. 252 тонны энергетического плутония позволяет заменить 30240 тонн природного урана.

В сентябре 2000 г., Соединённые Штаты и Россия подписали соглашение об утилизации оружейного плутония, согласно которому каждая страна утилизирует по 34 тонны этого материала в течение следующих двадцати пяти лет. Плутоний должен быть использован для изготовления МОКС-топлива. Важно помнить, что на пути перехода на МОКС есть существенное ограничение – МОКС-топливо можно изготавливать из реакторного плутония, но его нельзя разбавлять реакторным же ураном (т.е. с ураном, выделяемым из ОЯТ параллельно с плутонием)! Реакторный уран имеет изотопный состав, делающий его непригодным для дальнейшего использования. Поэтому в МОКС топливе реакторный плутоний разбавляют ураном никогда не бывавшим в реакторе, что, естественно, удорожает смешанное топливо и не позволяет утилизировать постреакторный уран.

Замечание. Обычно на заводы по производству МОКС уран для разбавления поступает с обогатительных комбинатов. С этих комбинатов обогащённый уран направляется на производство урановых ТВЭЛ, а обедненный – на изготовление МОКС – топлива.



Следует также учитывать, что для изготовления МОКС-топлива годится отнюдь не любой реакторный плутоний. Дело в том, что изотопы Pu^{239} и Pu^{241} хорошо делятся тепловыми нейтронами, поэтому «нечетный» плутоний и образуется, и одновременно «выгорает» в медленных реакторах, тогда как «четные» изотопы накапливаются. Различия в ядерных свойствах изотопов приводят к изменению состава плутония, образующегося в разных реакторах и даже в разных зонах одного реактора. Изотопный состав плутония зависит и от времени пребывания уранового топлива в реакторе. На изготовление МОКСа идёт реакторный плутоний только определённого изотопного состава.

Рис. 8. Идеализированное представление топливного цикла с переработкой и без переработки.

Наиболее приемлемой химической формой плутония при использовании его в качестве топлива для энергетических реакторов является диоксид плутония PuO_2 в смеси с диоксидом природного урана UO_2 . Смешанное оксидное топливо, или МОКС ($\text{PuO}_2 + \text{UO}_2$) обычно используется в двух типах реакторов - в реакторах на быстрых нейтронах (БР) и в легководных реакторах (ЛВР). Обычно МОКС с содержанием плутония от 5 до 8 % используется в реакторах с водой под давлением и в реакторах с кипящей водой. Концентрация плутония в МОКС-топливе для бридеров существенно выше – в их топливе содержание плутония в топливе составляет 20%.

Таблетки МОКС можно изготавливать путем механического смешивания исходных порошков диоксидов урана и плутония с образование «основной смеси» $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$. Использование смешивающего аппарата позволяет сократить время смешивания с 16–24 ч до нескольких минут при одновременном измельчении и уплотнении частиц порошка. Содержание плутония в смеси затем корректируется для использования в реакторе путем добавления UO_2 . Эта технология обеспечивает получение гомогенной структуры таблеток с повышенной плотностью. Затем порошок прессуют и спекают с образованием гранул, которые впрессовываются в топливные стержни.

Однако большее распространение получила «мокрая технология», ведётся разработка «сухой технологии».

Возможна переработка оружейного плутония методами «водной» химии, которые хорошо развиты на комбинатах - производителях плутония – растворение металлического плутония в кислотах (смесь HNO_3+HF или смесь $\text{HNO}_3+\text{HCOOH}$ или HCl) с последующей очисткой плутония в виде азотнокислого раствора. Из очищенного нитрата можно получить PuO_2 через оксалатное осаждение, или смешанный оксид $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ путем совместного соосаждения ураната и плутоната аммония в присутствии поверхностно-активных веществ, или плазменной денитрацией. По этой технологии образуются малопылящие гранулы. При прессовании таблеток применяется сухая связка – стеарат цинка, что позволяет существенно улучшить технологический процесс и повысить качество таблеток. Водные способы отличает многостадийность и длительность технологического цикла, а также громоздкость аппаратного оформления. Высокая агрессивность растворов накладывает жесткие ограничения на конструкционные материалы. Главной же проблемой водных технологий было и остается образование при переработке огромных количеств высокотоксичных долгоживущих радиоактивных отходов.

Более прогрессивными методами переработки оружейного металлического плутония в соединения, пригодные для изготовления компонентов топлива быстрых реакторов являются "неводные" – пиротехнические и пироэлектрoхимические технологии.

Этот подход базируется на двух технологиях: пироэлектрoхимической - для переработки и изготовления МОХ-топлива в расплавах солей, и виброуплотнения - для изготовления твэлов быстрых реакторов. Пироэлектрoхимическая технология позволяет работать с любыми соединениями плутония в «голове» процесса. На выходе процесса может быть произведён или порошок PuO_2 , или смешанное топливо. Возможны два «неводных» метода переработки плутония оружейного качества в реакторное топливо: – пирохимический – гидрирование металлического плутония с последующим окислением до PuO_2 в одном реакторе; пироэлектрoхимический – растворение металлического плутония в расплаве хлоридов ($\text{NaCl}+\text{KCl}$) с последующей осадительной кристаллизацией PuO_2 в одном электролизере.

Схема процесса пирохимической переработки оружейного сплава Pu-Ga в МОХ- топливо включает следующие основные стадии: растворение металлического сплава плутония и диоксида обогащённого урана в расплаве солей $\text{NaCl}_2\text{-CsCl}$, электролиз расплава с регулируемым содержанием оксида плутония с диоксидом урана, обработка катодного осадка и получение гранулированного топлива. Произведённое смешанное топливо очищено от легирующих добавок (Ga) и соответствует техническим стандартам на виброуплотнённое топливо для быстрых реакторов (например, для реактора БОР-60 работающего на топливе с обогащённым эквивалентом 73% ^{235}U). Основной аппарат процесса - хлоратор-электролизер. В нём проводятся операции растворения исходных материалов (диоксида урана и сплава Pu-Ga), удаления галлия и электролиз с получением катодных осадков $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$.

Суть технологии заключается в сокращении числа операции и уровня воздействия на окружающую среду. Это достигается введением металлического плутония в среду расплавленной соли, где осуществляется его растворение и получение готовой композиции для снаряжения твэлов. Минимизация воздействия на окружающую среду происходит в двух направлениях: в расплавленной соли происходит взаимодействие ее составляющих с образованием комплексов. Это снижает уровень образованию аэрозолей в 1000 раз; кристаллические оксиды, используемые при производстве МОКС-топлива регенерируют аэрозоли в 15000 раз меньше, чем порошки полученные по мокрой схеме. Это означает, что барьеры защиты дешевле и надежнее.

При высокой эффективности производства они оказывают минимальное неблагоприятное воздействие на среду. В процессе пирохимической переработки плутония образуется в тысячи раз меньше радиоактивных отходов по сравнению с водными технологиями. К тому же, пирохимические технологии более прозрачны с точки зрения контроля за безвозвратностью демонтажа избыточных ядерных зарядов и контроля за нераспространением ядерных вооружений.

Другим направлением работ области утилизации плутония является конверсия сплава в диоксид, пригодный для изготовления таблеток виброуплотненного МОХ-топлива для реакторов на тепловых нейтронах типа ВВЭР-1000 (и других). Возможно пироэлектрoхимическое производство катодных осадков $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ с малым (3-5%) содержанием плутония.

Существует технология электрохимической регенерации отработанного топлива энергетических реакторов и получения электролизом солевых систем топливных композиций на основе оксидов урана и плутония

Подобные технологии используются для изготовления экспериментальных твэлов с таблеточным гомогенным МОКС-топливом для канадских реакторов Канду. (Особенность тяжёловодного реактора "Candu" очень маленькие сборки, причём загрузка и замена уже выгоревшихборок происходит без остановки реактора, Эти особенности позволили начать производствоборок для "Candu" из российского оружейного плутония.

По своим физико-химическим характеристикам МОКС заметно отличается от уранового топлива.

Существенным является различие температур плавления МОКС и UO_2 - у МОКС она ниже. Температура плавления соединения $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ снижается примерно пропорционально содержанию PuO_2 от 2840°C для чистого UO_2 до 2390°C для чистого PuO_2 . Из этих данных можно рассчитать, что температура плавления типичного МОКС будет на 20-40 градусов ниже температуры плавления оксида урана. При высоких степенях выгорания, температура плавления может еще понизиться. Это снижение не настолько велико, чтобы создавать опасность само по себе; но в сочетании с другими эффектами или в особых ситуациях оно может оказаться опасным.

Теплопроводность МОКС монотонно падает по мере увеличения содержания плутония. Как и в предыдущем случае, этот эффект не опасен сам по себе, но он может оказать опасное влияние на термогидравлические параметры активной зоны реактора в некоторых особых условиях.

Имеются также некоторые различия в физико-механических свойствах (модуль Юнга, коэффициент Пуассона). При высоких степенях выгорания наблюдается возрастание выхода газообразных продуктов деления из МОКС по сравнению с UO_2 .

Производство МОКС сдерживают экологические проблемы и затруднения с его транспортировкой на большие расстояния.

Отработанное топливо обычных легководных реакторов содержит приблизительно 1% плутония. Теоретически один блок АЭС ежегодно может дать 5-6 тонн плутония. После переработки восьми отработавших урановых топливных элементов, можно изготовить один МОКС-топливный элемент, что будет сопровождаться образованием огромного количества РАО.

Процесс переработки ОЯТ мы рассмотрим в отдельной лекции. Здесь приведём только схемы организации переработки отработанного в энергетических реакторах топлива с и без перевода плутония в МОКС (Рис. 8).

Сегодня промышленные и полупромышленные установки для изготовления МОКС-топлива действуют во Франции (Кадараш, Маркуль - завод MELOX фирмы Cogema), Бельгии (Дессель), Великобритании (MDF, SMP), Японии (две установки небольшой производительности - PFFF и PFPF), России (ПО "Маяк" - опытно-промышленные установки "Пакет" и "Гранат")). МОКС давно и успешно применяют во многих ядерных державах для легководных реакторов типа PWR. МОКС-топливо используется в 33 реакторах Франции (во Франции из 59 ядерных реакторов 20 работают на МОКС-топливе), Германии, Бельгии и Швейцарии. Получена лицензия и подана заявка на загрузку такого топлива еще в 22 реактора. Соединённые Штаты планируют построить завод по производству МОКСа на объекте Саванна Ривер Сайд в Южной Каролине, в то время как российский завод должен быть построен в Северске, недалеко от Томска.

Замечание. Во Франции из 59 ядерных реакторов 20 работают на МОКС топливе. Но загрузка тепловых реакторах осуществляется только на 1/3 реактора, потому что реакторы старой конструкции не приспособлены для того, чтобы их можно было МОКС-топливом загружать на 100%. На производство МОКС-топлива идёт весь выделенный во Франции реакторный плутоний.

В 2003 г. АЭС Евросоюза (Франция и Германия - потребители МОКС-топлива), сожгли МОКС с общим количеством плутония - 12,12 тонн, что эквивалентно 1450 тоннам природного урана и 0.97 млн единицам деления. В Советском Союзе были изготовлены, испытаны и затем исследованы несколько тысяч твэлов с общим содержанием плутония около 1 тонны, из них – 410 кг плутония оружейного качества. В российской концепции развития атомной энергетики, быстрым натриевым реакторам БН отводится роль реализации расширенного производства ядерного горючего на том этапе, когда отрасль столкнётся с проблемой нехватки урана. МОКС-топливо в России рассматривается в основном как топливо быстрых реакторов. Предполагается, что утилизация плутония начнётся с мало-масштабной стадии - в существующих быстрых реакторах BOR-60, БН-600. В дальнейшем будут использоваться другие современные реакторы (ВВЭР-1000) и реакторы 4-го поколения. Рассматриваются также перспективы сжигания МОКС в высокотемпературных газоохлаждаемых реакторах типа ВТГР. Совместный российско-американский проект ГТ-МГР сочетает газоохлаждаемую активную зону и газотурбинный цикл Брайтона. Высокотемпературные реакторы позволяют получать на выходе не только электроэнергию, но и нагретое свыше 1000°C рабочее тело. Такие температуры позволяют использовать АЭС для производства водорода и в ряде других

технологических процессов химической, нефтеперерабатывающей и других отраслей промышленности. Для получения высоких температур требуются газовые теплоносители, например, гелий. Газовое охлаждение приводит к изменению концепции ТВЭЛов – в ВТГР они, как правило, представляют собой небольшие шарики из диоксида делящего материала, покрытые оболочкой.

Утилизация плутония в виде МОКС-топлива позволяет облегчить проблему нераспространения ядерного оружия. Действительно, при использовании только уранового топлива в реакторе мощностью 900 МВт примерно через каждые три года имеет место наработка плутония в количестве 780 кг на одну активную зону. Такой же реактор, загруженный МОКС-топливом на 30 процентов, позволяет вырабатывать электроэнергию без увеличения общего количества плутония. При стопроцентной загрузке МОКС-топливом реактор будет не только вырабатывать электроэнергию (при сжигании 34 тонн оружейного плутония может быть произведено 196470 ГВт/ч электроэнергии), но и сжигать полторы тонны плутония на одну активную зону.

Проблемы безопасности и охраны труда при работе с МОКСом более значимы, нежели в случае с урановым топливом:

Изотопы плутония существенно отличаются по своим ядерным свойствам от изотопов урана. Эти различия приводят к следующим последствиям для безопасности реактора, работающего на МОКС:

- *Повышенная критичность* - риск, связанный с критичностью при обращении и производстве плутония намного выше, чем в случае с ураном.

- *уменьшение поглотительной способности управляющих стержней* (эти стержни поглощают избыток нейтронов, предотвращая переход в режим неконтролируемой цепной реакции) легководных реакторов. Это происходит из-за того, что МОКС сравнительно хорошо поглощает нейтроны низких энергий (медленные нейтроны), поэтому средняя энергия нейтронов оказывается выше, а управляющие стержни поглощают быстрые нейтроны хуже, чем медленные. По той же причине падает поглотительная способность бора, добавляемого в охлаждающую жидкость реактора с водой под давлением (а также, в аварийных ситуациях, реактора на кипящей воде. Из-за этого оказывается недопустимым размещать топливные сборки с МОКС в непосредственной близости от управляющих стержней (в основном, именно из-за этого нельзя заменить на МОКС более чем одну треть загруженного в реактор уранового топлива). При использовании МОКС тепловой реактор менее стабилен, остановить его сложнее. Период разгона реактора уменьшается в два раза, на что не рассчитаны штатные системы управления реактором типа ВВЭР.

- *усиление отрицательности* некоторых коэффициентов реактивности при низкой степени обогащения плутония: коэффициент реактивности описывает изменение скоростей реакции деления (и, следовательно, мощности) в результате различных изменений ситуации в активной зоне, таких как появление пустот в охладителе, изменение температуры замедлителя (воды), температуры топлива и т.п. Увеличение отрицательности пустотного коэффициента делает более опасным схлопывание пустот в кипящем реакторе, а усиление влияния температуры замедлителя на мощность может быть опасным в реакторе с водой под давлением при некоторых переходных условиях (см. обсуждение в следующем разделе).

- *усиление пика мощности*. Из-за интенсивного поглощения медленных нейтронов плутонием возникает тенденция к неравномерному распределению мощности в активной зоне, с максимумом на границе между UO_2 и МОКС, и особенно на границе между водой и МОКС-топливом. Для смягчения этого эффекта используют специальные конфигурации активной зоны со специально подобранными постепенно меняющимися уровнями обогащения в пределах топливной сборки. Это резко усложняет изготовление топливных стержней и их объединение в сборку; если же при этом будет допущена ошибка, возникает опасность аварии.

- *сокращение доли запаздывающих нейтронов*. Часть нейтронов испускается сразу при распаде ядра (они существуют затем в среднем еще одну микросекунду), а некоторые испускаются из ядер, возникших в результате деления ядра, с задержкой от десятых долей секунды до десятков секунд. Хотя доля запаздывающих нейтронов мала (0,7% и менее), контроль за ходом цепной реакции с помощью перемещения управляющих стержней, которые не могут перемещаться очень быстро, возможен только за счет этих запаздывающих нейтронов. Для ^{239}Pu доля запаздывающих нейтронов примерно в три раза меньше, чем для ^{235}U , что усложняет задачу контроля (особенно при высоких концентрациях ^{239}Pu).

- *ускорение износа материалов реактора*. Поскольку, как указывалось выше, использование МОКС приводит к повышению средней энергии нейтронов, что в свою очередь «ускоряет процессы радиационного разрушения материалов реактора нейтронами. В результате сокращается срок службы деталей реактора, что может при определенных условиях создавать опасность аварии».

- При использовании МОКСа количество плутония в активной зоне увеличивается, радиологические последствия более опасны.

- Более высокие уровни выделения тепла и нейтронной радиации приводят к тому, что количество сложностей при транспортировке, хранении, и использовании МОКС-топлива возрастает.

- Технологии, связанные с окончательным захоронением этого материала, не разработаны, существует лишь вариант иммобилизации плутония (смешивание с высокоактивными отходами и жидким стеклом/керамикой). Окончательное захоронение плутония вызывает затруднения, связанные с более высоким тепловыделением, нейтронной радиацией и критичностью. Из-за повышенного содержания плутония и других трансурановых элементов, захоронение МОКС намного сложнее, опаснее и дороже, чем захоронение традиционного ОЯТ.

Некоторые свойства МОКС могут оказать отрицательное влияние на работу реактора, в особенности на его поведение в определенных переходных режимах:

- Температура плавления МОКС-топлива ниже на 20-40 градусов, чем уранового топлива.
- Теплопроводность МОКС-топлива падает с увеличением содержания плутония.
- Способность контрольных стержней реактора поглощать нейтроны ниже при использовании МОКС.
- Применение МОКС меняет значения некоторых коэффициентов реактивности, что в определенных условиях затрудняет управление состоянием активной зоны реактора.
- Пикование мощности (неоднородность тепловыделения) возрастает.
- Уменьшается доля запаздывающих нейтронов, что затрудняет управление реактором.
- Спектр энергий нейтронов становится более «жестким» (т.е. их энергия повышается).

Таким образом, использование МОКС сокращает запас устойчивости легководных реакторов. Безопасность реактора, особенно при высоком содержании плутония и при высоких степенях выгорания становится под угрозой.

Плутоний опасен в радиологическом смысле (т.е. как источник радиоактивного загрязнения). Достаточно упомянуть, что радиационная опасность, исходящая из свежего МОКС-топлива намного выше опасности свежего уранового топлива. Аналогично, отработанное МОКС-топливо гораздо опаснее отработанного уранового топлива (из-за повышенного содержания плутония и других трансурановых элементов). Утилизация отработанного плутония осуществляется иммобилизацией, то есть размещением его в блоке из стекла или керамики. Иммобилизация чревата радиационным повреждением стекла, необходимостью отвода избыточного тепловыделения. На 1 кг плутония нужно до 100 кг стекла или керамики. И при этом нет полной уверенности в надёжности и безопасности.

Можно выделить три составляющих радиологического риска:

- *попадание плутония и других трансурановых элементов внутрь организма.* Плутоний токсичнее урана: вдыхание менее 0,1 мг плутония смертельно. Реакторный плутоний токсичнее чистого ^{239}Pu . Опасность вдыхания особенно затрагивает занятых на предприятиях по производству МОКС и операторов реактора.

- *обучение γ -лучами,* возникающими при распаде ^{241}Am . При распаде ^{241}Pu возникает ^{241}Am , являющийся источником γ -лучей. Период полураспада для этого процесса равен 14,4 года. Так как содержание изотопа ^{241}Pu в реакторном плутонии равно 10-15%, то примерно 0,5-0,7% от общего количества плутония ежегодно переходит в ^{241}Am . Поэтому γ -активность выделенного плутония возрастает в процессе хранения после переработки (из-за накопления ^{241}Am), но в то же время она тем меньше, чем больше времени выдерживался материал до переработки (из-за распада ^{241}Pu).

- *нейтронное излучение.* Быстрые (высокоэнергетичные) нейтроны являются одним из самых опасных видов ионизирующего излучения. Плутоний излучает нейтроны в результате двух процессов: при спонтанном распаде изотопов с четными массовыми числами (^{238}Pu , ^{240}Pu и ^{242}Pu), а также в результате реакций α -частиц, испускаемых при распаде плутония, с легкими элементами (например, с кислородом). В случае обычного МОКС-топлива основной вклад в излучение нейтронов вносят спонтанные распады ^{240}Pu и реакции с участием α -частиц.

Существует риск распространения плутония в среде обитания как процессе переработки и изготовления МОКСа (даже если они протекают без аварий), так и вследствие несчастных случаев при переработке, хранении, транспортировке и обращении с плутонием, а также при изготовлении МОКСа и его транспортировке.

В случае серьезной аварии на реакторе с нарушением герметичности активной зоны, доза на заданном расстоянии от реактора в случае загрузки его на треть МОКС-топливом будет выше в 2,3-2,5 раза. В столько же раз усугубятся последствия выброса радиоактивности. Применение МОКС способно усугубить отрицательные экологические последствия аварии в 3,2-4 раза.

Лекция 23. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЯДЕРНЫЕ РЕАКТОРЫ

КЛАССИФИКАЦИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

РЕАКТОРЫ НА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНАХ

2.1 Уран-графитовые реакторы

2.2 Водо-водяной реактор

РЕАКТОРЫ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

РЕАКТОРЫ НА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ НЕЙТРОНАХ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

На практике перевод ядерной энергии в тепловую (и в электрическую) проводят на устройствах, называемых ядерными реакторами.

Ядерный (атомный) реактор - устройство, в активной зоне которого осуществляется контролируемая самоподдерживающаяся цепная реакция деления ядер некоторых тяжелых элементов под действием нейтронов. Эта реакция представляет собой самоподдерживающийся процесс деления ядер изотопов урана (или делящихся изотопов других элементов) под действием нейтронов, которые благодаря отсутствию электрического заряда легко проникают в атомные ядра.

Замечание. В рамках концепции ядерного нераспространения под ядерными реакторами, понимают устройства, способные работать в режиме контролируемой самоподдерживающейся цепной реакции деления. Из данного класса исключаются реакторы нулевой мощности, которые определяются как реакторы с проектным максимальным уровнем производства плутония, не превышающим 100 граммов в год.

Термин «Ядерный реактор» включает узлы, находящиеся внутри корпуса реактора или непосредственно примыкающие к нему, оборудование, которое контролирует уровень мощности в активной зоне, и компоненты, которые обычно содержат теплоноситель первого контура активной зоны реактора, или вступают с ним в непосредственный контакт или управляют им.

Ядерный реактор в целом содержит:

(А) **Активную зону**, состоящую из:

(1) Топлива (делящегося или воспроизводящего). Оно может быть растворено или рассеяно в замедлителе (гомогенный реактор) или сконцентрировано в топливных элементах (кассетах) (гетерогенные реакторы).

(2) Замедлителя и, в необходимых случаях, отражателя нейтронов (например, бериллий, графит, вода, тяжелая вода, определенные углеводороды, такие как дифенил или терфенилы).

(3) Теплоносителя. Он служит для отвода тепла, генерируемого реактором (двуокись углерода, гелий, вода, тяжелая вода, расплавленный натрий или висмут, расплавленные смеси натрия и калия, расплавленные соли, определенные углеводороды и пр.). Замедлитель, однако, также часто действует как теплоноситель.

(4) Управляющих стержней, выполненных из материала с высокой способностью к поглощению нейтронов (например, бор, кадмий, гафний) или из сплавов и соединений на основе такого материала. Сюда относятся специально предназначенные или подготовленные стержни, опорные или подвесные конструкции для них, механизмы привода стержней или направляющие трубы стержней для управления процессом деления в ядерных реакторах.

(5) Трубы высокого давления ядерных реакторов, предназначенные для размещения в них топливных элементов и теплоносителя первого контура в реакторах при рабочем давлении, превышающем 50 атмосфер.

(6) Трубы или сборки труб из металлического циркония или его сплавов, которые специально предназначены или подготовлены для использования в реакторах и в которых отношение по весу гафния к цирконию меньше чем 1:500.

(Б) **Механическую структуру** (например, металлический корпус реактора, машины для загрузки и выгрузки топливных элементов, трубопроводы для транспортировки теплоносителя, клапаны, механизм установки управляющих стержней и пр.).

Замечание. Манипуляторное оборудование, специально предназначенное для загрузки или извлечения топлива из ядерных реакторов, способно производить операции по перегрузке на мощности или обладают техническими возможностями для точного позиционирования или ориентирования, позволяющими проводить на остановленном реакторе сложные работы по перегрузке топлива, при которых обычно невозможны непосредственное наблюдение или прямой доступ к топливу.

(В) Измерительные, контрольные и управляющие **приборы** (например, детекторы нейтронов, ионизационные камеры, термодатчики, телекамеры, манометры или расходомеры). Внутризонные и внезонные измерительные приборы измеряют уровни потока в широком диапазоне, от 10^4 нейтронов на см^2 в секунду до 10^{10} нейтронов на см^2 в секунду или более. К внезонным относятся измерительные приборы за пределами активной зоны реакторов, расположенные внутри биологической защиты.

(Г) Тепловых и биологических **экранов** (из стали, бетона, свинца и пр.). В ядерной установке могут использоваться и некоторые другие устройства и приспособления, которые могут даже быть установлены внутри зоны, огораживаемой экранами биологической защиты.

Замечание. К реакторным материалам относятся дейтерий, тяжелая вода (окись дейтерия) и любое другое соединение дейтерия, в котором отношение дейтерия к атомам водорода превышает 1:5000, а также Ядерно-чистый графит, имеющий степень чистоты выше 5-миллионных борного эквивалента, с плотностью больше чем $1,50 \text{ г/см}^3$. (Борный эквивалент (БЕ) может быть определен экспериментальным путем или рассчитан как сумма BE_Z для примесей (за исключением $\text{BE}_{\text{углерод}}$, поскольку углерод не считается примесью), включая бор, где: i) $\text{BE}_Z (10^{-4}) = \text{CF} \times \text{концентрация элемента } Z (10^{-4})$; ii) CF - коэффициент пересчета: $(\sigma_Z \times \text{AB})$ деленное на $(\sigma_B \times \text{AZ})$; iii) σ_B и σ_Z - сечения захвата тепловых нейтронов (в барнах) для природного бора и элемента Z , соответственно.

Основными элементами атомного энергетического реактора являются активная зона, отражатель нейтронов, окружающий активную зону, стержни-поглотители нейтронов, обеспечивающие управление

реактором (поддержание энергии на нужном уровне и обеспечение равномерности ее распределения по объему реактора) и аварийную защиту, биологическая защита реактора. Реактор заключен в герметичный металлический корпус (здесь же находится теплообменник). Активная зона реактора содержит в себе ядерное горючее (в реакторах на тепловых нейтронах активная зона содержит также замедлитель нейтронов и некоторые другие компоненты). В ней протекает управляемая цепная ядерная реакция и выделяется энергия деления (в основном – в виде тепловой). Выделенная энергия отводится с помощью теплоносителя. При необходимости, тепловая энергия превращается в электрическую либо с помощью тепловых преобразователей, вмонтированных непосредственно в реактор, или с помощью специального теплоносителя, уносящего тепло к внешнему электрогенератору.

Природа, характерные особенности и способ сборки компонентов ядерных реакторов могут, однако, существенно различаться. Различные типы реакторов в целом различаются по:

- (1) Энергии нейтронов, распространяющих цепную реакцию (реакторы на тепловых (или медленных), промежуточных или быстрых нейтронах);
- (2) Распределению делящегося материала по активной зоне реактора (например, гомогенные реакторы и гетерогенные реакторы);
- (3) Области применения (например, исследовательские реакторы, реакторы, производящие изотопы, реакторы для испытания материалов, реакторы для переработки воспроизводящего материала в делящийся - конвертеры или брудеры, реакторы двигательных установок, реакторы, производящие тепловую или электрическую энергию);
- (4) Природе применяемых материалов или принципу работы (например, природный уран, обогащенный уран, уран-торий, натрий-графит, газ-графит, вода под давлением, тяжелая вода под давлением, кипящая вода, бассейновые реакторы и реакторы с органическим замедлителем).

Размер реактора рассчитывается так, чтобы он был по меньшей мере **«критическим»**, с тем, чтобы любая потеря нейтронов вонне никогда не была бы достаточной, чтобы прервать цепную реакцию. Однако для исследовательских целей иногда могут применяться **«субкритические»** реакторы, требующие дополнительных источников нейтронов. Управляющие рычаги и соответствующие механизмы, источники нейтронов, предназначенные для инициирования реакции деления, корпус реактора, решетка для ввода топливных элементов и устройства для повышения давления воды, также являются составными компонентами ядерного реактора.

Теоретически возможны более 100 разных типов реакторов, различающихся топливом, замедлителем и теплоносителями. Среди них: реакторы на быстрых нейтронах, т.е. реакторы, не использующие замедлители; охлаждаемые теплоносителем, не находящимся под давлением, например реакторы бассейнового типа; реакторы на тепловых нейтронах; гетерогенные реакторы, т.е. реакторы с разделенными ядерным топливом и замедлителем; реакторы насыпного типа; реакторы с гранулированным топливом, с замедлителем, находящимся под высоким давлением, например, реакторы с кипящей водой; реакторы с общим перегревом; реакторы, охлаждаемые водой под давлением, с различными и (или) разделенными замедлителем и теплоносителем, с твёрдым замедлителем; с замедлителем, не находящимся под давлением, например реакторы бассейнового типа; с различными и (или) разделенными замедлителем и теплоносителем, например натрий-графитовые реакторы; с теплоносителем, находящимся под давлением; с жидким замедлителем, например реакторы с трубами высокого давления; с жидким или газообразным топливом; гомогенные реакторы, т.е. реакторы, в которых ядерное топливо и замедлитель являются однородной средой по отношению к потоку нейтронов; реакторы с одной зоной; реакторы с двумя зонами; подкритические реакторы; интегральные реакторы, т.е. реакторы, в которых части функционально связанные с реактором, не являются существенными для реакции, например теплообменники, расположенные внутри корпуса с активной зоной и др. Выделяют четыре группы ядерных реакторов:

1. Ядерные реакторы, использующиеся в качестве источников электрической и тепловой энергии (энергетические);
2. Ядерные реакторы, использующиеся для получения различных видов излучения (в том числе исследовательские);
3. Промышленные реакторы военного назначения, производящие оружейный плутоний;
4. Ядерные реакторы – размножители, наработчики новых радионуклидов, в том числе – нового ядерного топлива, трансплутониевых элементов, энергетического плутония и т.п. (реакторы – конвертеры и реакторы – брудеры).

Основные типы энергетических ядерных реакторов:

- электрические ядерные реакторы АЭС (используются для выработки тепловой энергии, преобразующейся с помощью турбогенераторов в электрическую)
- электроэнергетические (термоэлектрические или термоэмиссионные) ядерные реакторы (с безмашинным преобразованием тепловой энергии в электрическую);

- высокотемпературные теплоэнергетические ядерные реакторы для АСТ (производят высокопотенциальную тепловую энергию, непосредственно используемую в химической или металлургической промышленности для осуществления различных химических реакций, опреснения морской воды или получения энергоносителей, например, водорода);
- теплоэнергетические ядерные реакторы (производят тепловую энергию на атомных станциях теплоснабжения, предназначены для промышленной и бытовой теплофикации)

К энергетическим реакторам относятся также судовые, или транспортные ядерные реакторы; реакторы ядерных ракетных двигателей; двухцелевые электроэнергетические реакторы - размножители, вырабатывающие тепловую энергию и ядерные материалы, которые могут быть использованы для производства нового ядерного топлива; термоэмиссионные реакторы-преобразователи космических ядерно-энергетических установок (в том числе – генерирующих лазерное излучение). В последние годы проводятся работы по созданию лазеров с ядерным возбуждением. Изучаются перспективы использования импульсных ядерных реакторов для возбуждения рентгеновских и гамма-лазеров.

Основные типы ядерных реакторов для получения различных видов излучения:

- исследовательские ядерные реакторы (служат источниками нейтронного и гамма-излучения для научных и технических целей, в частности облучения реакторных материалов - материаловедческие реакторы)
- промышленные ядерные реакторы (используются для производства плутония и других делящихся радиоактивных изотопов)
- облучательные ядерные реакторы (предназначены для обработки материалов нейтронным или гамма-излучением в целях улучшения их свойств)
- хемоядерные реакторы, использующие излучение для ускорения химических реакций
- реакторы-источники нейтронов для активационного анализа нуклидного состава материалов
- реакторы для биомедицинских целей и обработки пищевых продуктов
- импульсные реакторы-гамма-лазеры, в которых энергия излучения, включая энергию осколков деления, используется для накачки энергии в активное вещество лазеров.

Замечание. Часто реактор совмещает несколько функций. Например, исследовательский реактор СМ, дающий самую большую в мире плотность потоков тепловых нейтронов, позволяет решать проблемы ядерной физики и материаловедения, и одновременно нарабатывать тяжёлые актиниды (вплоть до эйнштейния), в том числе – военного назначения.

Ядерные реакторы подразделяются на различные типы не только по назначению, но и по физическим, техническим и эксплуатационным признакам.

По физическим признакам различают реакторы на тепловых и быстрых нейтронах; реакторы уранового, плутониевого или ториевого цикла; реакторы – размножители (бридеры).

Техническая классификация проводится по признакам:

- вид теплоносителя и замедлителя (водяные тепловые ядерные реакторы с легководным, тяжеловодным или графитовым замедлителем, реакторы на быстрых нейтронах с натриевым или гелиевым теплоносителем, реакторы с органическим теплоносителем и замедлителем);
- агрегатное состояние водного теплоносителя (водо-водяные энергетические реакторы с водой под давлением, газовые реакторы, пароохлаждаемые реакторы на быстрых нейтронах);
- элемент, в котором создается давление теплоносителя (корпусные, канальные, канально-корпусные ядерные реакторы);
- число контуров теплоносителя (реакторы однокорпусные, с прямым паро- или газотурбинным циклом, двухкорпусные с парогенератором и трехкорпусные - с промежуточным контуром, отделяющим первый реакторный контур от паросилового контура);
- структура и форма активной зоны (гетерогенные и гомогенные ядерные реакторы с активными зонами в форме цилиндра, параллелепипеда или сферы);
- время действия (ядерные реакторы непрерывного действия, импульсные, прерывистого действия).

Реакторы классифицируются по типу используемого теплоносителя. Упомянем основные из них:

Реактор с водой под давлением. В таких реакторах замедлителем и теплоносителем служит вода. Нагретая вода перекачивается под давлением в теплообменник, где тепло передается воде второго контура, в котором вырабатывается пар, вращающий турбину.

Кипящий реактор. В таком реакторе кипение воды происходит непосредственно в активной зоне реактора и образующийся пар поступает в турбину. В большинстве кипящих реакторов вода используется и как замедлитель, но иногда применяется графитовый замедлитель.

Реактор с жидкометаллическим охлаждением. В таком реакторе для переноса теплоты, выделяющейся в процессе деления в реакторе, используется жидкий металл, циркулирующий по трубам. Почти во всех реакторах этого типа теплоносителем служит натрий. Пар, образующийся на другой стороне труб первого контура, подается на обычную турбину. В реакторе с жидкометаллическим охлаждением могут использоваться нейтроны со сравнительно высокой энергией (реактор на быстрых нейтронах) либо

нейтроны, замедленные в графите или оксиде бериллия. В качестве реакторов-размножителей более предпочтительны реакторы на быстрых нейтронах с жидкометаллическим охлаждением, поскольку в этом случае отсутствуют потери нейтронов, связанные с замедлением.

Газоохлаждаемый реактор. В таком реакторе теплота, выделяющаяся в процессе деления, переносится в парогенератор газом – диоксидом углерода или гелием. Замедлителем нейтронов обычно служит графит. Газоохлаждаемый реактор может работать при гораздо более высоких температурах, нежели реактор с жидким теплоносителем, а потому пригоден для системы промышленного теплоснабжения и для электростанций с высоким кпд. Небольшие газоохлаждаемые реакторы отличаются повышенной безопасностью в работе, в частности отсутствием риска расплавления реактора.

Гомогенные реакторы. В активной зоне гомогенных реакторов используется однородная жидкость, содержащая делящийся изотоп урана. Жидкость обычно представляет собой расплавленное соединение урана. Она закачивается в большой сферический сосуд, работающий под давлением, где в критической массе происходит цепная реакция деления. Затем жидкость подается в парогенератор.

В ядерном реакторе используется либо обогащенный уран с замедлителем, поглощающим нейтроны, либо необогащенный уран с замедлителем, мало поглощающим нейтроны, либо сплав плутония с ураном без замедлителя. Для предотвращения утечки нейтронов за пределы реактора, а также для возвращения нейтронов в активную зону реактора используются отражатели нейтронов.

***Активная зона** - центральная часть реактора, в которой протекает самоподдерживающаяся цепная реакция деления и выделяется энергия.*

***Отражатель** - материал, предназначенный для уменьшения утечки нейтронов из реактора. В реакторах на тепловых нейтронах он выполняется из тех же материалов, что и замедлитель. В быстрых реакторах в качестве отражателя - экрана используются материалы (Th-232 или U-238), которые при взаимодействии с нейтронами образуют делящиеся нуклиды.*

2. РЕАКТОРЫ НА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНАХ

Рассмотрим основные особенности гетерогенного реактора, работающего на медленных (тепловых) нейтронах. Три обязательными элементами для реакторов на тепловых нейтронах являются тепловыделитель, замедлитель, теплоноситель и корпус.

Гетерогенный реактор имеет активную зону в виде гетерогенной размножающей среды. В таком реакторе топливо в виде цилиндрических стержней (или пластин) выделено пространственно так, что создает основу решетки активной зоны - системы топливных и других материалов, расположенных в определенной периодической последовательности.

Тепловыделяющий элемент, ТВЭЛ - герметично заваренная заглушками трубка, с таблетками топлива.

Топливная кассета - конструкция из таблеток урана и собирающего вместе с ними корпуса толщиной 10-20 см и длиной в несколько метров, являющаяся выделителем энергии за счет распада урана. Материалом корпуса обычно является цирконий.

Активная зона - центральная часть реактора, в которой протекает самоподдерживающаяся цепная реакция деления и выделяется энергия.

Корпус ядерного реактора - герметичный резервуар, предназначенный для размещения в нем активной зоны и других устройств, а также для организации безопасного охлаждения ядерного топлива потоком теплоносителя.

В качестве горючего обычно используется уран-235 в смеси с ураном-238. Может использоваться природный уран (например, в тяжеловодных реакторах), но, как правило, применяют слегка обогащенный уран (в энергетических реакторах на тепловых нейтронах, обогащение до 4,4%).

Замечание. Тяжеловодные реакторы CANDU раньше сжигали природный уран, так что канадские атомщики не нуждались в заводах по обогащению урана. Однако современные реакторы CANDU перешли на слабообогащенный уран (0,9-1,2%), что позволило улучшить экономические параметры установки и устранить нежелательные положительные эффекты реактивности (например, по потере теплоносителя).

Количество потребляемого в реакторе топлива пропорционально мощности реактора. При делении 1 г ^{235}U высвобождается 1 тыс. кВт/день. Для получения такого количества тепловой энергии необходимо сжечь 3 т угля или 3 тыс. л нефти. Для гетерогенных уран-графитовых ядерных реакторов минимальное необходимое количество природного урана составляет 45 т, а графита - 450 т. В ядерном реакторе происходит быстрая смена поколений нейтронов. Среднее время жизни нейтронов в реакторах разных типов 10^{-3} - 10^{-8} с. Между мощностью ядерного реактора и скоростью протекания в нем цепной реакции деления ядер существует определенное соотношение: в реакторе тепловой мощностью 1 МВт происходит $3,3 \cdot 10^{16}$ дел./сек.

Ядерное горючее в реакторах может быть распределено в активной зоне гомогенно или гетерогенно. В последнем случае топливо в реакторе располагается в виде тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), образующих решетку в среде замедлителя и теплоносителя. В связи с этим, по расположению в активной зоне делящегося вещества и замедлителя все реакторы принято делить на гетерогенные (неоднородные) и гомогенные (однородные).

Далее мы рассмотрим конструкции только гетерогенных реакторов.

Для осуществления ядерной цепной реакции на медленных нейтронах используются ядерные реакторы, в которых природный или обогащенный изотопом ^{235}U уран помещают в замедлителе (воде, тяжелой воде, графите) в виде отдельных блоков или равномерно распределяя его по объему. При столкновении с легкими ядрами замедлителя нейтроны теряют энергию гораздо большими порциями, чем при столкновении с ядрами урана. Поэтому в присутствии замедлителя вероятность, что нейтрон деления в ходе замедления до тепловых энергий избежит радиационного захвата ядрами ^{235}U , гораздо больше. Замедлители как бы доставляют нейтроны в тепловую область в обход «опасной» области резонансных максимумов в сечении радиационного захвата нейтронов ураном-238.

Замедлитель - вещество с малой атомной массой, служащее для замедления, образующихся при делении ядер нуклидов, нейтронов с высокой энергией (0,5-10 МэВ) до тепловых энергий (менее 1 эВ). (Т.е. вещество в активной зоне ядерного реактора, служащее для уменьшения кинетической энергии быстрых нейтронов до величин энергии тепловых нейтронов, которые вызывают деление ядер урана-235, урана-233 и плутония-239.) Наиболее распространенные замедлители нейтронов - графит, обычная вода, тяжелая вода и бериллий, которые слабо поглощают тепловые нейтроны. В реакторах на быстрых нейтронах, в которых для деления используются нейтроны деления большой энергии, замедлитель отсутствует.

В «медленных» атомных реакторах происходит деление под действием тепловых нейтронов, которые при 293К подчиняются распределению Максвелла с наиболее вероятной энергией $E_{\text{вер}}=0,0253$ эВ (наиболее вероятная скорость 2200 м/с). Вторичные нейтроны со средней энергией 1 – 2 МэВ вследствие упругих столкновений с атомами замедлителя превращаются в тепловые нейтроны.

В процессе замедления и, следовательно, в процессе диффузии в замедлитель часть нейтронов выходит из активной зоны, причём, чем меньше размер активной зоны, тем больше число нейтронов теряется. Эта потеря может быть уменьшена путём окружения активной зоны отражателем, часто изготовленным из того же самого материала, что и замедлитель, с той целью, чтобы отразить обратно некоторую часть

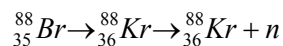
выходящих нейтронов и поддержание самоустанавливающейся цепной реакции в активной зоне. При использовании природного урана запас «свободных» нейтронов весьма мал, так что необходимо свести к абсолютному минимуму поглощение нейтронов конструкционными материалами и загрязнениями в замедлителе и топливе. Кроме того, число нейтронов, выходящих из активной зоны, должно быть мало, так что существенной чертой реактора на природном уране является его большой размер.

Критическая масса - не единственное условие управляемой цепной реакции деления. Имея критическую массу делящегося вещества, мы можем получить атомную бомбу, вместо атомной станции, если не сможем управлять цепной реакцией деления.

Процесс управления цепной реакцией сводится, в конечном счете, к изменению коэффициента размножения нейтронов $K_{эф}$.

Коэффициент размножения нейтронов $K_{эф}$ равен разности количества нейтронов образующихся в одном акте деления и количества нейтронов, потерянных или за счет поглощения, не приводящего к делению, или за счет ухода за пределы массы делящегося вещества. Параметр $K_{эф}$ соответствует количеству актов деления, которое вызывает распад одного ядра. Этот коэффициент определяет возможность осуществления цепной реакции деления и скорость выделения энергии в ходе этой реакции. $K_{эф}$ зависит как от свойств делящихся ядер, таких как количество вторичных нейтронов, сечения реакций деления и захвата, так и от внешних факторов, определяющих потери нейтронов вызванные их уходом за пределы массы делящегося вещества. Вероятность ухода нейтронов определяется геометрической формой образца и увеличивается с увеличением площади его поверхности. Вероятность захвата нейтрона пропорциональна концентрации ядер делящегося вещества и длине пути, который нейтрон проходит в образце.

Возможность создания управляемого реактора (а не только бомбы) связана с тем фактом, что не все нейтроны образуются сразу, в результате деления. Часть нейтронов (около 0.7%) образуется в результате распадов ядер осколков. Например, в результате деления один из образовавшихся осколков оказался бором, который через 16 секунд путем β^- -распада превращается в неустойчивый криптон, который в свою очередь испускает нейтрон:



Нейтроны, образовавшиеся в результате деления называются *мгновенными нейтронами*. Нейтроны образовавшиеся в результате цепочки распадов осколков называются *запаздывающими нейтронами*. Ядра, испускающие нейтроны, называются *ядра предшественники*. Среднее время жизни запаздывающих нейтронов составляет для ${}^{235}\text{U}$ около 12 сек (зависит от периода полураспада ядер предшественников). Именно наличие запаздывающих нейтронов позволило осуществить контролируемую цепную реакцию деления в реакторе и эффективно управлять ею в ходе работы реактора.

На практике удобнее пользоваться не коэффициентом размножения, а производной от него величиной – реактивностью (реактивность – мера отклонения от критичности).

Реактивность - параметр, используемый для определения состояния реактора. Это мера возможного отклонения от условий критичности. При работе реактора изменение реактивности происходит в результате изменения температуры ядерного топлива и теплоносителя, выгорания ядерного топлива и образования продуктов деления, активно поглощающих нейтроны. Изменение реактивности при эксплуатации ядерного реактора компенсируется вводом и выводом поглотителей нейтронов.

Реактивность это отклонение коэффициента размножения от единицы отнесенное к коэффициенту размножения.

$$r = \frac{K_{эф} - 1}{K_{эф}}$$

При увеличении коэффициента размножения $K_{эф}$ говорят о внесенной положительной реактивности, при уменьшении - говорят о внесенной отрицательной реактивности. Эта величина определяет темп разгона реактора при $r > 0$. Для обеспечения безопасной работы реактора увеличение реактивности в реакторе не должно превышать долю запаздывающих нейтронов. $r < b$, где b - доля запаздывающих нейтронов.

Реактор называется **критическим**, если число новых нейтронов, избежавших резонансный захват ядрами урана-238 и утечку из реактора при замедлении и диффузии, точно равно числу поглощенных. Это состояние соответствует равенству $K_{эф} = 1$. В подкритическом реакторе реактивность отрицательна, в надкритическом – положительна, а в критическом равна нулю.

Зависимость количества актов деления от времени имеет вид:

$$N = N_0 e^{\frac{(K_{эф}-1)t}{\tau}}$$

где N -полное число актов деления, произошедших за время t с начала реакции, N_0 -число ядер, претерпевших деление в первом поколении, k -коэффициент размножения нейтронов, τ - время "смены поколений", т.е. среднее время между последовательными актами деления, характерное значение которого составляет 10^{-8} сек.

Большие значения $K_{эф}$ ведут к атомному взрыву.

Выполнение условия $K_{эфф} > 1$, необходимого для пуска реактора, и дальнейшее управление работой реактора обеспечивается изменением доли нейтронов, поглощаемой ураном, путем вывода или ввода в систему управляющих стержней, содержащих **поглотители тепловых нейтронов**.

Поглощающий элемент - элемент ядерного реактора, содержащий материалы - поглотители нейтронов и предназначенный для управления реактивностью реактора.

Поглотитель нейтронов, вещество, поглощающее нейтроны в активной зоне ядерного реактора для поддержания цепной ядерной реакции на постоянном уровне, либо для ее быстрого прекращения. Для тепловых нейтронов поглотителями являются B , Cd , Sm , Eu и др., для резонансных - ^{238}U .

Возможность управления реактором характеризуется скоростью увеличения (уменьшения) мощности. Скорость должна быть такова, чтобы системы и механизмы управления успевали реагировать на это изменение. Для определения управляемости реактора введена величина периода реактора.

Если в некоторый момент времени реактивность скачком изменилась от нуля до $\epsilon \ll 1$, тогда мощность реактора возрастет по закону:

$$P(t) = P_0 e^{\frac{r}{\tau} t},$$

где τ - среднее время жизни поколения нейтронов в реакторе, P_0 – мощность реактора при времени $t=0$. Величину $T = \tau/\epsilon$ называют периодом реактора.

Период реактора это время, в течение которого мощность изменяется в e раз ($e = 2.718$)

По правилам безопасности, при нормальной работе реактора, его период не должен быть менее 15-20 секунд. Эти же правила жестко ограничивают величину единовременно вносимой реактивности.

На устойчивость работы реактора (и на его реактивность) существенное влияние оказывают продукты деления. Они, во-первых, вызывают физическое повреждение топлива, скорость которого и способ зависят от состава топлива; во-вторых, все продукты деления в большей или меньшей степени поглощают нейтроны, так что при увеличении времени работы реактора увеличивается и число нейтронов, захваченных нейтронными ядами из числа продуктов деления. Рост поглощения нейтронов, связанное с выгоранием делящегося материала, влияет на нейтронный баланс в реакторе и может привести его в подкритическое состояние, при котором цепная реакция прекратится.

Чтобы не допустить такого состояния, в активную зону реактора вводят твёрдые ТВЭЛы, содержащие больше урана, чем это необходимо для критического состояния. Для предотвращения перевода системы за счёт избыточного количества урана в активной зоне в суперкритическое состояние в неё вводят регулирующие стержни, содержащие вещества, интенсивно поглощающие нейтроны (например, бор или кадмий). По мере накопления нейтронных ядов в процессе работы реактора эти стержни понемногу вынимают, сохраняя тем самым постоянным общее количество ядер в активной зоне.

В результате деления ядер урана, после цепочек распада радионуклидов, образуется целый спектр различных ядер некоторые из них, особенно изотоп ксенона ^{135}Xe и изотоп самария ^{149}Sm сильно поглощают нейтроны. Уменьшение коэффициента размножения при накоплении в реакторе изотопов поглощающих нейтроны называется эффектом отравления реактора.

Накопление поглощающих ядер в активной зоне в процессе работы реактора отрицательно влияет на реактивность. Все осколки деления и их продукты распада подразделяют на две группы: 1. Ядра с высоким сечением поглощения нейтронов. 2. Все остальные. Поглощение нейтронов ядрами первой группы называют отравлением, а поглощение нейтронов ядрами второй группы – шлакованием реактора.

Отравление реактора - поглощение нейтронов частью ядер, у которых сечения поглощения в области энергии тепловых нейтронов велики (образующихся при делении урана и плутония) концентрация которых относительно быстро достигает равновесного значения. Отравление реактора практически полностью определяется ядрами ^{135}Xe и ^{149}Sm .

В реакторах на тепловых нейтронах некоторые продукты деления приводят к эффектам, которые необходимо учитывать при их эксплуатации; в основном это касается ксенона-135. Этот изотоп чрезвычайно активно захватывает тепловые нейтроны. ^{135}Xe образуется главным образом путем радиоактивного распада первичных осколков деления (при распаде долгоживущего иода-135). Выход ^{135}I составляет 5 - 6% числа всех разделившихся атомов. Во время работы реактора с большим нейтронным потоком количество находящегося в нем ^{135}Xe сохраняется на относительно низком уровне, т.е. интенсивность процесса поглощения пропорциональна величине нейтронного потока. При этом скорость образования ^{135}Xe за счёт распада ^{135}I равна скорости его исчезновения. С остановкой реактора этот процесс сжигания ксенона прекращается, и количество ^{135}Xe начинает расти, поскольку ^{135}I продолжает распадаться (т.е. скорость исчезновения ^{135}Xe заметно падает до величины, равной скорости его радиоактивного распада). Поэтому содержание ^{135}Xe возрастает до наивысшего значения, при котором концентрация ^{135}I начинает падать, поскольку он не образуется в результате деления. После прохождения максимума содержание ^{135}Xe уменьшается по обычному экспоненциальному закону с периодом полураспада 6,7 час. Максимальная концентрация ^{135}Xe достигается через 11 ч после остановки реактора; в этот момент поглощение ксеноном нейтронов составляет

50%. Если не предусмотрен большой запас реактивности, то реактор с такой степенью поглощения нейтронов работать не будет

В результате концентрация ^{135}Xe в ядерном топливе может значительно увеличиться даже после остановки реактора (происходит отравление реактора), вследствие чего реактор в течение некоторого времени после остановки не может быть пущен вновь. Например, реактор с запасом реактивности 0,1 и потоком $10^{14} \text{ н·см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ не может быть запущен ранее, чем через 30 час (реально – через 2 дня) после остановки.

Это явление получило название «йодной ямы». Эффект «йодной ямы» явился одной из основных причин катастрофического развития событий на Чернобыльской АЭС.

Управление цепной реакцией в реакторе обычно осуществляется путем введения в активную зону веществ поглощающих нейтроны. Ввод в активную зону стержня, содержащего поглощающий элемент, например бор, уменьшает коэффициент размножения (вводится отрицательная реактивность), за счет того, что часть нейтронов поглощаясь на ядрах бора, выбывает из цепной реакции. Извлечение стержня увеличивает коэффициент размножения нейтронов.

Для целей регулирования наиболее подходящими являются следующие химические элементы: бор, кадмий, самарий, европий, гадолиний, индий, характеризующиеся большим сечением поглощения нейтронов. У бора высокое сечение поглощения соответствует изотопу ^{10}B , изотоп ^{11}B практически не поглощает нейтроны, поэтому производят обогащение по поглощающему элементу.

Запас реактивности ядерного реактора в процессе выгорания топлива снижается, поэтому для непрерывного поддержания цепной реакции из активной зоны по мере необходимости извлекают **компенсирующие** (поглощающие нейтроны) **стержни**.

Кроме компенсирующих в реакторе обычно устанавливают стержни еще двух типов: **регулирующие**, предназначенные для управления работой реактора, и **стержни аварийной защиты**.

***Регулирование ядерного реактора** - функция системы управления и защиты ядерного реактора, обеспечивающая поддержание или изменение скорости цепной ядерной реакции.*

***Регулирующие стержни** - подвижный узел реактора, воздействующий на реактивность и используемый для регулирования ядерного реактора. Регулирующие стержни изготавливаются из материала - поглотителя нейтронов.*

Регулирование твердыми, движущимися поглощающими элементами. Для оперативного изменения реактивности в подавляющем большинстве случаев используется твердые подвижные поглотители, например стержни из карбида бора.

Выгорающие поглощающие элементы. Для компенсации избыточной реактивности после загрузки свежего топлива, часто используют выгорающие поглотители – изотопы с высоким сечением поглощения, которые после захвата нейтрона превращаются в изотопы, слабопоглощающие нейтроны. Наиболее распространен как выгорающий поглотитель изотоп ^{10}B , который добавляют в состав твэлов. Принцип работы которых состоит в том, что они, подобно топливу, после захвата нейтрона в дальнейшем перестают поглощать нейтроны (выгорают, освобождая реактивность используемую для поддержания цепной реакции). Скорость убыли ядер поглотителей из-за поглощения нейтронов, меньше или равна скорости убыли, в результате деления ядер топлива. Если мы загружаем в реактор топливо рассчитанное на работу в течение года, то очевидно, что количество ядер делящегося топлива в начале работы будет больше чем в конце, и мы должны скомпенсировать избыточную реактивность поместив в реактор поглотители. Если для этой цели использовать регулирующие стержни, то мы должны постоянно перемещать их, по мере того как количество ядер топлива уменьшается. Использование выгорающих поглотителей позволяет уменьшить использование движущихся стержней, а так же упрощает конструкцию системы управления и защиты реактора.

Жидкостное регулирование реактивности. Такое регулирование применяется, в частности, при работе реактора типа ВВЭР в теплоноситель вводится борная кислота H_3BO_3 , содержащая ядра ^{10}B поглощающие нейтроны. Изменяя концентрацию борной кислоты в тракте теплоносителя мы тем самым изменяем реактивность в АЗ. В начальный период работы реактора, когда ядер топлива много, концентрация кислоты максимальна. По мере выгорания топлива концентрация кислоты снижается.

Стержни аварийной защиты при нормальной работе реактора находятся вне активной зоны во ввведенном состоянии. При превышении допустимого значения хотя бы одного параметра (мощности, температуры, давления пара, скорости разгона; при выходе из строя твэла или при отключении электропитания от циркуляционных насосов) стержни аварийной защиты сбрасываются в активную зону, что приводит к немедленному прекращению цепной реакции. Конструкция и привод аварийных стержней обеспечивают быстрый ввод их в активную зону. Управление компенсирующими, регулирующими и аварийными стержнями автоматическое.

АЗ - аварийная защита. Функция системы управления и защиты, ядерного реактора по предотвращению развития на нем аварийной ситуации за счет аварийной остановки реактора.

БАЗ - быстродействующая аварийная защита.

Аварийная остановка реактора - быстрое прекращение цепной ядерной реакции при возникновении аварийной ситуации. Осуществляется быстрым вводом в активную зону регулирующих стержней или жидкого поглотителя нейтронов.

Безопасность реактора обеспечивается защитными системами безопасности, но базовая концепция аварийного риска базируется все же на внутренней самозащищенности реактора (в частности, в реакторе ни при каких условиях не должна развиваться неконтролируемая цепная реакция).

Защитные системы безопасности - технические системы, предназначенные для предотвращения или ограничения повреждений ядерного топлива, оболочек ТВЭЛов, оборудования и трубопроводов, содержащих радиоактивные вещества.

Внутренняя самозащищенность реактора - свойства ядерного реактора, которые обеспечивают его самоглушение и охлаждение при любых аварийных ситуациях.

Биологическая защита предохраняет личный состав, а также различные приборы, механизмы и материалы от вредного действия весьма интенсивного радиоактивного излучения реактора. Современные энергетические реакторы по уровню излучения эквивалентны десяткам тонн радия. Защита состоит из защитных герметических оболочек и делится на первичную и вторичную.

Биологическая защита - радиационный барьер, создаваемый вокруг активной зоны реактора и системы его охлаждения, для предотвращения вредного воздействия нейтронного и гамма-излучения на персонал, население и окружающую среду.

Эффективность работы конкретного реактора в режиме стандартной эксплуатации описывается так называемыми функциональными параметрами: коэффициентом использования мощности, коэффициентов готовности и т.п. При этом важнейшими характеристиками являются кампания топлива и кампания реактора.

Кампания топлива - время работы топлива в пересчете на полную мощность реактора. Время, в течение которого топливо находится в реакторе, определяется как календарный срок работы (обычно составляет несколько лет).

Кампания реактора - время работы реактора на номинальной мощности без перегрузки (перемещения) топлива. Эта величина также определяется режимом перегрузки. При одновременной перегрузке всего топлива кампания реактора совпадает с кампанией топлива, при режиме частичных перегрузок она в n раз меньше кампании топлива (n -число перегрузок через равные временные интервалы за кампанию топлива). При квазинепрерывной перегрузке понятие кампании реактора использовать нецелесообразно.

От продолжительности кампании зависит качественный и количественный состав нарабатываемых радионуклидов (как полезных, так и вредных).

Экономичность энергетического реактора (например, реактора АЭС) определяется величиной коэффициента использования установленной мощности, КИУМ.

КИУМ - коэффициент использования установленной мощности - равен отношению фактической энерговыработки реакторной установки АЭС за период эксплуатации t к энерговыработке при работе без остановок на номинальной мощности. Таким образом, КИУМ характеризует надежность реакторной установки не только в отношении полных, но и частичных отказов, которые не приводят к ее остановке, а требуют снижения мощности.

КИУМ на АЭС некоторых стран в настоящее время достаточно высок (более 90%). КИУ российских станций существенно ниже (70%), но имеет тенденцию к увеличению.

В настоящее время в мире существует четыре типа энергетических ядерных реакторов, работающих на тепловых нейтронах. Это реактор ВВЭР (Водо-Водяной Энергетический Реактор), РБМК (Реактор Большой Мощности Канальный), реактор на тяжелой воде (канадский реактор КАНДУ), реактор с шаровой засыпкой и реактор с газовым контуром. У каждого типа реактора есть особенности конструкции, отличающие его от других типов.

Энергетические ядерные реакторы – реакторы, являющиеся источниками тепловой энергии на атомных электростанциях.

Ядерные реакторы, использующие в качестве теплоносителя воду, делятся на два типа – двухконтурные (например, реактор ВВЭР) и одноконтурные (РБМК). Если контуры теплоносителя и рабочего тела совмещены, то АЭС называется одноконтурной, если же они разделены, то двухконтурной. В этом случае контур теплоносителя называют первым, а контур рабочего тела - вторым.

По конструктивному исполнению реакторы подразделяются на корпусные и канальные. В корпусных реакторах давление теплоносителя несет корпус. Внутри корпуса реактора течет общий поток теплоносителя. В канальных реакторах теплоноситель подводится к каждому каналу с топливной сборкой отдельно. Корпус реактора не нагружен давлением теплоносителя, это давление несет каждый отдельный канал. В таких реакторах топливо и теплоноситель находятся не только в поле высоких температур, но и в поле высоких давлений, что накладывает дополнительные требования на используемые конструкционные материалы.

Канальный реактор - ядерный реактор, в активной зоне которого топливо и циркулирующий теплоноситель содержатся в отдельных герметичных технологических каналах, способных выдержать высокое давление теплоносителя.

Корпусной реактор - ядерный реактор, активная зона которого находится в корпусе, способном выдержать давление теплоносителя и тепловые нагрузки. Высокое давление теплоносителя в легководных реакторах, которые по конструктивному исполнению являются корпусными, требует наличия прочного толстостенного стального корпуса.

A black and white photograph of a large, multi-story building with a complex, grid-like facade, possibly a modern architectural structure or a large industrial building. The building features a prominent staircase on the right side and a series of vertical supports on the left.

2.1 Уран-графитовые реакторы

May 17, 1955

E. FERMI ET AL

NEUTRONIC REACTOR

Filed Dec. 19, 1944

27 Sheets-Sheet 25

FIG. 3B.

Inventors
Enrico Fermi
Leo Sylard

By Robert A. Zimmerman
Attorneys

В СССР уран графитовый реактор был построен в 1946 под руководством И.В. Курчатова. Реактор Ф-1 (физически первый) имел (и имеет, поскольку работает до сих пор!) сферическую форму и был составлен из крупных графитовых призм с блочными уран-графитовыми вставками. На его строительство потребовалось 50 т сверхчистого природного металлического урана и 500 т сверхчистого графита. Активная зона реактора была окружена слоем нейтронной изоляции из графита. Сначала из графитовых блоков собирали модели таких сфер в порядке увеличения их диаметра. Таких моделей было сложено и разобрано четыре, пятая стала реактором (**Рис. 3**). Сам реактор располагался в бетонированном котловане, на дно которого были уложены восемь слоев графитовых брусков. Над ними здами, в которые были вставлены блоки из урана.

A black and white photograph of a large, dome-shaped structure constructed from stacked bricks or blocks. The structure is composed of many layers, creating a textured, stepped appearance. At the base of the dome, there is a small, rectangular opening. In front of this opening, a small, dark, tripod-like stand is visible. To the left of the stand, a white cable or hose runs vertically down to the ground. The entire structure is set against a plain, light-colored background.

Реактор работает до сих пор.

Реактор Ф-1 послужил прообразом многочисленных промышленных ядерных реакторов. Кроме того, на нём удалось наработать плутоний, в количествах достаточных для надёжного определения его ядерно-физических характеристик.

После реактора Ф1 был создан первый в СССР промышленный уран-графитовый реактор А, затем – военные реакторы АДЕ, на которых нарабатывался плутоний для первых атомных бомб (а на аналогичном реакторе АИ – тритий для термоядерного оружия).

Замечание. Уран-графитовый реактор «А» («Аннушка», см. лекцию 24) вполне аналогичен первому в мире американскому реактору «В». Основное отличие: если в реакторе В была горизонтальная установка топливных и управляющих стержней, то в советском реакторе А – вертикальная. Горизонтальное расположение компонентов предлагал и И.В.Курчатов, но победила точка зрения Н.А.Доллежаля: ядерное излучение деформирует графит (замедлитель нейтронов), что угрожает надёжной эксплуатации реактора. В принципе, эта точка зрения правильна, в Америке вскоре были остановлены все «горизонтальные» реакторы, а все советские реакторы с самого начала были вертикальной компоновки. Хотя справедливости ради надо отметить, что лучшие в мире канадские реакторы «Канду» являются «горизонтальными».

Военные реакторы послужили прототипами для создания энергетических уран-графитовых реакторов типа РБМК. Разработка ядерного реактора типа РБМК-1000 явилась значительным шагом в развитии атомной энергетики СССР, поскольку такие реакторы позволяют создать крупные АЭС большой мощности. В последствии на реакторах РБМК-1500, установленных на Игналинской АЭС, мощность одного блока была доведена до 1500 МВт.

Реактор с кипящей водой - легководный реактор, в котором вода (теплоноситель) доводится до кипения в активной зоне, а образующийся пар направляется непосредственно на турбину (так называемая, одноконтурная схема). В западных странах этот тип реактора обозначают BWR.

Водографитовый реактор РБМК, широко используемый в России в составе атомных электростанций относится к канальному типу реакторов.

РБМК - реактор большой мощности канальный. Тепловой одноконтурный энергетический реактор с кипением теплоносителя в каналах и прямой подачей насыщенного пара в турбины. В роли теплоносителя выступает "легкая" вода, а замедлителем является графит.

Энергоблоки с РБМК электрической мощностью 1000 МВт (РБМК-1000) составили основу таких атомных электростанций, как Ленинградской, Курской, Чернобыльской, Смоленской АЭС. Они зарекомендовали себя как надежные и безопасные установки с высокими технико-экономическими показателями.

Реактор работает на тепловых нейтронах, в качестве теплоносителя используется обычная вода. Замедлитель нейтронов – графит. В одноконтурном канальном энергетическом уран-графитовом реакторе вода при прохождении через активную зону нагревается до температуры кипения. В верхней части активной зоны образуется пар (именно кипение воды в активной зоне реактора принципиально отличает РБМК от ВВЭР).

Пароводная смесь поступает в сепаратор, где делится на воду, возвращающуюся на вход реактора, и пар, идущий непосредственно на турбину. Конденсат пара из конденсатора турбины направляют через подогреватели низкого давления в деаэратор, а затем в реактор. Неконденсирующиеся газы из конденсатора турбины выбрасывают в систему спец. вентиляции или на очистку. Электричество, вырабатываемое турбиной, тратится также на работу циркуляционных насосов.

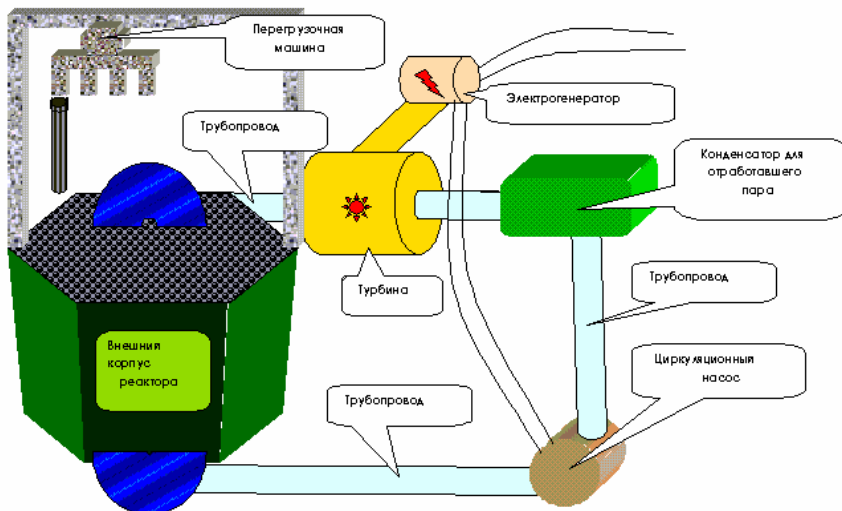
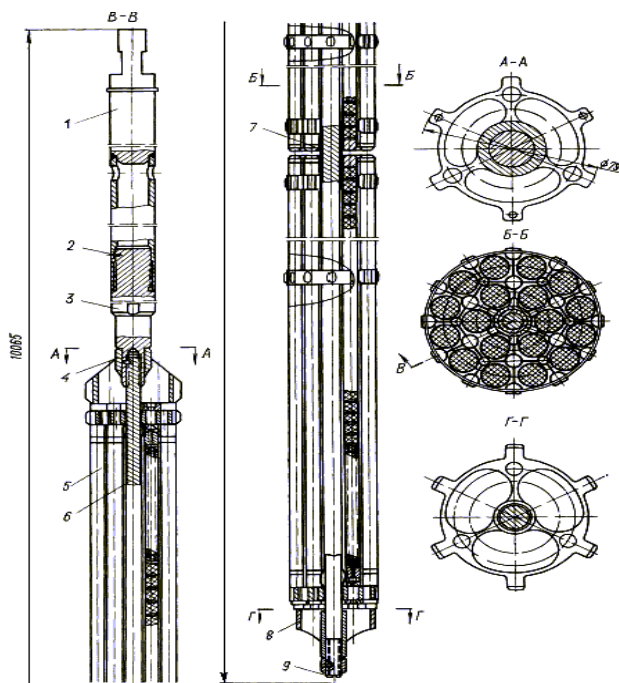


Рис. 4. Схема АЭС с одноконтурным канальным реактором типа РБМК.



Канальные кипящие реакторы типа РБМК состоят из цилиндрической графитовой кладки замедлителя, размещаемой в бетонной шахте, через которую проходят специальные каналы для органов регулирования и технологические каналы с урановым топливом, охлаждаемым водой. Проходя через технологические каналы, вода сначала подогревается, а затем частично испаряется. Пароводяная смесь по индивидуальным трубопроводам направляется в барабан - сепаратор, где пар осушается, а затем транспортируется в турбину. Конденсат пара смешивается с теплоносителем из барабан - сепаратора и циркуляционным насосом возвращается в реактор.

Рис. 5. Тепловыделяющая кассета РБМК-1000. 1 — подвеска, 2 — штифт, 3 — переходник, 4 — хвостовик, 5 — ТВЭЛ, 6 — несущий стержень, 7 — втулка, 8 — наконечник, 9 — гайки.

Ядерным топливом служит диоксид урана (UO_2), обогащенный ураном-235 до 2%, в виде таблеток запрессованных в ТВЭЛы - трубки из сплава на основе циркония. 18 таких ТВЭЛов смонтированы в одну общую

тепловыделяющую сборку (ТВС). ТВС в РБМК состоит из двух частей верхней и нижней. Помимо ТВЭЛов, ТВС содержит крепежные детали из сплава циркония и несущий стержень из оксида ниобия.

Две последовательно соединенных тепловыделяющих сборки образуют тепловыделяющую кассету (**Рис.8**). Стенки кассеты плотно фиксированы к графитовой кладке. Кассета помещается в вертикально расположенную трубу (технологический канал), по ней прокачивается охлаждающая вода, которая превращается в пар непосредственно в ядерном реакторе.

В остальных каналах расположены стержни системы управления защитой, которые состоят из поглотителя - бороциркониевого сплава. Стержни СУЗ предназначены для регулирования радиального поля энерговыделения, автоматического регулирования мощности, быстрой остановки реактора и регулирования поля энерговыделения. По своему назначению стержни делятся на стержни аварийной защиты, стержни автоматического регулирования, стержни локального автоматического регулирования, стержни ручного регулирования, и укороченные стержни поглотителя. Контроль за энергораспределением по высоте и радиусу активной зоны производится с помощью термометров. Некоторые каналы полностью изолированы от теплоносителя, и в них расположены датчики радиации.

Реактор размещен в бетонной шахте. Сверху и снизу расположены специальные плиты, обеспечивающими биологическую защиту (во время работы реактора. Реактор окружен боковой защитой в виде кольцевого бака с водой, который установлен на опорных конструкциях, крепящихся к бетонному основанию шахты реактора. Нижняя и верхняя плиты соединены между собой герметичным кожухом из листового проката.

Схема реактора РБМК-1000 представлена на **Рис.6** и, в более наглядном виде, на **Рис.7**. Система теплосъема реактора одноконтурная - вырабатываемый пар под давлением 65 атм и при температуре $280^{\circ}C$ подается на турбины. Топливная загрузка примерно 200 т урана. Тепловая мощность реактора - 3200 МВт, электрическая - 1000 МВт.

Внутренняя полость реактора заполнена прокачиваемой через кладку азотно-гелиевой смесью с небольшим избыточным давлением, благодаря чему обеспечивается нейтральная атмосфера для находящегося при высокой температуре графита, что предотвращает его выгорание. Газовая среда реактора служит также для вентиляции внутриреакторного пространства и для контроля целостности каналов. Добавка гелия увеличивает теплопроводность газовой смеси и улучшает условия теплоотвода от графитовой кладки к теплоносителю внутри каналов.

Тепловыделяющая сборка (ТВС) и технологический канал - отдельные узлы - индивидуальные тракты подвода и отвода теплоносителя. Загружаемые в каналы ТВС крепятся и уплотняются в верхней части стояка канала. Поэтому при перегрузке топлива не требуется размыкания тракта теплоносителя, что позволяет осуществлять ее без остановок реактора.

Характерная особенность канальных реакторов - возможность регулирования и контроля расхода теплоносителя по каждому каналу. Это позволяет получать на выходе всех каналов примерно одинаковые теплотехнические параметры и иметь минимально необходимый расход теплоносителя через реактор.

Требуемый для каждого канала расход определяется его мощностью, которая в свою очередь зависит от места нахождения канала в реакторе и от выгорания топлива. В связи с этим мощность, а, следовательно, и

необходимый расход теплоносителя в течение кампании постепенно (при перегрузке топлива скачкообразно) изменяются.

Преимущество одноконтурного реактора – отсутствие теплообменника между первым и вторым контуром, сильно затрудняющего работу реактора ВВВЭР. Однако у РБМК все оборудование функционирует с радиоактивным теплоносителем, что усложняет его эксплуатацию. Все газообразные (летучие) радиоактивные вещества, содержащиеся в паре вместе с другими неконденсирующимися газами, объем которых довольно велик, отсасываются из конденсатора турбины эжектором и направляются на очистку.

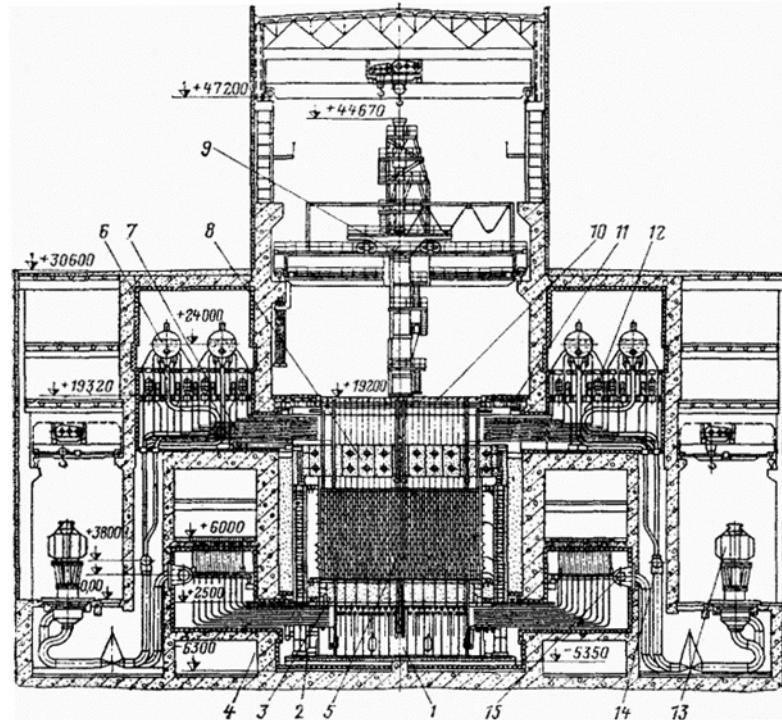


Рис. 6. Схема реактора РБМК-1000: 1 - опорная металлоконструкция; 2 - индивидуальные водяные трубопроводы; 3 - нижняя металлоконструкция; 4 - боковая биологическая защита; 5 - графитовая кладка; 6 - барабан-сепаратор; 7 - индивидуальные пароводяные трубопроводы; 8 - верхняя металлоконструкция; 9 - разгрузочно-загрузочная машина; 10 - верхнее центральное перекрытие; 11 - верхнее боковое перекрытие; 12 - система контроля герметичности оболочек твэлов; 13 - главный циркуляционный насос; 14 - всасывающий коллектор; 15 - напорный коллектор

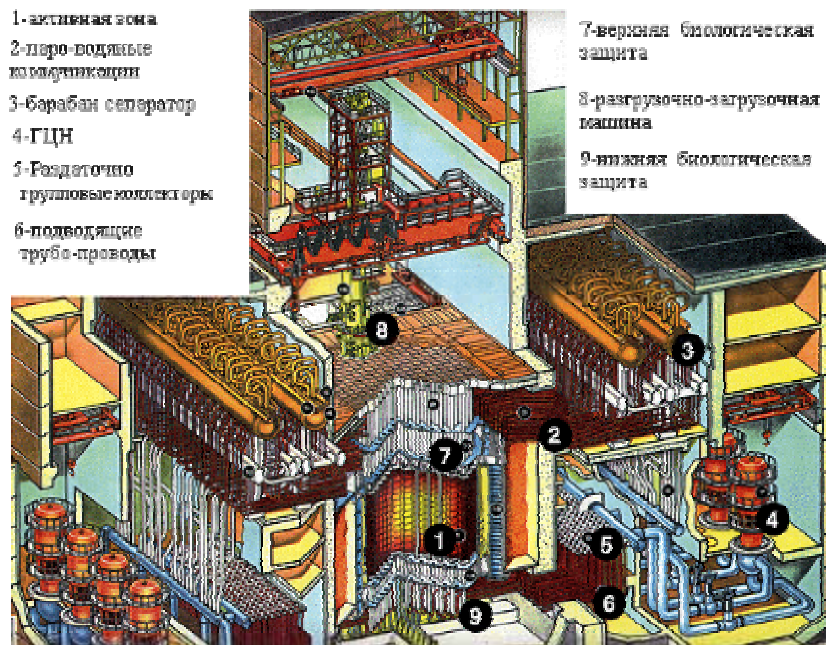


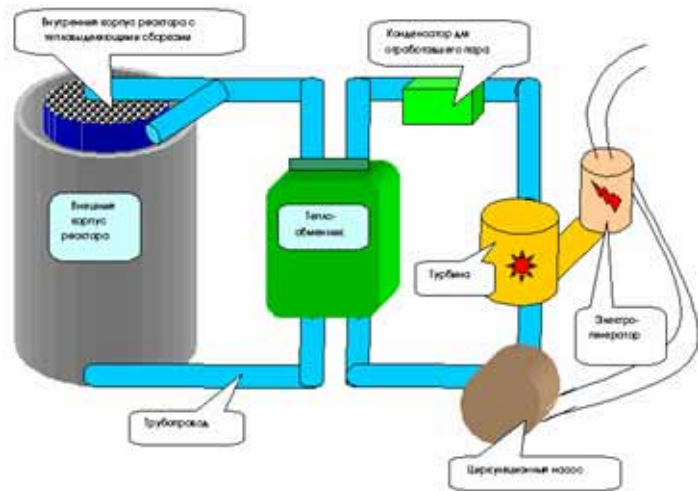
Рис. 7. Разрез реактора РБМК-100

Поскольку реактор является мощным источником ионизирующего излучения, представляющего опасность, как для персонала, так и для оборудования он снабжен защитой, которая снижает поток излучения до приемлемого уровня и делает возможной нормальную эксплуатацию всей установки в целом.

2.2 Водо-водяной реактор

Реакторы водо-водяного типа с обычной («легкой») водой под давлением нашли широкое развитие в России. Весьма привлекательны дешевизна используемого в них теплоносителя-замедлителя и относительная безопасность в эксплуатации, несмотря на необходимость использования в этих реакторах обогащенного урана. Реактор ВВЭР-1000 представляет собой второе поколение легководных реакторов большой мощности. Электрическая мощность энергоблоков составляет 1000 МВт. Ядерные реакторы этого типа установлены на Кольской, Калининской, Балаклавской АЭС (Россия), Запорожской, Ровенской, Хмельницкой, Южно-Украинской АЭС (Украина), также на АЭС Болгарии, Чехии, Финляндии.

Реактор с водой под давлением - легководный реактор, в котором вода находится под давлением, достаточным для предотвращения ее закипания и в то же время обеспечивающим высокую температуру теплоносителя (более 300°C). Тепловая энергия, вырабатываемая в активной зоне реактора, передается от твэлов теплоносителю (воде) первого контура. Теплоноситель поступает в теплообменники (парогенераторы), где отдает энергию во второй контур. Образующийся во втором контуре пар приводит в действие турбогенератор. В западных странах этот тип реактора обозначают PWR. Эксплуатирующиеся в России водо-водяные энергетические реакторы (ВВЭР) относятся к типу реакторов с водой под давлением.



ВВЭР - водо-водяной энергетический реактор.

Корпусной энергетический реактор, теплоносителем и замедлителем, в котором служит некипящая вода под давлением.

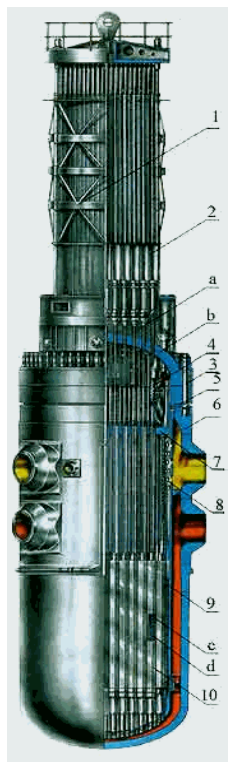
Рис. 8. Блок-схема реактора ВВЭР

В энергетических реакторах корпусного типа ВВЭР (водо-водяной энергетический реактор) в качестве замедлителя нейтронов и теплоносителя используется обычная вода (гетерогенный реактор). Активная зона помещается в один общий корпус, через который прокачивается вода. Используется двухконтурная схема теплоотвода (Рис.8). В первом контуре циркулирует вода под давлением 160 атм при температуре на выходе из реактора 325°C . В парогенераторах тепло передается воде второго контура, которая превращается в пар, подаваемый под давлением 60 атм на турбины. Первый контур, реакторный, полностью изолирован от второго, что уменьшает радиоактивные выбросы в атмосферу. Циркуляционные насосы прокачивают воду через реактор и теплообменник (питание циркуляционных насосов происходит от турбины). Вода реакторного контура находится под повышенным давлением, так что несмотря на ее высокую температуру (293°C - на выходе, 267°C - на входе в реактор) ее закипания не происходит. Вода второго контура находится под обычным давлением, так что в теплообменнике она превращается в пар.

В теплообменнике-парогенераторе теплоноситель, циркулирующий по первому контуру, отдает тепло воде второго контура. Пар, генерируемый в парогенераторе, по главным паропроводам второго контура поступает на турбины и, отдав часть своей энергии на вращение турбины, после чего поступает в конденсатор. Конденсатор, охлаждаемый водой циркуляционного контура (так сказать, третий контур), обеспечивает сбор и конденсацию отработавшего пара.

Рис. 9. Разрез реактора ВВЭР-1000.

1 — верхний блок; 2 — привод СУЗ; 3 — шпилька; 4 — труба для загрузки; 5 — уплотнение; 6 — корпус реактора; 7 — блок защитных труб; 8 — шахта; 9 — выгородка; 10 — топливные сборки. а — теплоизоляция реактора; б — крышка реактора; с — регулирующие стержни; d — топливные стержни.



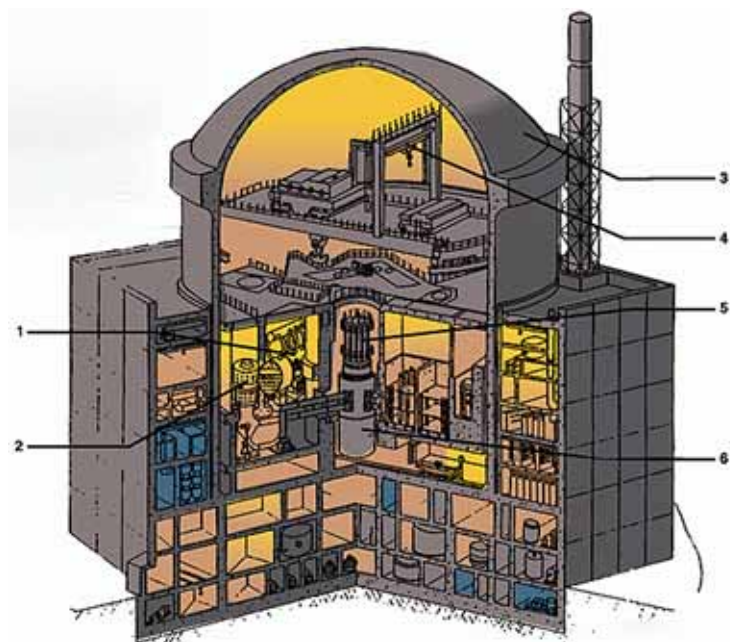
Конденсат, пройдя систему подогревателей, подается снова в теплообменник. В корпусном кипящем реакторе активная зона размещена в высокопрочном, толстостенном стальном баке (Рис. 9 и 10). Реактор состоит из корпуса с крышкой и уплотняющими элементами; корзины, в которой размещаются тепловыделяющие сборки (ТВС) с тепловыделяющими элементами (твэлами); теплового экрана; органов системы управления; тепловой и биологической защиты.

Корпус реактора является одним из ответственных конструктивных элементов и

должен обеспечить абсолютную надежность и полную герметичность как в обычных условиях работы, так и при возможных аварийных ситуациях. Корпус полностью заполнен водой под высоким давлением (12,5 МПа и более).

Уплотнение крышки в корпусе производится с помощью прокладки из никеля или меди, которая укрепляется гайками или шпильками, ввернутыми в корпус. В корпусе реактора установлены тепловые экраны, окружающие активную зону. Их изготавливают из нержавеющей стали в виде коаксиальных цилиндров, которые образуют кольцевые зазоры. Проходящий в зазорах теплоноситель охлаждает корпус реактора и отражает нейтроны. Вода подается в реактор снизу под давлением. Сверху реактор закрыт стальной крышкой, герметизирующей его корпус и являющейся биозащитой. Для предотвращения перегрева топлива в случае обезвоживания активной зоны смонтирована система, позволяющая быстро залить активную зону водным раствором борной кислоты. При этом не только охлаждаемая сама активная зона, но и прекращается цепная реакция деления.

Твэлы реактора собирают в тепловыделяющие сборки, ТВС (Рис.11), для удобства их перегрузки и транспортировки. ТВС шестигранной формы расположены в середине активной зоны. Все ТВС в активной



— кран, 5 — верхний блок реактора, 6 — корпус реактора.

зоне монтируются в корзине. Корзина удерживает ТВС в определенном положении и распределяет поток теплоносителя через них. Некоторые ТВС дополнены сверху поглотителем из бороциркониевого сплава и нитрида бора и способны находиться в активной зоне или бороциркониевой частью, или урановой - таким образом осуществляется регулирование цепной реакции. Между ТВС или твэлами активной зоны размещают устройства, поглощающие нейтроны, - это стержни системы регулирования (в 61 ТВС установлены органы регулирования реактора, каждый из 18 поглощающих элементов).

Рис. 10. Разрез герметичной оболочки реакторного отделения.

1 — горизонтальный парогенератор, 2 — главный циркуляционный насос, 3 — железобетонная оболочка, 4

В реакторе типа ВВЭР передача тепла через поверхность нагрева идет из-за перепада температур между теплоносителем и кипящей водой в парогенераторе. При использовании воды в качестве теплоносителя это требует поддержания в первом контуре более высокого давления, чем давление пара, подаваемого на турбину.

Рис.11. ТВЭС реактора ВВЭР

Поэтому все оборудование первого контура работает под более высоким давлением. Этот недостаток отсутствует у одноконтурного РБМК. Зато у ВВЭРа второй контур работает на нерадиоактивном паре, что облегчает эксплуатацию турбины. Выделение во внешнюю среду радиоактивных веществ у такой станции возможно лишь в первом контуре.

Сравнение рассмотренных выше энергетически реакторов показывает, что реактор РБМК требует меньшего обогащения топлива, обладает лучшими возможностями по наработке делящегося материала (плутония), имеет непрерывный эксплуатационный цикл, но более потенциально опасен в эксплуатации (положительная реактивность). Степень этой опасности зависит от качества систем аварийной защиты и квалификации эксплуатационного персонала. Кроме того, вследствие отсутствия второго контура у РБМК больше радиационные выбросы в атмосферу в течение эксплуатации.



3. РЕАКТОРЫ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

Преимуществом реактора на быстрых нейтронах является возможность вовлечения в энергетику делящегося урана-238 – основного изотопа в природном уране. Кроме того, высокотоочный реактор на быстрых нейтронах позволяет нарабатывать плутоний-239 – ценное топливо для тех же ядерных реакторах.

Идею быстрого реактора (БР) впервые высказал Э.Ферми ещё в 1942 г. Первые два реактора на быстрых нейтронах появились в США: сначала был собран стенд «Клементина» (работал с 1946-го по 1952 г. в Лос-Аламосе), а в 1951 году — EBR-1 (experimental breeder reactor), который показал, что можно и вырабатывать электроэнергию, и воспроизводить топливо в одном устройстве, т.е. быстрый реактор может быть и энергетическим и бридером.

Независимо от Ферми идею расширенного воспроизводства ядерного топлива в БР в 40-х годах выдвинул и обосновал А. Лейпунский, воплотивший ее впоследствии в серии экспериментальных устройств. Первый советский экспериментальный стенд нулевой мощности БР-1 был пущен в Обнинском ФЭИ в 1956 г. и проработал два года, подтвердив возможность расширенного воспроизводства плутония. На реакторе БР-5 (после модернизации 1973 г. - БР-10), работающем с 1959 г., были получены данные, необходимые для разработки энергетических быстрых реакторов с натриевым охлаждением.

В конце 50-х к лидерам атомной гонки присоединилась Англия с установкой DFR в Даунри. Первый энергетический быстрый реактор «Энрико Ферми», построенный на озере Эри около Детройта, дал ток в 1965 г., правда, уже в 1966 году на нем произошла авария. После ее ликвидации станцию вновь запустили, но её конструкция оказалась неудачной. Поэтому в 1974 г. на ее месте установили обычный тепловой реактор.

В СССР со временем также были построены сравнительно мощный экспериментальный реактор БОР-60 (г. Димитровград, 1969) и энергетические реакторы БН-350, БН-600, БН-800 (быстрые натриевые).

Реактор БН-350 (г. Актау, Каспийское море, 1972) - первый энергетический быстрый реактор, важный энергоисточник Восточного Казахстана (и опреснитель морской воды), дал большой опыт промышленного масштаба и явился экспериментальной базой для крупномасштабного освоения технологии натрия, физических исследований и испытаний топливных сборок, других элементов активной зоны, оборудования. Ныне демонтирован.

Реактор БН-600 (п. Заречный, 1980) - энергетический реактор, работающий в энергосистеме Среднего Урала в качестве III блока Белоярской АЭС. Реактор имеет прогрессивную, с точки зрения безопасности, интегральную компоновку, высокую надежность, хорошие энергетические параметры, практически не влияет на окружающую среду.

Массового ввода быстрых реакторов в энергетику и в наработку оружейного плутония не произошло. В 70-х годах при президенте Картере американцы отказались от строительства бридеров, обосновав это тем, что из-за возможности выработки высококачественного плутония их эксплуатация могла привести к нарушению закона о нераспространении ядерного оружия. В условиях энергетического кризиса американцы предпочли проверенные установки на тепловых нейтронах дорогостоящим недоработанным «быстрым» и «опасным» технологиям. В отличие от США ряд европейских стран продолжил исследования в области быстрых реакторов. Успех этих проектов сделал бы их рынки ядерного топлива, где не так много или вовсе нет разведанных запасов урана, достаточно независимыми от внешних поставщиков атомного сырья. Успешный опыт эксплуатации французской станции «Феникс», при строительстве которой использовались многие идеи, ранее воплощенные в советском промышленном реакторе БН-350, подвигнул Францию, Германию, Бельгию, Италию и Швейцарию на создание совместной АЭС «Суперфеникс» (SFX), которая была пущена в 1986 г.

Реакторы на быстрых нейтронах дают возможность расширенного воспроизводства ядерного горючего. Это значит, что, например, на 100 разделившихся ядер горючего в реакторах на быстрых нейтронах образуется примерно 120–140 новых ядер, способных к делению.

Внедрение реакторов на быстрых нейтронах (быстрых реакторов-размножителей или реакторов-бридеров) в энергетику могло бы шестидесятикратно (и более) увеличить эффективность использования урана. Каждый такой реактор, загруженный первоначально естественным ураном, очень быстро достигает стадии, когда каждая тонна руды выдает в 60 раз больше энергии, чем в обычном реакторе. Этот тип реакторов может работать на плутониевом топливе, произведенном в обычных реакторах, и эксплуатироваться в замкнутом цикле с собственным заводом по переработке отработанного топлива. При развитии энергетики реакторов на быстрых нейтронах может быть решена задача самообеспечения ядерной энергетики топливом.

Быстрые реакторы открывают возможность использования не делящихся в реакторах на тепловых нейтронах изотопов тяжелых элементов. В топливный цикл могут быть вовлечены запасы ^{238}U и ^{232}Th , которых в природе значительно больше, чем ^{235}U – основного горючего для реакторов на тепловых нейтронах. В том числе может быть использован и так называемый «отвалый уран», оставшийся после обогащения ядерного горючего ^{235}U .

Теплоносителями в реакторе на быстрых нейтронах выступают расплавы металлов или солей. Наибольшее распространение получило использование натрия. Отметим, что с точки зрения эффективности воспроизводства, натрий – не лучший выбор теплоносителя для быстрого реактора-наработчика. Хуже натрия может быть только вода. Лёгкий химический элемент Na (атомный вес всего лишь 23) превращается в активной зоне в замедлитель. Спектр нейтронов из-за этого существенно смягчается – растёт доля нейтронов с меньшими энергиями – и показатели воспроизводства ядерного топлива падают. Однако у натрия есть немаловажные теплофизические и прочие преимущества над тяжёлыми теплоносителями типа свинца и свинца-висмута, и поэтому конструкторам пришлось пойти на компромисс.

Одним из следствий применения натрия в БН стало то, что процессы получения энергии деления и производства плутония в этих реакторах пространственно разделены. Новые делящиеся изотопы образуются в боковой и торцевых зонах воспроизводства, или бланкетах, окутывающих активную зону наподобие одеяла – откуда и пошло их английское название *blanket*.

К достоинствам быстрых реакторов можно отнести большую степень выгорания топлива (т.е. большой срок кампании), а к недостаткам – дороговизну, из-за невозможности использования простейшего теплоносителя – воды, конструкционной сложности, высоких капитальных затрат и высокой стоимости высокообогащенного топлива.

БН - ядерный реактор, на быстрых нейтронах. Корпусной реактор-размножитель. Теплоносителем первого и второго контуров обычно является натрий. Теплоноситель третьего контура - вода и пар. В быстрых реакторах замедлитель отсутствует

В России функционируют быстрые реакторы с натриевым теплоносителем БР-10, БОР-60, БН-350, БН-600 (в составе Белоярской АЭС) и БН-800 (строится).

БН-600 - реактор на быстрых нейтронах с электрической мощностью 600 МВт. Корпусной реактор - размножитель с интегральной компоновкой оборудования. Тепловая схема блока трехконтурная (**Рис. 12**): в первом и втором контурах теплоносителем является натрий, в третьем - вода и пар.

Отвод тепла от активной зоны осуществляется тремя независимыми петлями циркуляции, каждая из которых состоит из главного циркуляционного насоса 1 контура, двух промежуточных теплообменников, главного циркуляционного насоса 2 контура с буферной емкостью на входе и с баком аварийного сброса давления, парогенератора, конденсационной турбины со стандартной тепловой схемой и генератора. Использование натриевого теплоносителя обусловило применение ряда таких специальных систем, как: электрообогрев оборудования и трубопроводов, электромагнитных насосов, фильтр-ловушек очистки натрия, диагностики протечек воды в натрий, локализации продуктов взаимодействия натрия с водой при межконтурных неплотностях парогенератора, пожаротушения натрия, отмывки оборудования и ТВС от натрия, очистки инертного защитного газа аргона.

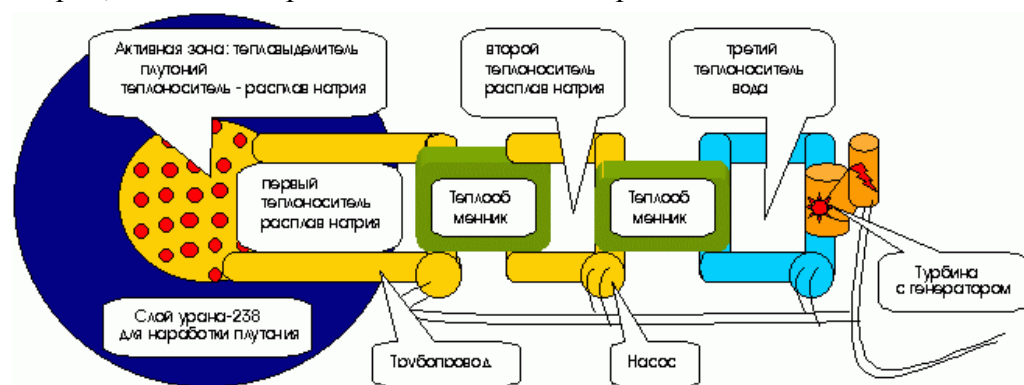


Рис. 12. Блок-схема энергетического реактора на быстрых нейтронах

Ядерный реактор БН-600 выполнен с «интегральной» компоновкой оборудования, при которой активная зона и оборудование первого контура

(главные циркуляционные насосы и промежуточные теплообменники) размещены в корпусе реактора (**Рис. 13**). Корпус реактора представляет собой бак цилиндрической формы с эллиптическим днищем и конической верхней крышкой, выполненной с одиннадцатью горловинами - для поворотной пробки, насосов первого контура, промежуточных теплообменников, элеваторов системы перегрузки тепловыделяющих сборок. Цилиндрическая часть корпуса соединена с днищем путем сварки через переходное опорное кольцо, на котором установлен опорный пояс, являющийся основой несущей конструкции внутри корпуса реактора; он образует системой радиальных ребер три сливные камеры для натрия, выходящего из теплообменников.

Твэлы заполнены по длине активной зоны втулками из обогащенного оксида урана (или смеси оксидов урана и плутония), а выше и ниже активной зоны расположены торцевые экраны из брикетов окиси "отвального" урана. Твэлы зоны воспроизводства заполнены брикетами из "отвального" урана. Газовые полости над уровнем натрия в реакторе заполнены аргоном.

Активная зона БН окружена в радиальном и осевом направлениях зонами воспроизводства (бланкетом), заполненными воспроизводящим материалом — обедненным ураном, содержащим 99,7 - 99,8 % ^{238}U (**Рис. 14**).

Главная же особенность использования уран-плутониевого топлива в БН состоит в том, что в его активной зоне процесс деления ядер быстрыми нейтронами сопровождается большим выходом (на 20 - 27 %) вторичных нейтронов, чем в реакторах на тепловых нейтронах. Это создает основную предпосылку для получения высокого значения коэффициента воспроизводства и обеспечивает расширенное воспроизводство ядерного топлива в реакторах-размножителях.

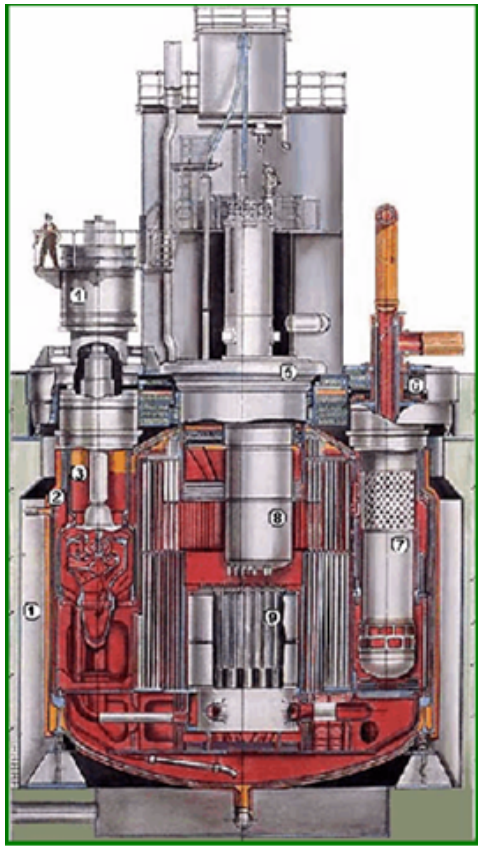
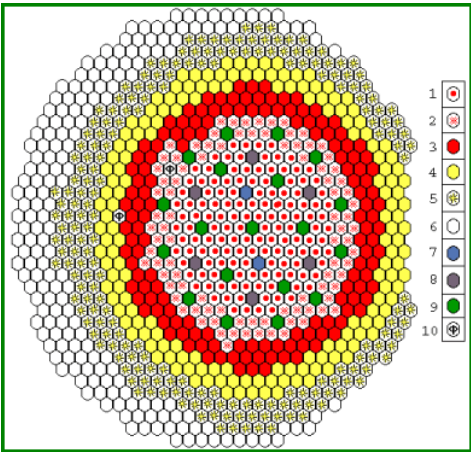


Рис. 13. Конструкция реактора БН-600
1-Шахта; 2-Корпус; 3-Главный циркуляционный насос 1 контура; 4-Электродвигатель насоса; 5-Большая поворотная пробка; 6-Радиационная защита; 7-Теплообменник "натрий-натрий"; 8-Центральная поворотная колонна с механизмами СУЗ; 9-Активная зона.

Рис. 14. Картограмма загрузки реактора БН-600 1-ТВС активной зоны с малым обогащением топлива ураном 235; 2-ТВС активной зоны со средним обогащением; 3-ТВС активной зоны с большим обогащением; 4-ТВС внутренней зоны воспроизводства; 5-ТВС внешней зоны воспроизводства; 6-Хранилище отработавших сборок; 7-Стержни автоматического регулирования; 8-Стержни аварийной защиты; 9-Компенсирующие стержни; 10-Фотонейтронный источник.



На основе уже освоенных реакторов с натриевым теплоносителем при соблюдении условий безопасности возможно создание подкритических гибридных систем, включающих подкритический ядерный реактор и протонный ускоритель. Такие системы повышают эффективность выжигания младших актинидов до 40%. Расчеты показывают, что в реакторе тепловой мощностью 400 МВт выжигание минорных актинидов

может составить до 125 кг (Np или Am) в год.

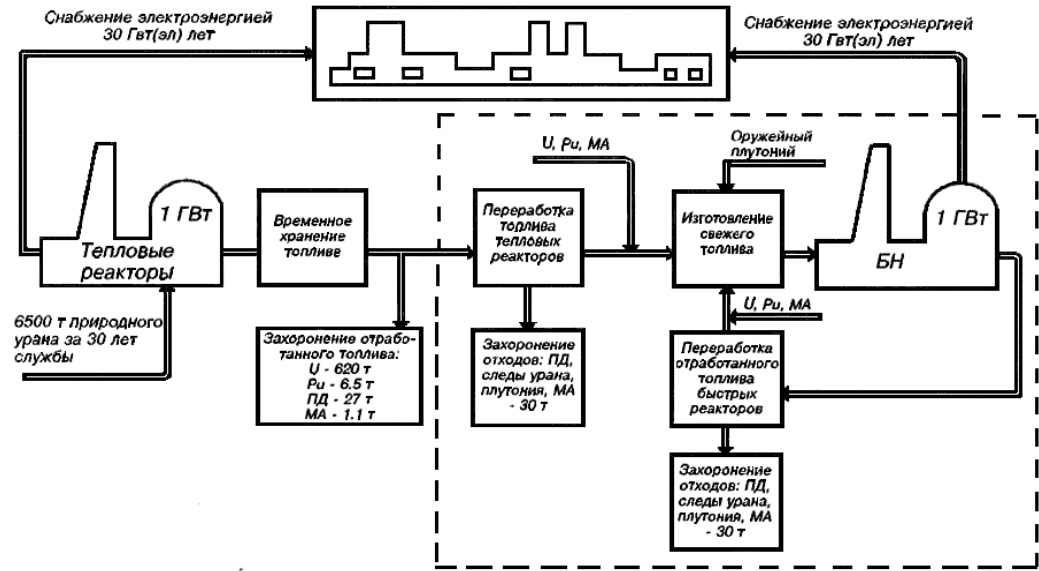


Рис. 15. Замкнутый топливный цикл с быстрым реактором типа БН

Плутоний, нарабатываемый в реакторах на тепловых нейтронах, является основой ядерного топлива (смесь плутония и природного урана) для реакторов на быстрых нейтронах. Важно, что АЭС с быстрыми реакторами являются также выжигателями младших актинидов (нептуния,

амерიცия, кюри́я) и продуктов деления ядерного топлива (цезия, технеция, йода). Младшие актиниды и продукты деления могут выжигаться при подмешивании их к основному топливу или заключении в инертную матрицу в специальных сборках.

БН-600		БН-800		БН-1800	
600/1470 МВт (эл./тепл.)		800/2100 МВт (эл./тепл.)		1800/4000 МВт (эл./тепл.)	
Топливо (гибридная активная зона) $(UO_2) + (UO_2 + PuO_2)$		I. Топливо $UO_2 + PuO_2$		Топливо $UN-PuN$	
Количество ТВС с МОХ-топливом, шт 91 (из 400)		Утилизация плутония за год (при КИУМ=0.8), кг 1700		Внешний топливный цикл без отделения плутония от урана	
Утилизация плутония за год (при КИУМ=0.77), кг 270		Утилизация малых актинидов за год (при КИУМ=0.8), кг 90		Загрузка плутония, кг 10500	
		II. Топливо $(U + Pu)N$		Среднее обогащение, % 14,4	
		Внешний топливный цикл без отделения плутония от урана.		Выгорание выгружаемого топлива (макс/ср. % Т.а.) 15/12,4	
				Кампания топлива, лет 6	

Рис. 16. Развитие быстрых атомных реакторов с натриевым теплоносителем типа БН в России.

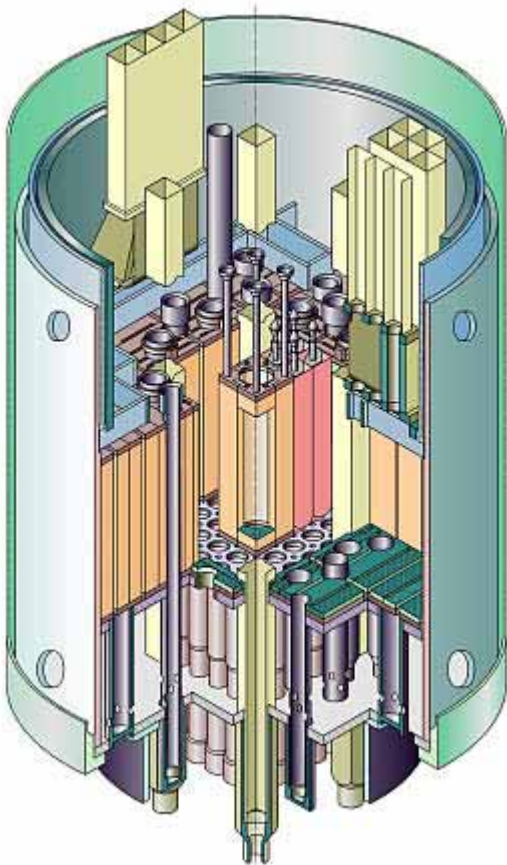
Подводя итоги этого параграфа отметим, что

Реакторы-размножители на быстрых нейтронах, производя больше топлива, чем сами потребляют, позволяют использовать фактически весь уран, произведенный горнодобывающей промышленностью утилизировать в огромных количествах бедные урановые и ториевые руды, рассеянные в земных горных породах. С помощью топливного цикла реакторов-бридеров приблизительно в 60 раз большее количество энергии можно извлечь из первоначально добытого урана по сравнению с открытым циклом, базирующимся на обычных легко-водных реакторах. Реакторы бридерного типа можно использовать в качестве источника электроэнергии в течение тысяч лет. Вместе с тем работа бридерных реакторов не связана с выбросом в атмосферу вредных продуктов сгорания (утечка радиоактивности из быстрых бридеров в воздух близка к нулю).

Чрезвычайно высокая эффективность делает реакторы-бридеры привлекательными для энергетики. Однако, их высокая стоимость, с одной стороны, и распространенность дешевого урана, с другой, вряд ли будут способствовать их широкому внедрению в атомную энергетику течении ближайших десятилетий, вплоть до 2050 года.

Тем не менее, программа перехода на реакторы подобного типа существует. В России она уже начала осуществляться (см. **Рис. 16**).

4. РЕАКТОРЫ НА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ НЕЙТРОНАХ



Помимо реакторов на тепловых и быстрых нейтронах существуют и реакторы, работающие на нейтронах с промежуточными энергиями.

Примером может служить реактор СМ-3 (г.Димитровград). Водно-водяной корпусной высокопоточный исследовательский реактор СМ на промежуточных нейтронах относится к классу импульсных реакторов с нейтронной ловушкой и отражателем из металлического бериллия, размещенных в стальном корпусе. Активная зона, состоящая из 28 топливных сборок, имеет высокую концентрацию ^{235}U и относительно небольшую концентрацию ядер замедлителя, в качестве которого используется легкая вода.

Рис.17. Блок схема высокопоточного реактора на промежуточных нейтронах СМ-3.

В реакторе СМ-3 используется тепловыделяющие сборки двух типов, содержащие 0,94 кг (188 твэлов) и 0,8 кг (160 твэлов) ^{235}U . Обе ТВС представляют собой коробчатую жесткую конструкцию из кожуха квадратного сечения. В обеих ТВС используются стержневые твэлы крестообразного профиля с ядерным топливом дисперсионного типа в виде двуокиси урана. Оболочка – нержавеющая сталь; матрица – медь с бериллиевой бронзой.

Высокопоточная ловушка нейтронов формируется бериллиевыми вкладышами сложной формы, установленными в четыре центральные ячейки. Вкладыши образуют в центре активной зоны цилиндрическую полость, в которой установлен центральный блок трансурановых мишеней с трубчатым сепаратором мишеней.

Высокоэнергетичные нейтроны, покидая активную зону, замедляются до тепловых в нейтронной ловушке и боковом бериллиевом отражателе. В ловушке достигается максимальная плотность потока тепловых нейтронов – до $5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а в твэлах на границе активной зоны и ловушки – максимальное энерговыделение. В отражателе плотность потока тепловых нейтронов меньше, чем в ловушке, но также достаточно высока, до $1,35 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

При сооружении реактора СМ ориентировались на создание твэла, который мог бы работать при сверхвысоких тепловых нагрузках. Выбор пал на твэл с дисперсионной топливной композицией на основе диоксида урана в медной (с добавкой бериллиевой бронзы) матрице и со стальной оболочкой. Для увеличения отношения поверхности твэла к его объему выбрана крестообразная форма поперечного сечения. Высокая теплопроводность топливной композиции в сочетании с прочным диффузионным сцеплением сердечника с оболочкой обеспечивают приемлемую температуру в твэлах при тепловом потоке с их поверхности, достигающем величины $12\text{--}15 \text{ МВт/м}^2$. Они остаются работоспособными при проектных теплотехнических параметрах до выгорания 50% и выше. Но это достигается, применением материалов, сильно поглощающих нейтроны, особенно в низкой энергетической области. Создать новый твэл с заменой этих материалов на другие, менее поглощающие нейтроны, и в то же время с высокой работоспособностью – сложная задача. Испытывались твэлы, изготовленные методом совместной прокатки сердечника из смеси диоксида урана и порошка электролитического никеля в оболочке из никеля, а также твэлы с алюминиевой или циркониевой матрицей с гетерогенным упорядоченным размещением в ней ядерного топлива.

Реакторы на промежуточных нейтронах пока не нашли применения в энергетике, но они считаются достаточно перспективными.

Лекция 24. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ЯДЕРНЫЕ РЕАКТОРЫ

ВОЕННЫЕ РЕАКТОРЫ

ГРАФИТОВЫЕ ТЕПЛОВЫЕ РЕАКТОРЫ

ЛЕГКОВОДНЫЕ РЕАКТОРЫ

ТЯЖЕЛОВОДНЫЕ РЕАКТОРЫ

ПРОМЫШЛЕННЫЕ РЕАКТОРЫ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

РЕАКТОРЫ ДЛЯ НАРАБОТКИ ТРИТИЯ

ЯДЕРНЫЙ БРИДИНГ

7.1 Виды бридинга

7.2 Нарботка плутония

7.2.1 Изотопный состав плутония

7.2.2 Классификация плутония

7.2.3 Оружейный плутоний

7.2.4 Реакторный плутоний

7.2.5 Промышленный плутоний

7.2.6. Медицинский плутоний

7.3 Плутониевый бридинг в быстрых реакторах

7.4 Ториевый бридинг

1. ВОЕННЫЕ РЕАКТОРЫ

В СССР промышленные (военные) уран-графитовые реакторы с высокими потоками тепловых нейтронов использовались для наработки оружейного плутония и других делящихся нуклидов. Попутно решались ещё две задачи: получение электроэнергии и снабжение теплом близлежащие населенные пункты (В США военные реакторы применяли исключительно для наработки оружейного плутония).

Замечание. К военным реакторам также относят реакторы, специально предназначенные для наработки трития – компонента термоядерного оружия.

К военным реакторам предъявляются такие требования, как 1) большой коэффициент воспроизводства делящегося материала, 2) высокая энергонапряжённость, 3) короткое время удвоения плутония. Нарботка оружейных радионуклидов и расширенное воспроизводство топлива проводится на реакторах-конверторах и реакторах-размножителях.

Реактор-конвертер - ядерный реактор, в процессе работы которого производится новое по изотопному составу ядерное топливо по сравнению со сжигаемым.

Реактор-размножитель (бридер) – реактор на быстрых нейтронах, в котором коэффициент конверсии превышает 1 и осуществляется расширенное воспроизводство ядерного топлива.

Расширенное воспроизводство ядерного топлива - воспроизводство ядерного топлива с коэффициентом конверсии, большим 1. В этом случае, делящегося материала нарабатывается больше, чем "сгорает" в реакторе.

Воспроизводство - размножение делящегося вторичного топлива из сырьевого (воспроизводящего) материала, т.е. ядерное превращение воспроизводящего материала в делящийся. В ядерном реакторе нейтроны, образующиеся цепной реакции деления, расходуются не только на ее поддержание, но и поглощаются ураном-238 или торием-232 с образованием делящихся нуклидов (например, плутония-239 или урана-233). Вторичным делящимся топливом считают Pu-239 и U-233, материалом воспроизводства - U-238 и Th-232.

Воспроизводящий материал - материал, содержащий один или несколько воспроизводящих нуклидов.

Воспроизводящий нуклид - нуклид, способный прямо или косвенно превращаться в делящийся нуклид за счет захвата нейтронов. В природе существуют два воспроизводящих нуклида - уран-238 и торий-232.

Время удвоения - время, в течение которого количество делящегося материала, первоначально загруженного в реактор, удваивается в процессе расширенного воспроизводства).

Вторичное ядерное топливо - к вторичному ядерному топливу относят плутоний-239 и уран-233, образующиеся в ядерных реакторах соответственно из урана-238 и тория-232 при поглощении нейтронов. Вторичное ядерное топливо является перспективным источником ядерной энергии.

Зона воспроизводства (Blanket) - часть ядерного реактора, содержащая воспроизводящий материал и предназначенная для получения в ней вторичного ядерного топлива.

Коэффициент воспроизводства - отношение числа ядер образовавшегося топлива к числу ядер выгоревшего делящегося топлива. Реакторы на быстрых нейтронах характеризуются расширенным воспроизводством вторичного ядерного топлива, т.е. в них накапливается ядерного топлива больше, чем расходуетя.

Коэффициент конверсии - отношение числа ядер нового делящегося материала, образующегося в процессе конверсии (воспроизводства), к числу разделившихся ядер исходного делящегося материала.

Чтобы получать плутоний в достаточном количестве, нужны интенсивные нейтронные потоки. В принципе, любой атомный реактор является источником нейтронов, но для промышленного производства плутония используется специально разработанный для этого. Первым в мире промышленным реактором по производству плутония был уран-графитовый реактор В в Хэнфорде (США) на тепловых нейтронах. Заработал он 26 сентября 1944, мощность - 250 МВт, производительность - 6 кг плутония в месяц. Он содержал около 200 тонн металлического природного урана, 1200 тонн графита и охлаждался водой со скоростью 5 кубометров/мин.

Общую меру облученности (отработанности) топливного элемента выражают в мегаватт-днях/тонну (МВт-день/т). Плутоний оружейного качества получается из элементов, с небольшим количеством МВт-день/т, в нем образуется меньше побочных изотопов. Топливные элементы в современных водо-водяных реакторах достигают уровня в 33 000 МВт-день/т. Типичная экспозиция в оружейном бридерном (с расширенным воспроизводством ядерного горючего) реакторе 1000 МВт-день/т. Плутоний в Хэнфордских реакторах с графитовым замедлителем облучается до 600 МВт-день/т, в Саванне на реакторе на тяжелой воде производится плутоний такого же качества при 1000 МВт-день/т (возможно из-за того, что часть нейтронов уходит на образование трития). Во время Манхэттенского проекта в реакторе В топливо из природного урана получало всего 100 МВт-день/т, таким образом, получался очень высококачественный плутоний-239 (всего 0.9-1% ²⁴⁰Pu, остальные изотопы еще в меньших количествах).

2. ГРАФИТОВЫЕ ТЕПЛОВЫЕ РЕАКТОРЫ



Исторически первыми промышленными реакторами – наработчиками плутония – были канальные реакторы на тепловых нейтронах с графитовым замедлителем и прямым проточным водным охлаждением (сокращённо ПУГР – промышленный урано-графитовый реактор).

Рис. 1. Здание, в котором располагался первый в мире экспериментальный уран-графитовый реактор X-10 (США), на котором велась наработка оружейного плутония.

Чтобы получать плутоний в достаточном количестве, нужны сильнейшие нейтронные потоки. В принципе, любой атомный реактор является источником нейтронов, но для промышленного производства плутония используется специально разработанный для этого.



Рис. 2. Первый промышленный реактор В (Хенфорд, США) Фото 1945 г.

Первым в мире экспериментальный реактор, на котором велась наработка плутония, был охлаждаемый воздухом уран-графитовый реактор X-10 (Оак Ридж, штат Теннесси, США) вступивший в строй 4.10.1943. Реактор представлял собой большой графитовый блок (длина стороны куба 24 фута), окружённый со всех сторон бетонной стеной толщиной в несколько футов, играющей роль радиационного экрана. Блок пронизывали 1248 горизонтальных ромбовидных каналов, в которых цилиндрические куски металлические урана образовывали длинные стрежни. Охлаждающий воздух

циркулировал по каналам, со всех сторон омывая куски урана. После окончания облучения, кусок свежего урана вставляли в канал с входной стороны, при этом кусок облучённого урана выпихивался из котла и по жёлобу соскальзывал по жёлобу в расположенное под водой ведро. После нескольких недель подводного хранения уран переносили в химический цех для разделения.

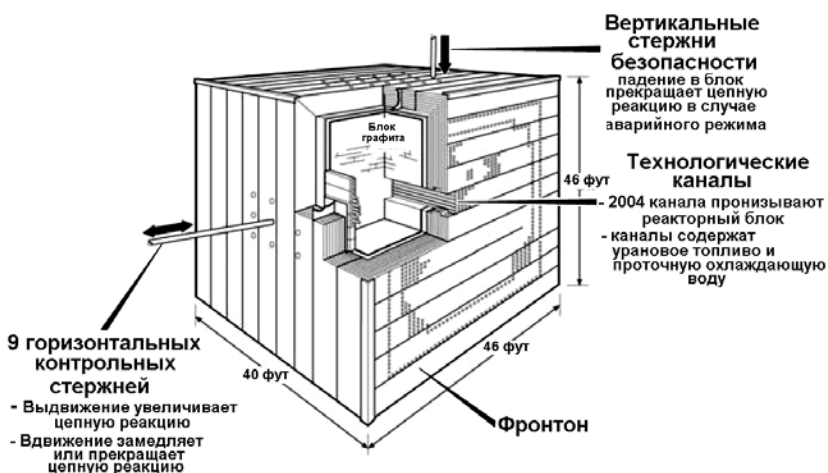


Рис. 3. Схема реактора X-10.

Реактор X-10 снабдил лабораторию Лос-Аламоса плутонием, достаточным для исследования кинетики его деления и определения критической массы, что существенно повлияло на дизайн атомной бомбы. Накопленный опыт позволил перейти к проектированию более мощного реактора.

Первым в мире промышленным реактором по производству плутония был уран-графитовый реактор «В» в Хэнфорде (штат Вашингтон, США). Пущен 26.20.1944, мощность - 250 МВт, производительность - 6 кг плутония в месяц. Количество каналов 2002. Он содержал около 200 тонн металлического необогащённого (природного) урана, 1200 тонн графита и охлаждался водой со скоростью 5 кубометров/мин. Расположение твэлов – горизонтальное. На этом реакторе был наработан плутоний-239 для бомбы «Толстяк», сброшенной на г. Нагасаки. Остановлен в феврале 1968.

Замечание. Общую меру облученности (отработанности) топливного элемента выражают в мегаватт-днях/тонну (МВт-день/т). Плутоний оружейного качества получается из элементов, с небольшим количеством МВт-день/т, в нем образуется меньше побочных изотопов. Топливные элементы в современных водо-водяных реакторах достигают уровня в 33000 МВт-день/т. Во время Манхэттенского проекта топливо из природного урана получало всего 100 МВт-день/т, таким образом, получался очень высококачественный плутоний-239 (всего 0.9-1% Pu-240, остальные изотопы еще в меньших количествах).

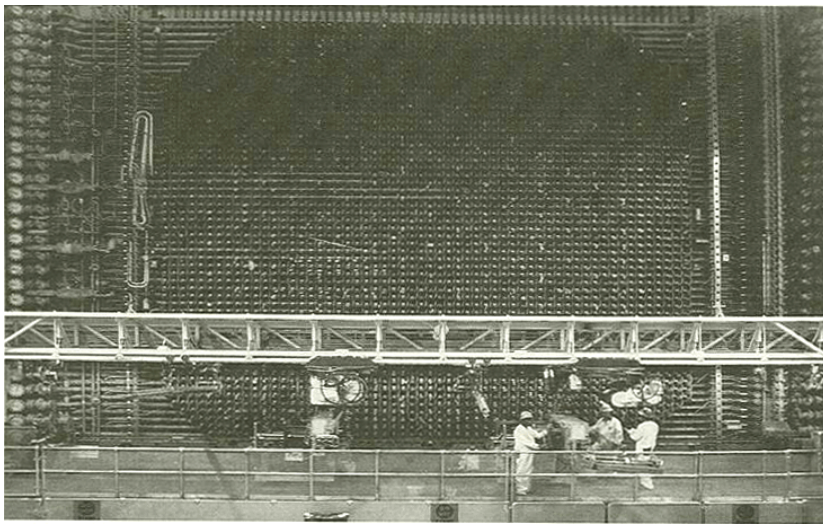


Рис. 4. Промышленный реактор В фирмы Дюпон в Хенфорде. Избыток топливных элементов позволяет успешно бороться с ксеноновым отравлением реактора.

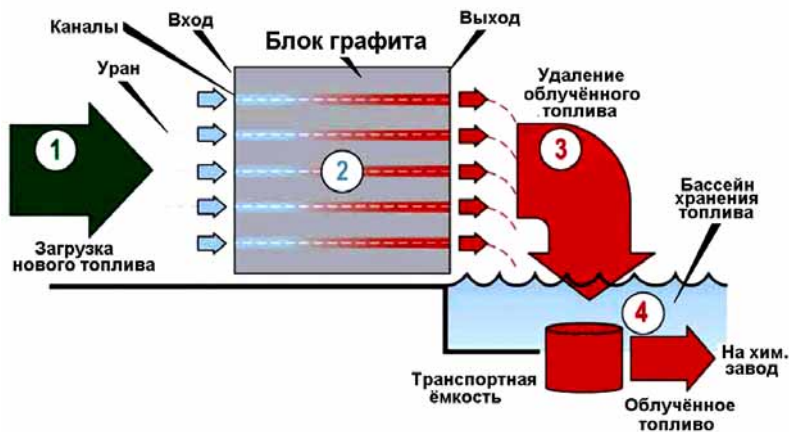


Рис. 5. Схема операций на реакторе В.

1 - топливные элементы, загружаемые в каналы с фронта; 2 - топливо, облучаемое в реакторе; 3 - облучённое топливо извлекаемое на обратной стороне и опускающееся в водный бассейн; 4 - топливо, транспортируемое в защитных контейнерах на химический завод для выделения плутония.



Рис. 6. Современный вид реактора В (после дезактивации и открытия музея).

В СССР первый промышленный реактор А-1 («Аннушка») мощностью 100 МВт пущен 19.05.1948 в Челябинске-40 (Химический комбинат «Маяк», г.Озёрск Челябинской области). Этапы проекта: 1945 - начало разработки первого промышленного реактора; 22.06.48 - мощность реактора достигла проектного значения; 1949 - завершена наработка и выделение необходимого для изготовления первой бомбы количества плутония; 23.09.49 - испытание первой атомной бомбы; 16.06.87 - вывод реактора из эксплуатации.

Табл. 1. Промышленные реакторы США

Реактор	Начало работы	Окончание работы
Ханфорд		
B	сентябрь 1944	февраль 1968
D	декабрь 1944	июнь 1967
F	февраль 1945	июнь 1965
H	октябрь 1949	апрель 1965
DR	октябрь 1950	декабрь 1954
C	ноябрь 1952	апрель 1969
KW	январь 1955	февраль 1970
KE	апрель 1955	январь 1971
N	декабрь 1963	январь 1987
Саванна Ривер		
R	декабрь 1953	июнь 1964
P	февраль 1954	август 1988
K	октябрь 1954	июль 1992
L	июль 1954	июнь 1988
C	март 1955	июнь 1988



Рис. 7. Центральный зал реактора А-1.

Одновременно был построен и подготовлен к эксплуатации радиохимический завод для выделения плутония с высокой степенью химической чистоты (свыше 99 %).

Второй уран-графитовый реактор-наработчик плутония АВ-1 мощностью около 1000 МВт введён в строй в июле 1950 (остановлен в августе 1989). Третий подобный реактор АВ-2 мощностью 300 МВт пущен в марте 1951 (остановлен в июле 1990). Позднее его мощность была увеличена до 1400 МВт. В декабре 1951 запущен исследовательский уран-графитовый реактор АИ меньшей мощности (остановлен в мая 1987), предназначенный для испытаний тепловыделяющих элементов, а в октябре 1952 запущен четвертый уран-графитовый реактор-наработчик плутония АВ-3 мощностью 1000 МВт (остановлен в ноябре 1990). Позднее введено в строй несколько тяжёловодных реактор-наработчиков плутония.

Всего на комбинате «Маяк» в разные годы были введены в эксплуатацию 10 реакторов разной модификации, 8 из которых остановлены до 1991 года.

Тепловая мощность, МВт	- 100
Геометрические размеры графитовой кладки:	
диаметр, м	- 9,2
высота, м	- 9,2
Масса графита в кладке, т	- 1050
Количество каналов в кладке:	
рабочих каналов с ураном	- 1124
каналов аварийной защиты	- 18
каналов управления	- 8
Количество урановых блоков в канале	- 74
Общее количество урановых блоков	- 83000
Общая масса загрузки урана, т	- 150
Температура воды на выходе из канала, °С	- 85-90
Температура графита, °С	- 220
Общий расход воды, м³/час	- 2500

Табл. 2. Советский промышленный уран-графитовый реактор «А».

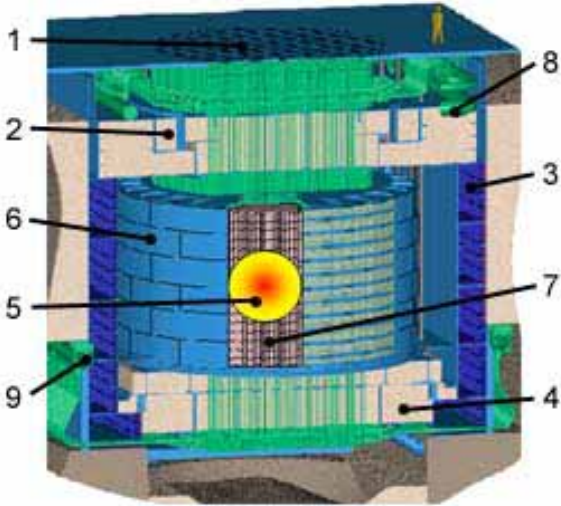


Рис. 8. Промышленный уран-графитовый реактор типа АДЭ.

Настил реактора, 2 - Верхняя защита, 3 - Боковая защита, 4 - Нижняя защита, 5 - Активная зона, 6 - Корпус реактора, 7 - Графитовая кладка, 8 - Трубопроводы, подводящие теплоноситель, 9 - Трубопроводы, отводящие теплоноситель

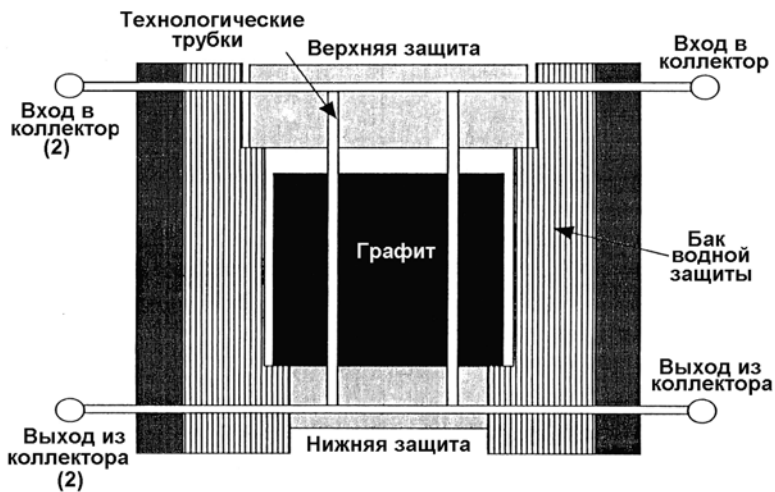


Рис. 9. Принципиальная схема советского реактора типа АДЕ.

Вторым предприятием, на котором были построены реакторы-наработчики оружейного плутония был Сибирский химический комбинат (СХК, г.Северск, Томской области области). Уран-графитовые каналные реакторы: реактор И-1 (изотопный) — проточного типа, введен в эксплуатацию в 1955 г., остановлен в 1990 г. Реакторы ЭИ-2 и АДЭ-3 — энергетические; ЭИ-2 пущен в 1955 г., эксплуатировался до 1990 г., АДЭ-3 эксплуатировался с 1961 по

1992 гг. Реакторы ЭИ-2 и АДЭ-3 предназначены для наработки плутония, выработки электроэнергии и теплоснабжения Северска и Томска. Топливом служат цилиндрические ТВЭЛы на природном (необогащенном) уране в виде металла. В качестве материала для технологических каналов и оболочки урановых твэлов применяются сплавы на основе алюминия. Теплоноситель — вода, для продувки графитовых кладок используется азот высокой чистоты.

Назначение АДЭ-4 и АДЭ-5 — реакторов типа ПУГР, наработка оружейного плутония, что изначально предопределило ряд конструктивных особенностей, обеспечивающих их повышенную внутреннюю самозащищенность по сравнению с энергетическими реакторами типа РБМК. В числе этих особенностей:

- паровой коэффициент реактивности разогретого реактора, хотя и имеет слабopоложительное значение, но оно существенно меньше, чем у РБМК, а значит, неуправляемый разгон мощности реактора исключен;
- время ввода в активную зону стержней управления и защиты не превышает 6 с, и нежелательные процессы за такой короткий срок не могут развиваться;

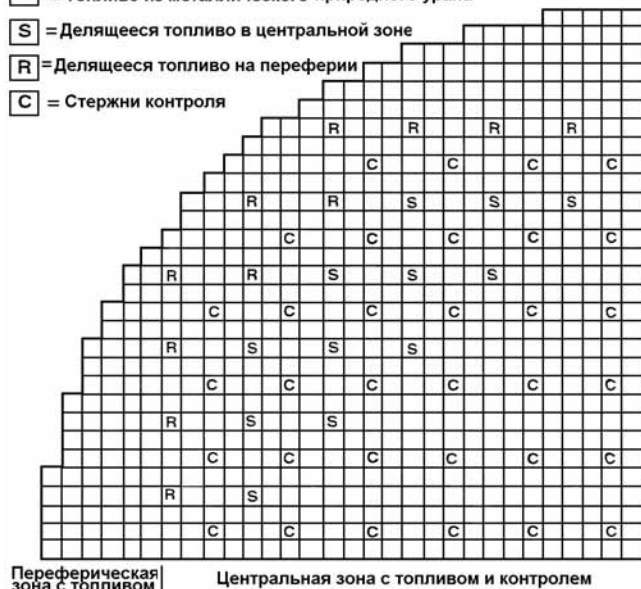
- в качестве основного делящегося материала используется необогащенный уран природной концентрации по изотопу уран-235, т.е. количество локальных критических масс в активной зоне ПУГР в десятки раз меньше,

□ = Топливо из металлического природного урана

[S] = Делящееся топливо в центральной зоне

[R] = Делящееся топливо на периферии

[C] = Стержни контроля



чем в РБМК;

- средняя температура графита в активной зоне ПУГР существенно меньше, чем в РБМК, т.е. ПУГР имеет значительно более низкую запасенную в активной зоне энергию.

Рис. 10. Схема активной зоны ПУГР типа АДЕ.

Замечание. Аналогом ПУГР является реактор энергетический РБМК, (чернобыльского типа). Тот и другой реакторы способны набирать плутоний. Есть, однако, и отличия. ПУГРы проектировались, изготавливались и монтировались по стандартам гораздо более высокого класса, чем реакторы гражданского назначения и отвечали более жестким требованиям, в том числе по качеству, надежности и безаварийности. Эксплуатация ПУГРов осуществляется гражданскими специалистами, но по особым, военным законам.

После чернобыльской аварии на промышленных реакторах было выполнено около 100 модернизаций, полностью исключивших возможность аварии чернобыльского типа.

Три из них заглушены, соответственно, в 1990, 1991, 1992 гг. Два реактора АДЭ-4, 5 продолжают функционировать в настоящее время. Сроки эксплуатации АДЭ-4 и АДЭ-5 продлены до 2020 г., с переводом их на малообогащенный уран и снижением мощности на 20%. Пониженная мощность ведет к меньшему выделению тепла и снижает вероятность деформации графитовых стержней.

Третьим заводом, на котором построены реакторы по наработке плутония, был Красноярский горно-химический комбинат (Железногорск, Красноярск-26). Первый уран-графитовый реактор введен в эксплуатацию в 1958 (эксплуатировался 33 года), второй - в 1961 (эксплуатировался 35 лет). Эти реакторы работали в проточном режиме, со сбросом охлаждающей воды в реку Енисей. Проточные реакторы выведены из эксплуатации. Третий реактор, АДЭ-2 с замкнутым контуром, пущен в эксплуатацию в 1964. Тепло с этого атомного реактора используется для выработки электрической энергии и нагрева сетевой воды, которая с

1966 подается для горячего водоснабжения и отопления жилого массива, школ, больниц, промышленных предприятий Железнодорожска. Реактор работает до сих пор, хотя его мощность снижена на 20%

К настоящему времени 3 ПУГР находятся в эксплуатации, 10 ПУГР остановлены. Основными причинами прекращения эксплуатации промышленных реакторов являются: – выработка ресурса реактора и реакторного оборудования; – несоответствие действующим нормам и правилам; – падение спроса на вырабатываемую продукцию

В год реакторы АДЭ-2, АДЭ-4 и АДЭ-5 вместе нарабатывают 1500 кг плутония.

Реактор	Мощность, МВт	Продолжительность работы	Кол-во, т
А	100/900	06.19.48/06.16.87	6,5
ИР-АИ	50/500	12.22.51/05.25.87	3,4
АВ-1	300/1200	04.01.50/12.08.89	8,9
АВ-2	300/1200	04.06.51/06.14.90	9,0
АВ-3	300/1200	09.15.52/11.01.90	6,3
И-1	600/1200	11.20.55/09.21.90	8,5
И-2	600/1200	09. .58/12.31.90	8,2
АДЭ-3	1600/1900	07. .61/08.14.90	11,9
АДЭ-4	1600/1900	02.26.64/ в работе	17,7
АДЭ-5	1600/1900	06.27.65/ в работе	17,1
АД	1600/1800	08.25.58/06.30.92	13,5
АДЭ-1	1600/1900	. .61/08.29.92	12,3
АДЭ-2	1600/1900	. .63/в работе	18,2
Всего			141,2

Рис. 11. Советские промышленные уран-графитовые реакторы и наработанный в них плутоний.

3. ЛЕГКОВОДНЫЕ РЕАКТОРЫ

Существуют и промышленные реакторы – наработчики плутония, функционирующие на обычной воде (правда глубоко очищенной от примесей). Примером может служить реактор «Руслан», пущенный на «Маяке» в 1985. По конструкции это реактор бассейнового типа, в котором теплоносителем и замедлителем одновременно является обычная (легкая) вода высокой степени очистки (бидистиллят). (Реактор проектировался и первое время работал на тяжёлой воде, затем был переделан под обычную). Отвод тепла осуществляется по двухконтурной схеме. Реактор используется для наработки плутония, трития, радиоактивных изотопов и легированного кремния. Работает в режиме кампаний. По окончании каждой кампании производится перегрузка топлива, а в течение кампании делается несколько остановок (8-10) для перегрузки поглотителей и выполнения ремонтных работ. До настоящего времени реактор работает стабильно.

Табл. 3. Промышленные реакторы СССР – России.

№ п/п	Реактор	Контур теплоносителя	Эксплуатирующая организация	Год ввода в эксплуатацию	Год останова	Срок эксплуатации
1	А	Проточный	ПО "Маяк", г.Озерск	1948	1987	39
2	АИ	Проточный		1951	1987	36
3	АВ-1	Проточный		1950	1989	39
4	АВ-2	Проточный		1951	1990	39
5	АВ-3	Проточный		1952	1991	39
6	АД	Проточный	ГХК, г.Железногорск	1958	1992	34
7	АДЭ-1	Проточный		1961	1992	31
8	АДЭ-2	Замкнутый		1964	-	40
9	И-1	Проточный	СХК, г.Северск	1955	1989	34
10	ЭИ-2	Замкнутый		1958	1990	32
11	АДЭ-3	Замкнутый		1961	1992	31
12	АДЭ-4	Замкнутый		1964	-	40
13	АДЭ-5	Замкнутый		1965	-	39

Замечание. Помимо рассмотренных выше типов реакторов существуют промышленные реакторы на промежуточных нейтронах. Так, в России на реакторе СМ (см. лекцию 23) в промышленных масштабах осуществляется наработка трансплутониевых элементов, в первую очередь – минорных актинидов. В частности, используя многократный последовательный захват нейтрона ядром, были накоплены тяжелые элементы Периодической системы, вплоть до эйнштейния, что позволило изучить ядерные свойства их изотопов, в том числе на собственных нейтронных пучках.

4. ТЯЖЕЛОВОДНЫЕ РЕАКТОРЫ

Наработка плутония первоначально проводилась на уран-графитовых реакторах, но впоследствии к ним подключились мощные реакторы на тяжёлой воде. Два таких реактора, предназначенные для одновременной наработки плутония и трития, были пущены на «Маяке». Реактор ОК-180 представлял собой первый в стране промышленный тяжеловодный реактор, предназначенный для получения плутония и ряда изотопов. Строительство реактора было начато 6 июня 1949 и закончено 23.09.1951. 3.03.1966 он был остановлен. Реактор ОК-190 представлял собой естественное продолжение и развитие реактора ОК-180. Строительство реактора ОК-190 было начато 6.10.1953 и закончено 29.10.1955. Физический пуск реактора был осуществлен 27.12.1955 8.10.1965 реактор ОК-190 был остановлен. Третий реактор ОК-190М пущен в апреле 1966. Уникальные параметры этого реактора позволяли кроме плутония получать различные

радиоактивные изотопы, используемые в народном хозяйстве и идущие на экспорт. 16.04.86. реактор ОК-190М был заглушен и выведен из эксплуатации.

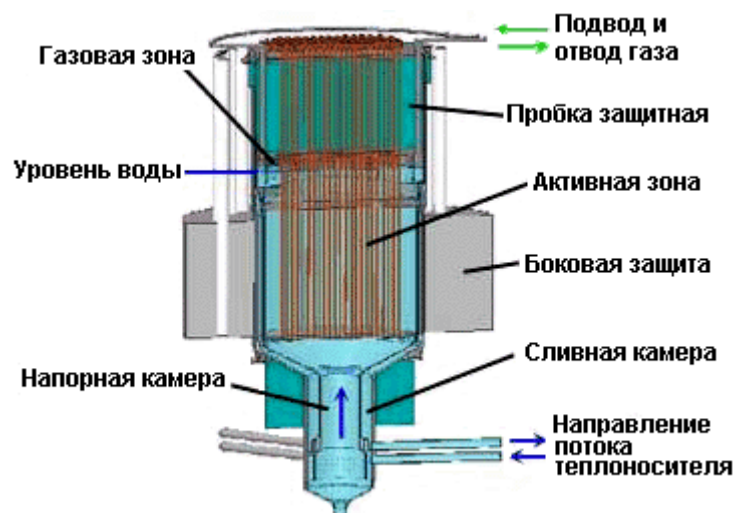


Рис. 12. Реактор Л-2.

Реактор «Людмила» (Л-2) - тяжеловодный реактор с двухконтурной схемой охлаждения. Пущен на комбинате «Маяк» в 1988. Построен в шахте реактора ОК-190, который был извлечен в 1970 году. Бак от старого реактора был залит бетоном повышенной теплопроводности, состоящим из жидкого стекла, кремнефтористого натрия, мелкозернистого графитового песка и графитового порошка (графитобетон ГФБ). В отличие от предшественников,

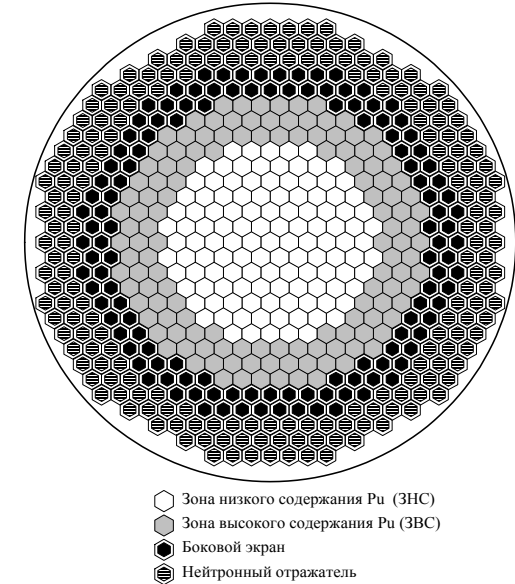
имеет стальной корпус. На этом реакторе нарабатывались практически все используемые в мировой практике изотопы, основные из которых: ^{60}Co , ^{192}Ir , ^{14}C , ^{75}Se , ^{124}Sb , ^{170}Tm , ^{210}Po , ^{238}Pu , ^{99}Mo (всего более 20 наименований). Эти изотопы используются в здравоохранении, науке, промышленности внутри страны и поставляются на экспорт.

5. ПРОМЫШЛЕННЫЕ РЕАКТОРЫ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

В США венгерским ученым Л.Сцилардом в январе 1943 была высказана идея о расширенном воспроизводстве ядерного горючего. Первый промышленный бридер — экспериментальный реактор 1 (тепловая мощность 0,2 МВт) был введен в действие 20.12.1951 в ядерном центре в Айдахо, США.

Рис. 13. Активная зона промышленного реактора на быстрых нейтронах (бридера).

С 1949 в СССР под руководством А.И.Лейпунского велась многоплановая исследовательская работа по созданию реакторов на быстрых нейтронах. Быстрый реактор введен в эксплуатацию в г.Обнинске в 1955. На данный момент в России эксплуатируются ядерные исследовательские установки (бридеры) расположенные в ФЭИ г.Обнинске (БР-5 мощностью 5 МВт построен в 1957, БР-10 - в 1959, реконструирован в 1982) и в НИИАРе г. Димитровград (БОР-60 запущен в эксплуатацию в 1968) Затем были введены в эксплуатацию и промышленные энергетические реакторы БН-350 и БН-600. В 1956



г. консорциум компаний США приступил к сооружению 65 МВт демонстрационного реактора-бридера «Ферми-1» (г.Детройт). Интерес промышленности США к бридерам упал, после того как в 1966 г. вскоре после пуска реактора «Ферми-1» на нем из-за блокады в натриевом контуре произошла авария с расплавлением активной зоны. Этот бридер был демонтирован. Германия первый бридер построила в 1974 и закрыла в 1994. Реактор большей мощности SNR-2, строительство которого началась еще в начале 70-х XX века, так и не был введен в эксплуатацию после завершения строительства в конце 90-х. Во Франции в 1973 введен в эксплуатацию первый бридер «ФЕНИКС». Япония в 1977 закончила строительство опытного бридера «Дзёё». Большой демонстрационный реактор на быстрых нейтронах «Мондзю», введенный в эксплуатацию в 1994, в декабре 1995 закрыт после пожара из-за утечки теплоносителя натрия. В СССР первый промышленный бридер БН-350 был построен на берегу Каспийского моря для снабжения энергией установки опреснения воды. В 2000 реактор остановлен, в настоящее время демонтирован.

Табл. 4. Развитие сети промышленных реакторов в СССР и в России.

	Число реакторов							
	1948	1950	1951	1952	1955	1958	1961	1964
"Маяк"	1	2	4	4	4	4	4	4
Сибирский химический комбинат	-	-	-	-	1	2	3	3
Горно - химический комбинат	-	-	-	-	-	1	2	3
Общее число реакторов	1	2	4	5	6	8	10	11

	Число реакторов							
	1965	1967	1987	1989	1990	1992	1994	2000
"Маяк"	4	4	3	2	-	-	-	-
Сибирский химический комбинат	4	5	5	5	3	2	2	2
Горно - химический комбинат	3	3	3	3	3	1	1	1
Общее число реакторов	12	13	11	10	6	3	3	3

К середине 60-х годов в СССР плутоний для оружейных целей вырабатывался на 13 промышленных ядерных реакторах на трех комбинатах: Челябинск-65, Томск-7, Красноярск-26. С октября 1994 года нарабатываемый плутоний используется для производства оружия. Два реактора в Томске-7 (ныне г.Северск) и один реактор в Красноярске-26 (ныне г.Железногорск) используются для производства тепла и электричества для нужд населения, и они будут работать до введения замещающих мощностей.

В США производство высокообогащенного урана для ядерного оружия было прекращено в 1964 году, производство плутония - в 1988 году. Максимальное число действующих промышленных реакторов в США равнялось 14. В июле 1992 года президент Буш объявил, что США не будут возобновлять производство плутония и урана для ядерного оружия. Все промышленные реакторы США в настоящее время остановлены.

Франция прекратила производство оружейного плутония в 1992 году, а высокообогащенного урана в 1996 году.

6. РЕАКТОРЫ ДЛЯ НАРАБОТКИ ТРИТИЯ

С середины 1949 г. в России начался период интенсивной работы по созданию водородной бомбы. Теоретические основы термоядерного оружия разрабатывались практически одновременно с работой над первой советской атомной бомбой. Проработки научных коллективов показали, что именно тритий является наиболее энергетически эффективной «взрывчаткой» для этого вида оружия. Первая водородная бомба («слойка» Сахарова) РДС-6 требовала такие материалы как тритий, литий-6, дейтерид лития, тритид урана.

С целью промышленной наработки трития на ПО «Маяк» (ранее комбинат № 817) был построен уран-графитовый реактор «АИ» (реактор «А изотопный»). Он был запущен спустя три с половиной года после начала эксплуатации первого промышленного уран-графитового реактора «А» на том же предприятии, основным назначением которого было накопление оружейного плутония для ядерных зарядов. Главной целью реактора «АИ» на первом этапе его эксплуатации являлось производства трития для термоядерного оружия.

На этом реакторе впервые был освоен режим производства трития (реактивный режим), необходимый для проведения опытных работ по разработке термоядерного оружия и осуществления первого взрыва термоядерной бомбы. На нем были также реализованы научно-технические основы высокоэффективного производства изотопов для народного хозяйства страны, науки и медицины.

Замечание. В США тритий сначала нарабатывали на уран-графитовых реакторах в Ханфорде, но затем перешли на тяжеловодные реакторы.

17.05. 1950 окончена разработка проектного задания на реактор, а в августе – начато строительство на Комбинате № 817. 20.10.1951 - окончание основных строительно-монтажных работ, начало предпусковых работ по реактору: проверка и опробование систем, пусковые опыты. 12 ноября – достижение критичности реактора «АИ», впервые в СССР начало работ с обогащенным топливом. 22.10.1952 – сдача реактора в эксплуатацию. 14.02.1952 – достижение проектного уровня мощности 40 МВт. Декабрь 1952 – повышение мощности до 57,5 МВт.

Реактор «АИ» - ядерная установка с вертикальной компоновкой активной зоны. Он представлял собой блочную графитовую систему с водяным охлаждением. Активная зона образована вертикальными колоннами графитовых кирпичей с отверстиями в центре для установки технологических каналов. Она установлена на опорную металлоконструкцию, которая имеет боковую и верхнюю биологическую защиту и различные контрольные системы и устройства для выявления и предупреждения аварийных ситуаций. Внутри технологических каналов загружаются рабочие и сырьевые блоки, которые охлаждаются на проток химически обработанной водой.

Номинальная мощность реактора 40 МВт. Реактор представлял собой вертикальный графитовый цилиндрический блок с проходящими через него трубами-каналами, параллельными оси цилиндра. Общее количество каналов – 248. Шаг квадратной решетки – 200 мм. Размер активной зоны: диаметр – 2800 мм, высота – 3000 мм. В каналы центральной части реактора (около 50% всех каналов) загружаются рабочий блок одного типа, в периферийные каналы – навески другого типа. Ввиду высокой температуры графита (достигающей 500°C) в реактор подавался вместо воздуха азот, препятствующий окислению графита. Загрузка и разгрузка каналов проводилась сверху краном с дистанционным управлением.

Рабочие блоки с обогащенным ураном, рассчитанные на повышенные до 1 млн ккал/(м²ч) тепловые нагрузки изготавливали на базе уран-магниевого керамики, обладающие повышенной стойкостью против набухания. Высокий коэффициент мультипликации $K=1,35$ обеспечивался за счет загрузки 3,5 т обогащенного 2% урана. Ядерное топливо с 2%-м обогащением по урану-235 обеспечивает избыток нейтронов для получения трития. Металлокерамический (магний+уран) втулочный рабочий блок диаметром 58 мм по оболочке и длиной 150 мм одностороннего охлаждения, с вытеснителем (магниевым керном), размещаемым внутри втулочного блока, и без него. Впоследствии эти блоки были заменены на другие топливные композиции (интерметаллид 10%-й, диоксид урана 80- и 90%-го обогащения) для улучшения теплотехнических характеристик реактора.

Расход охлаждающей воды – 900 м³/ч; скорость охлаждающей воды – 4,5 м/с; температура на выходе из реактора – 65°C; температура графита – 428°C; вес графитовой кладки – 135,5 т. Отличие реактора АИ от реактора А заключалось в использовании обогащённого топлива, в результате чего теплотехнические характеристики АИ были более напряженными, чем для реактора «А».

В периферийную часть активной зоны загружались сырьевые блоки с солью лития (Li₂SO₄). Сырьевые блоки также загружались в каналы с обогащенным топливом сверху и снизу основной загрузки. Это было сделано для того, чтобы максимально использовать нейтроны, рождавшиеся в центральной зоне, т. е. нейтроны утечки. В реакторе имелась центральная часть активной зоны, которая являлась источником нейтронов, и периферийная зона, в которую устанавливались каналы с сырьевыми блоками (частокол) для улавливания нейтронов утечки и эффективного накопления трития.

Наряду со стандартными каналами с литиевыми блоками в «частокол» были установлены три специальных канала. В каждом канале размещалась герметичная труба, загруженная солью лития,

соединенная вакуумными линиями с объемом вне реактора для откачки газов (трития и гелия), образующихся в процессе облучения. Идея трубного метода казалась заманчивой по сравнению с облучением отдельных литиевых блоков, так как позволяла отказаться от ряда технологических операций. Несмотря на перспективность трубного метода он не нашел дальнейшего использования из-за низкой степени извлечения трития из сульфата лития. Однако в дальнейшем идея трубного метода была использована на реакторе «АИ» в виде «шампурного» способа для получения различных радионуклидов.

В технологический комплекс производства трития входил также цех снаряжения магниевых блоков, печное отделение для извлечения из облученных блоков сырого газа, отделения очистки и разделения газа по изотопам и получения готового продукта в виде тритида урана.

После капитального ремонта с разборкой графитовой кладки реактор «АИ» с 24 декабря 1956 г. был переведен в изотопный режим по производству радионуклидов ^{14}C , ^{36}Cl и короткоживущих радионуклидов. В изотопном режиме средний годовой уровень мощности составлял 125% от проектного (50 МВт), среднее значение плотности нейтронного потока $-3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, температура графита - 500-540°C. Восьмой и девятый радиусы реактора загружались трубами с солью $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и KCl для получения радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl соответственно. В плато реактора устанавливались 8 каналов для накопления короткоживущих радионуклидов. В 1958 г. реактор переведён на новые керамические блоки 10%-го обогащения с повышенным содержанием урана-235, высотой 153 мм для целей увеличения накопления радионуклидов. Начиная с апреля 1961 г., при работе в реактивном режиме стали использоваться литиевые блоки с 7%-м обогащением по литию-6, а позднее – 20%-м обогащением. После капитального ремонта пуск реактора в январе 1967 г. был осуществлен на втулочных блоках 80%-го обогащения. Начиная с 17.02.1969, реактор был переведен на загрузку втулочными блоками АИД-90 90%-го обогащения с повышенным содержанием урана-235 с целью увеличения выгорания и снижения затрат на радиохимическую переработку облученных блоков. В результате мощность реактора была увеличена до 100 МВт и повышена производительность по тритию и другим радионуклидам.

25.5.1987 уран графитовый реактор АИ после 35,5 лет работы был остановлен и выведен из эксплуатации.

В России помимо реактора АИ тритий нарабатывали на реакторе АВ-3, а затем -на тяжеловодных реакторах (реактор ОК-180, Людмила и др.) и на легководном реакторе Руслан.

7. ЯДЕРНЫЙ БРИДИНГ

Долговременная стратегия развития «большой» атомной энергетики предполагает переход к прогрессивной технологии замкнутого топливного цикла, основанной на использовании так называемых бридеров и переработке топлива, выгруженного из реакторов атомных станций, для последующего возврата в энергетический цикл невыгоревших и вновь образовавшихся делящихся изотопов.

Практическая реализация процесса бридинга имеет принципиальное значение для будущего атомной энергетики. Дело в том, что такой процесс дает возможность практически полностью использовать природный уран и тем самым почти в сто раз увеличить «выход» энергии из каждой тонны добытого природного урана. Это открывает путь к практически неисчерпаемым топливным ресурсам атомной энергетики на длительную историческую перспективу. Поэтому общепризнано, что использование бридеров - необходимое условие создания и функционирования атомной энергетики большого масштаба.

7.1 Виды бридинга

Бридинг (от англ. *breed* - размножать) - процесс образования избыточного количества делящихся изотопов в ядерном реакторе получил название "бридинг".

Бридинг состоит в производстве большего количества делящегося материала, чем. потребляемое при этом. Количественной мерой этого выигрыша является так называемый период удвоения — время, необходимое для производства вдвое большего чистого количества делящегося материала по сравнению с первоначально загруженным в реактор его количеством. По окончании периода удвоения реактор производит количество топлива, полностью возмещающее его первоначальные затраты и достаточное для пуска еще одного такого же реактора. Эффективно работающий бридерный реактор должен иметь период удвоения от 7 до 10 лет.

В зависимости от вида сырья, превращаемого в ядерное топливо, возможны два типа бридерных систем. Тепловые бридеры, использующие тепловые нейтроны, наиболее эффективно осуществляют цикл превращения ^{232}Th в ^{233}U (обычно называемый ториевым циклом). Быстрые бридеры, использующие более энергичные нейтроны, лучше всего подходят для превращения ^{238}U в ^{239}Pu (урановый цикл). В быстрых бридерах непроизводительные потери нейтронов меньше, чем в тепловых, и поэтому они имеют меньший период удвоения.

Наработка плутония в реакторе - ядерный бридинг - осуществляется нейтронами, высвобождающимися при делении ядер. При делении каждого ядра ядерного топлива, например ^{235}U , в среднем высвобождается более двух быстрых (высокоэнергичных) нейтронов. Для поддержания ядерной цепной реакции один из них должен произвести деление другого ядра. Часть нейтронов непроизводительно теряется, а остальные идут на расширенное воспроизводство новых делящихся ядер, т. е. превращают «заурядные» изотопы тяжелых элементов в делящиеся изотопы (Рис.1).

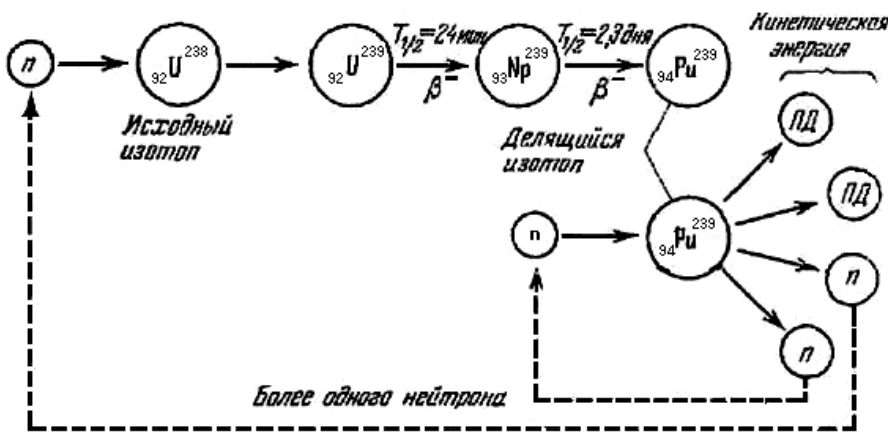


Рис. 14. Урановый цикл размножения топлива в быстром бридерном реакторе, осуществляемый быстрыми (высокоэнергичными) нейтронами.

В урановом типе ЯТЦ «заурядное» ядро урана-238 поглощает нейтрон и испускает β -частицу, превращаясь в ядро нептуния, которое в свою очередь испытывает β -распад и превращается в делящееся ядро плутония-239. При поглощении ядром плутония-239 нейтрона оно может испытать деление. При этом образуются продукты деления (ПД), освобождается энергия и вылетают по меньшей мере два нейтрона. Один из этих нейтронов идет на поддержание цепной реакции деления, остальные служат для превращения «заурядных» ядер в делящиеся, тем самым воспроизводя, «размножая» ядерное топливо. Бридерный реактор удваивает количество первоначально загруженного в него топлива за несколько лет.

Ториевый цикл бридинга аналогичен урановому циклу, но наиболее эффективно проводится на тепловых, т. е. сравнительно медленных, нейтронах в тепловом бридерном реакторе. В этом цикле «заурядный» изотоп тория-232 сначала превращается в протактиний, а затем в уран-233 (Рис. 2).

Идея бридерного реактора родилась почти в то же время, что и мысль о ядерной цепной реакции. Первые такие реакторы появились уже вскоре после второй мировой войны. Часть из них работала на тепловых, другие — на быстрых нейтронах. Второе существенное различие между ними заключается в роде

охлаждителя, используемого для отвода тепла, которое выделяется при ядерном делении, и для переноса этого тепла в установку для выработки электроэнергии. Для тепловых бридеров в качестве охладителей были выбраны вода и расплавленные соли, для быстрых бридеров — инертные газы (например, гелий), жидкие металлы (например, натрий) и водяной пар.

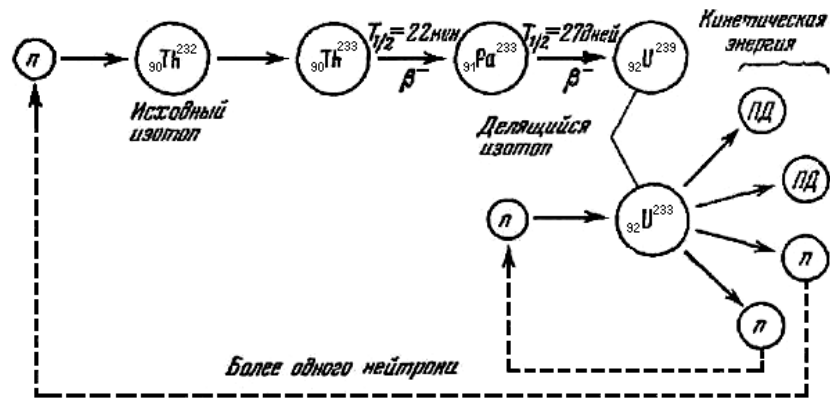


Рис. 15. Схема бриндинга в ториевом цикле.

7.2 Нароботка плутония

Плутоний является одним из первых искусственных элементов, который начали производить в промышленном масштабе. По оценкам экспертов, к концу XX века в мире накоплено свыше 2000 т плутония и в дальнейшем ежегодный прирост его количества составлял примерно менее 100 т/г.

Плутоний производится в ядерных реакторах на урановом топливе с естественным или несколько повышенным содержанием изотопа урана-235 путём последовательных реакций радиационного захвата нейтронов и последующего β-распада:

$^{235}\text{U}(n,\gamma)^{236}\text{U}(n,\gamma)^{237}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{237}\text{Np}(n,\gamma)^{238}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} ^{238}\text{Pu};$

$^{235}\text{U} + n \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Pu}(n,\gamma)^{240}\text{Pu}(n,\gamma) + n \xrightarrow{\beta^-} ^{242}\text{Pu}.$

7.2.1 Изотопный состав плутония

Соотношение количеств тех или иных изотопов в составе нарабатываемого плутония зависит от типа реактора (промышленный или энергетический), качества свежего уранового топлива (изотопный состав) и глубины его выгорания (время облучения в реакторе) (Табл. 1).

Изотопный состав плутония, накапливающегося в реакторе в результате реакций, происходящих в урановом топливе, зависит от степени выгорания топлива. Чем дольше работает ядерное топливо в активной зоне реактора типа ВВЭР, тем больше в нем четных изотопов плутония и тем ниже энергетическая ценность этого плутония для использования в качестве вторичного ядерного топлива.

Табл.5. Изотопный состав плутония в отработанных твэлах реакторов различного типа.

Таблица 1

Тип ядерного реактора	Глубина выгорания, ГВт·сут/т	Содержание изотопов плутония, %				
		²³⁸ Pu	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu
Промышленный*	<1	0,04	93,3	6,0	0,6	0,004
МАГНОКС	5	**	68,5	25,0	5,3	1,2
КАНДУ	7,5	**	66,5	26,5	5,3	1,5
РБМК-1000	18,6	**	49	35	10	6
LWR	20	0,5	73,5	20,0	5,0	1,0
LWR	30	1	60	22	13	4
ВВЭР-440	30	**	66	20	10,3	3
ВВЭР-1000	40	**	60	22	14	4
LWR	60	4,4	46,3	24,9	12,7	11,7

* Реактор, производящий плутоний оружейного качества.
** ²³⁸Pu образуется, но его процентное содержание очень мало (данные в литературных источниках отсутствуют).



Рис. 16. Накопление изотопов плутония в реакторе

Изотопный состав плутония зависит и от типа реактора. В реакторах на быстрых нейтронах делятся (выгорают) как нечетные, так и четные изотопы. Поэтому состав плутония в топливе «быстрых» реакторов относительно стабилен.

7.2.2 Классификация плутония

Изотопный состав плутония существенным образом влияет на его качество (особенно на характеристики изготовленного из него ядерных взрывных устройств). Классификация качества плутония в зависимости от содержания в ^{219}Pu изотопов ^{238}Pu и ^{240}Pu , приведена в Табл. 6.

Табл.6. Классификация плутония

Плутоний	Содержание учитываемого изотопа, %
Сверхчистый	$^{240}\text{Pu} \leq 2-3$
Оружейный	$2-3 < ^{240}\text{Pu} < 7$
Топливный	$7 \leq ^{240}\text{Pu} < 19$
Реакторный (энергетический)	$^{240}\text{Pu} > 19$
Промышленный	$20 \leq ^{238}\text{Pu} \leq 80$
Медицинский	$^{238}\text{Pu} > 80$

Изотопный состав оружейного плутония (%)

$^{238}\text{Pu}-0,012$; $^{239}\text{Pu}-93,8$; $^{240}\text{Pu}-5,8$; $^{241}\text{Pu}-0,23$; $^{242}\text{Pu}-0,0022$

Изотопный состав реакторного плутония (%)

$^{238}\text{Pu}-1,3$; $^{239}\text{Pu}-60,3$; $^{240}\text{Pu}-24,3$; $^{241}\text{Pu}-8,3$; $^{242}\text{Pu}-5,00$

После одного года работы типичного энергетического легководного реактора мощностью 1000 МВт образуется около 200 кг плутония, из которых около 150 кг составляет ^{239}Pu .

7.2.3 Оружейный плутоний

Наиболее важным является оружейный плутоний, т.е. высоко обогащенный плутоний (степени обогащения по плутонию-239 93% и выше). Он нарабатывается на промышленных реакторах при малых продолжительностях кампании (менее 1 месяца). В таких условиях нарабатывается в основном ^{239}Pu . Другие изотопы возникают в незначительном количестве.

При составе: 93.4% ^{239}Pu , 6.0% ^{240}Pu и 0.6% ^{241}Pu плутоний обладает следующими свойствами: начальная тепловая мощность свежеработанного оружейного плутония 2.2 Вт/кг, уровень спонтанного деления 27100 делений/с. По прошествии пары десятилетий, большая часть ^{241}Pu превратится в ^{241}Am , существенно увеличив тепловыделение - до 2.8 Вт/кг. Поскольку ^{241}Pu прекрасно делится, а ^{241}Am - нет, это приводит к снижению запаса реактивности плутония и должно приниматься в расчет конструкторами атомной бомбы.

Вследствие малой разницы в массах ^{239}Pu и ^{240}Pu , эти изотопы не разделяются промышленно широко распространенными способами обогащения. Единственный способ произвести более чистый ^{239}Pu - сократить время пребывания в реакторе кассеты с ^{238}U .

К оружейному плутонию предъявляются строгие требования с точки зрения его изотопного состава. Основным нежелательным изотопом является ^{240}Pu (этот изотоп имеет тенденцию накапливаться в твэлах энергетических реакторов).

Дело в том, что мощность ядерного заряда сильно зависит от содержания в нем изотопа ^{240}Pu . Изотоп ^{240}Pu является источником нейтронов спонтанного деления, каждый акт которого сопровождается испусканием 2,1 нейтронов со средней энергией 2,5 МэВ. При этом удельный поток нейтронов в полный телесный угол 4π составляет $1,02 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1} \text{ т}^{-1}$. Нейтроны от спонтанного деления ^{240}Pu вызывают предынницирование ядерного взрыва и тем самым делают его мощность труднопредсказуемой. Поэтому в оружейном плутонии содержание не должно превышать 2-3%.

Замечание. Плутоний, выделяемый из ОЯТ энергетических реакторов, так же пригоден для изготовления ядерных взрывных устройств (ЯВУ), что и подтвердили испытания ядерных бомб с использованием энергетического плутония, осуществленные в 1962 г. в Неваде (США) и в 1974 г. в Индии. Однако атомная бомба из реакторного плутония будет маломощной и обращение с ней будет затруднено из-за интенсивного сопутствующего гамма-излучения, отсутствующее у «нормальной» плутониевой бомбы.

Нежелательным является и присутствие в оружейном плутонии изотопа ^{241}Pu , т.к. при хранении ядерного материала образуется ^{241}Am – источник жёсткого гамма-излучения, что значительно осложняет обращение с атомным оружием.

Оружейный плутоний, обычно получаемый на промышленных реакторах, можно получить и из отработанных твэлов энергетических реакторов. Однако, в этом случае приходится прибегать к дорогостоящей процедуре разделения изотопов плутония.

Применение известных технологий обогащения урана для удаления нежелательных изотопов из реакторного плутония технически возможно. Оно осложнено присутствием множества изотопов, отличающихся друг от друга всего одной атомной единицей массы (^{235}U и ^{238}U отличаются на 3), что

существенно снижает и без того небольшой коэффициент сепарации. Требуется двухпроходное разделение - сначала удаляются тяжелые изотопы - ^{240}Pu и выше, а затем (в зависимости от начального содержания и нежелательности нагрева), отделяется ^{238}Pu . Токсичность, нейтронное излучение и самонагрев плутония во входном и выходном потоках, в обогащенном продукте - все эти факторы еще больше усложняют технологию разделения плутония по сравнению с ураном. Есть и облегчающий процесс обогащения момент - масса сырья, которая должна быть переработана, более чем на два порядка меньше, чем при разделении природного урана. Это происходит из-за высокого изначального содержания ^{239}Pu (60 - 70% по сравнению с 0.72% у урана) и из-за меньшей критической массы плутония (6 против 15 кг). Даже со всеми указанными выше сложностями, завод по обогащению плутония будет много меньше уранового при любой технологии разделения.

Разделение изотопов плутония и производство оружейного плутония из реактора осуществляют на электромагнитных сепараторах. Вследствие очень высокого коэффициента разделения требуется всего одна стадия очистки, и производительность сепаратора определяется концентрацией ^{239}Pu в сырье. Электромагнитный сепаратор, способный нарабатывать половину заряда атомной бомбы в год (аналогичный запускаемому Ираком до войны 1991 года), способен на производство 100 плутониевых бомб из реакторного плутония. Возможно использование других способов разделения изотопов, например, газовой диффузии или центрифугирования. Свойства гексафторида плутония сходны с гексафторидом урана и требуют лишь незначительных изменений в центрифугах или диффузионных мембранах. Технология AVLIS (испарение с использованием лазера) создает возможность недорогого разделения и может использоваться с реакторным плутонием в качестве исходного материала.

7.2.4 Реакторный плутоний

Кампания энергетического реактора достаточно длинна – два года и больше. За это время нарабатывается широкая гамма всех остальных изотопов плутония. Поэтому ^{239}Pu оказывается разбавлен остальными четырьмя изотопами плутония.

Подавляющая часть сегодняшней атомной энергетики использует урановое горючие. Плутоний, содержащийся в отработанном ядерном топливе, состоит из множества изотопов, соотношение которых зависит от типа реактора, рабочего режима и продолжительности кампании. Например, изотопный состав плутония в легководном реакторе (в долях): ^{238}Pu (0,03), ^{239}Pu (0,61), ^{240}Pu (0,2), ^{241}Pu (0,1) и ^{242}Pu (0,03).

Принимая в расчет явление изотопного разбавления критической массы (хорошо делятся только ^{239}Pu и ^{241}Pu) бомба, созданная из 8 кг такого материала выдавала бы 116 Вт тепла (электrolампочку такого же размера и такой же мощности невозможно держать в руках) и 2.8 миллиона нейтронов/с. С таким веществом создание атомной бомбы является трудной, хотя и возможной, задачей.

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) всех современных энергетических реакторов, выгруженное при среднем уровне выгорания 40 ГВт-сут/т, содержит, как правило, 1,15 вес.% плутония, 94,3% урана и 4,55% продуктов деления (в том числе изотопов малых актиноидов: нептуний-237, америций-241, америций-243, калифорний-252). При использовании только уранового топлива в реакторе мощностью 900 МВт примерно через каждые три года имеет место наработка плутония в количестве 780 кг на одну активную зону.

Степень облученности топливного элемента в энергетическом реакторе можно измерить в мегаватт-днях/тонну (МВт-день/т). Плутоний из отработанного ядерного топлива состоит из множества изотопов. Структура их меняется от типа реактора и рабочего режима (Табл. 7):

Табл. 7. Изотопный состав плутония, нарабатываемого в реакторах различного типа

Реакторы	на легкой воде		CANDU	MAGNOX
Изотоп	типичный	33000 МВт-день/т	7500 МВт-день/т	3000 МВт-день/т
^{238}Pu	2%	1.5%	<< 0.1%	0.1%
^{239}Pu	61%	56.2%	66.6%	80%
^{240}Pu	24%	23.6%	26.6%	16.9%
^{241}Pu	10%	14.3%	5.3%	2.7%
^{242}Pu	3%	4.9	1.5%	0.3%

В 1970 - 80-х гг. реакторы со степенью облученности 33000 МВт-день/т оперировали с ураном 3-х процентного обогащения. Со снижением цен на обогащенный уран (из-за освобождения армейских производственных мощностей) перешли на более обогащенное ^{235}U топливо - 4-4.5%, что позволило довести выгорание до 45000 МВт-день/т и даже выше. В результате в отработанном топливе теперь содержится еще больше Pu-238, 240, 241 и 242.

«Гражданский» (энергетический) плутоний насыщен многими бесполезными изотопами. Он сильно загрязнен γ -излучающими нуклидами (в основном – изотопами самого плутония), трудно от него отделимыми. Реакторный плутоний имеет примерно втрое большую критическую массу, чем военный, в нем

в 10 - 15 раз больше внутреннее тепловыделение, в 10 раз больше радиационный фон, включая ^{241}Am (продукт распада ^{241}Pu) с мощным гамма-излучением.

Реакторный плутоний либо может быть непосредственно использован в примитивном ядерном взрывном устройстве, либо служить топливом для реактора на быстрых нейтронах, в чьем бланкете можно производить плутоний супер-высокого качества для ядерного оружия.

Если извлеченный из отработавшего топлива плутоний повторно использовать в реакторах на быстрых нейтронах, его изотопный состав постепенно становится менее пригодным для оружейного использования. После нескольких топливных циклов, накопление ^{238}Pu , ^{240}Pu и ^{242}Pu делает его неупотребимым для этой цели. Подмешивание такого материала удобный метод «денатурировать» плутоний, или переработать отработавшее ядерное топливо, гарантируя нераспространение делящихся материалов.

7.2.5 Промышленный плутоний

Совершенно особым классом является плутоний с высоким содержанием изотопа ^{238}Pu (10% и выше), который широко используется в технических и медицинских целях.

Табл. 8. Изотопный состав плутония

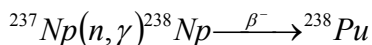
Изотопы плутония	Период полураспада, лет	Активность, Ки/г	Содержание в оружейном плутонии, %	Содержание в реакторном плутонии, % ¹
Плутоний-238	87,74	17,3	-	1,3
Плутоний-239	24110	0,063	93,0	56,6
Плутоний-240	6537	0,23	6,5	23,2
Плутоний-241	14,4	104	0,5	13,9
Плутоний-241	379000	0,004	-	4,9

¹ Типично для водяных под давлением реакторов наиболее широко распространенного типа действующих реакторов.

Как видно из **Табл.6 и 8**, плутоний такого качества даже при глубине выгорания 60 ГВт-сут/т в энергетических реакторах получить невозможно. Стартовыми материалами для производства плутония с высоким содержанием изотопа ^{238}Pu являются:

- 1) Изотоп ^{237}Np , выделяемый из отработанного ядерного топлива промышленных и энергетических реакторов.
- 2) Изотопно чистый ^{241}Am , основным источником получения которого является выдержанный в течение длительного периода времени плутоний с высоким содержанием изотопа ^{241}Pu (нарабатывается в энергетических реакторах при высокой глубине выгорания уранового ядерного топлива).

В первом случае выделенный и очищенный изотоп ^{237}Np подвергают облучению потоком тепловых нейтронов в ядерных реакторах и ^{238}Pu нарабатывается по реакции



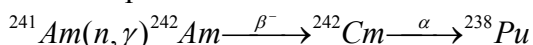
При облучении ^{237}Np в водо-водяном реакторе потоком нейтронов с плотностью $10^{14}\text{ см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ в спектре, характерном для ВВЭР, максимальная концентрация ^{238}Pu достигается за 0,9 года и составляет 300 г на 1 кг исходного продукта. При этом доля изотопа ^{238}Pu среди всех образовавшихся изотопов плутония составляет 69% .

При облучении ^{237}Np в уран-графитовом реакторе получается плутоний, имеющий следующий изотопный состав:

^{238}Pu – 80%; ^{239}Pu – 16,3%; ^{240}Pu – 3,0%; ^{241}Pu – 0,6%; ^{242}Pu – 0,1% или

^{238}Pu – 80%; ^{239}Pu – 15,8%; ^{240}Pu – 2,7%; ^{241}Pu – 1,1%; ^{242}Pu – 0,4% , который классифицируется как «промышленный».

Во втором случае плутоний с более высоким содержанием изотопа ^{238}Pu (до 90% и выше) может быть получен при облучении в реакторе ^{241}Am по реакции



и может иметь такой изотопный состав, как, например: ^{238}Pu - 90,4%; ^{239}Pu - 9,0%; ^{240}Pu - 0,6%; ^{241}Pu - 0,3%; ^{242}Pu -0,1%.

7.2.6. Медицинский плутоний

Плутоний с содержанием изотопа ^{238}Pu более 80% в международной практике классифицируется как «медицинский».

Изотоп ^{238}Pu является α -излучателем с периодом полураспада $T_{1/2} = 87,74$ лет. При этом удельный поток испускаемых им α -частиц с энергией около 5,5 МэВ в полный телесный угол 4π составляет $6,33\cdot 10^{11}\text{ с}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$. Энергия α -частиц, будучи поглощена веществом, превращается в тепло и, благодаря столь значительному потоку α -частиц, 1 грамм ^{238}Pu выделяет около 0,5 Вт тепловой энергии. Отдельные образцы с высоким содержанием изотопа ^{238}Pu могут развивать температуру до 1000°C. Это обстоятельство позволяет использовать ^{238}Pu для производства радиоизотопных термоэлектрических генераторов (РИТЭГ), которые

являются уникальными автономными источниками электропитания и могут обеспечивать диапазон электрических мощностей от нескольких микроватт до 10 кВт и более в течение многих лет. Так, например, во время космической экспедиции «Аполлон-12» источником энергообеспечения бортовой аппаратуры при проведении комплекса экспериментов на лунной поверхности (ALSEP) служил РИТЭГ SNAP-27, содержащий 3735 г микросферического $^{238}\text{PuO}_2$ и развивающий тепловую мощность 1480 Вт. Изотоп ^{238}Pu применяется также для энергообеспечения автоматических навигационных и метеорологических наземных и морских станций. Кроме того, изотоп ^{238}Pu нашел широкое применение в медицине в качестве источника энергии (батарейки) при изготовлении специальных стимуляторов сердечной деятельности (кардиостимуляторы).

7.3 Плутониевый бридинг в быстрых реакторах

Нейтронно-физические особенности быстрого реактора таковы, что процесс образования в нем плутония может иметь характер расширенного воспроизводства, когда в реакторе образуется вторичного плутония больше, чем выгорает первоначально загруженного.

В быстром реакторе большую часть актов деления ядерного топлива вызывают быстрые нейтроны с энергией более 0,1 МэВ (отсюда и название «быстрый» реактор). При этом в реакторе происходит деление не только очень редкого изотопа ^{235}U , но и ^{238}U - основной составляющей природного урана (~99,3%), вероятность деления которого в спектре нейтронов теплового реактора очень низка. Принципиально важно, что в быстром реакторе при каждом акте деления ядер образуется большее количество нейтронов, которые могут быть использованы для интенсивного превращения ^{238}U в делящийся изотоп плутония ^{239}Pu .

В настоящее время наиболее перспективными считаются быстрые бридеры с жидкометаллическим охладителем. Альтернативные разработки представляют собой быстрые бридеры с газовым охлаждением, для которого используется сжатый гелий.

Быстрый жидкометаллический бридерный реактор имеет следующие существенные особенности. Активная зона в таком реакторе имеет малые размеры. По экономическим соображениям реактор должен работать при значительно более высокой плотности мощности, чем та, которая характерна для обычных ядерных реакторов. Поэтому объем активной зоны в бридере составляет всего лишь несколько куб. метров и примерно пропорционален снимаемой с реактора мощности. Плотности мощности в нем составляют около 0,4 МВт/л.

Для отвода тепла, что необходимо во избежание перегрева топлива, через активную зону надо прокачивать жидкий натрий со скоростью в тысячи м³/час. С этой целью топливо в активной зоне располагается в виде многих тысяч тонких вертикальных стержней, между которыми и прокачивается охладитель. Эти стержни обычно именуются тепловыделяющими элементами (ТВЭЛ). Каждый ТВЭЛ запаян в трубку из нержавеющей стали или другого тугоплавкого сплава.

Топливо, загружаемое в реактор, чаще всего находится в керамическом виде, например в форме окислов или карбидов. Керамика выбирается благодаря своей устойчивости при длительном пребывании в условиях высокой температуры и сильного облучения; вместе с тем она весьма тугоплавка и сравнительно инертна по отношению к жидкому металлу. Делящимися компонентами топлива могут быть обогащенный уран-235, плутоний-239 или их смесь. Находящийся в активной зоне уран-238 также обеспечивает безопасную работу реактора. Для эффективной и экономичной работы реактора топливо должно выдерживать облучение потоками нейтронов, во много раз превосходящими те, что существуют сегодня в обычных промышленных реакторах. Вместе с тем скорость сгорания топлива между этапами его воспроизводства здесь по меньшей мере вдвое больше, чем в реакторах на тепловых нейтронах.

Второй особенностью бридерного реактора является зона воспроизводства — «оболочка», заключающая в себе активную зону. Именно в оболочке происходит большинство актов воспроизводства; поэтому она состоит из ^{238}U , находящегося в трубках из нержавеющей стали. (Это может быть уран, который обеднен изотопом ^{235}U , извлеченным из него в процессе обогащения для получения ^{235}U , используемого в качестве топлива в ядерных реакторах; сейчас накопились уже большие запасы такого обедненного урана.) Поскольку в зоне воспроизводства также происходят акты ядерного деления, ее тоже охлаждают, прокачивая через нее жидкий натрий. Вместе с тем эта зона выполняет еще одну важную роль. В ней захватываются не все нейтроны, приходящие из активной зоны; достаточно большая их доля отражается обратно в активную зону, повышая тем самым экономию нейтронного «бюджета».

Натриевый теплоноситель имеет великолепные теплопередающие характеристики. Кроме того, он может использоваться при весьма умеренном давлении; вода при температурах, которые имеются у теплоносителя на выходе из реактора (выше 500° С), создает очень высокие давления. В случае же использования натрия требуется лишь такое давление, которое необходимо для его прокачивания с заданной скоростью в пространстве между стержнями в активной зоне и окружающей ее зоне воспроизводства. По сравнению с водяным и газовым охлаждением натриевое охлаждение позволяет использовать насосы малой мощности. Вместе с тем натрий не вызывает сильной коррозии материалов в реакторе.

Натрий, однако, имеет тот недостаток, что он определенным образом влияет на конструкцию реактора. Поскольку жидкий натрий непрозрачен, необходимо иметь возможность наблюдать за работой реактора и производить перегрузку топлива не совсем «вслепую». Конечно, натрий весьма активен в химическом отношении, и вместе с тем он становится сильно радиоактивным при облучении нейтронами, даже несмотря на то, что его способность захватывать нейтроны сравнительно невелика. По этим причинам натрий не должен соприкасаться с водой или воздухом и следует предусмотреть радиационную защиту персонала, работающего вблизи контуров с жидким натрием.

Пронизывающие активную зону дополнительные многочисленные стержни служат для управления и контроля за безопасной работой реактора. Они поддерживают выход мощности на заданном уровне, а также запускают и останавливают реактор. Стержни изготавливаются из материала, сильно поглощающего нейтроны, например карбида бора или металлического тантала. Меньшая поглощающая способность при примерно тех же размерах управляющих стержней делает их в реакторах на быстрых нейтронах менее эффективными, чем в реакторах на тепловых нейтронах. С другой стороны, в активной зоне тепловых реакторов находится большое количество избыточного топлива с целью компенсации его выгорания и «отравления» реактора продуктами деления. (Последние также захватывают нейтроны, но при этом уже не производится значительных количеств энергии). Излишек топлива требует введения дополнительных регулирующих стержней. Быстрые же бридерные реакторы нуждаются в меньшем числе таких стержней. Это связано с более высокой эффективностью превращения в них ^{238}U в делящийся ^{239}Pu , которая компенсирует выгорание загруженного вначале топлива. Кроме того, быстрые нейтроны поглощаются в них продуктами деления не столь сильно, как тепловые нейтроны в обычных реакторах.

В процессе реакции деления не все нейтроны вылетают в тот момент, когда ядро делится. Некоторая небольшая доля нейтронного «бюджета» пополняется нейтронами, появляющимися при распаде продуктов деления. Следует различать эти «запаздывающие» нейтроны и «мгновенные» нейтроны, возникающие непосредственно в моменты деления ядер. Значение «запаздывающих» нейтронов состоит в том, что они удерживают цепную ядерную реакцию от практически мгновенного нарастания, когда одно поколение нейтронов тут же рождает следующее.

Доля «запаздывающих» нейтронов существенно зависит от вида делящихся ядер. Большинство реакторов на тепловых нейтронах работает на ^{235}U , тогда как быстрые бридеры будут использовать в качестве топлива ^{239}Pu . Доля «запаздывающих» нейтронов при делении ^{235}U составляет около 0,65%, а при делении ^{239}Pu — около 0,3%. Меньшая доля «запаздывающих» нейтронов в последнем случае не является слишком существенным обстоятельством при нормальной работе реактора. Она повышает чувствительность реактора к действию регулирующих стержней, а также к действию других факторов, влияющих на его реактивность, например изменений температуры в активной зоне.

Сейчас известны две конструкции контейнеров для активной зоны, зоны воспроизводства и первичного контура теплопередачи — типа бака и типа петли. В конструкции первого типа в большой бак, заполненный жидким натрием, погружены реакторный сосуд, натриевые насосы, которые забирают натрий из бака и прокачивают его через активную зону и зону воспроизводства, и промежуточные теплообменники, в которых тепло от радиоактивного натрия передается другому потоку натрия. В конструкции петлевого типа в натрий погружен только реакторный сосуд; жидкий металл циркулирует через теплообменные петли, расположенные вне контейнера реактора. Конструкция бакового типа имеет преимущество в значительно более высокой теплоемкости даже в случае выхода насоса из строя, но вместе с тем она требует заливки много большего количества натрия.

В конструкциях обоих типов жидкометаллических бридерных реакторов применяются сложные теплообменные устройства для изоляции циркулирующего через активную зону натриевого потока от парогенераторной установки. В этом и состоит назначение промежуточных теплообменников. Они передают тепло от радиоактивного натрия к нерадиоактивному, который уже затем проходит через парогенератор. Необходимы вспомогательные потоки натрия для перегрева пара и его повторного подогрева после того, как он отдал свою энергию лопаткам паровой турбины.

Наряду с жидкометаллическим привлекает внимание и быстрый бридерный реактор с газовым охлаждением. Основное различие между обоими видами бридеров заключается в использовании гелия под давлением от 70 до 100 атм для переноса тепла из активной зоны реактора к парогенераторам. Поскольку гелий не становится радиоактивным и не реагирует с водой в парогенераторе, здесь, нет нужды в промежуточных теплообменниках. При этом достигается значительное конструктивное упрощение всей системы, если не считать необходимости в компрессорах для создания высокого давления газа. Использование гелия в качестве охладителя в быстрых бридерных реакторах имеет и другие преимущества. Гелий не поглощает нейтроны в активной зоне реактора, в связи с чем, с одной стороны, упрощается регулирование реактора, а с другой — увеличивается производство нового делящегося материала из «заурядного» сырья. Вместе с тем гелий прозрачен и химически инертен, что позволяет визуально следить за

работой реактора и перегрузкой в нем топлива; применение гелия также упрощает конструирование реактора и целиком снимает проблему коррозии реакторных материалов. В быстром бридерном реакторе с газовым охлаждением активная зона, контуры циркуляции гелия и парогенератор целиком размещаются в контейнере высокого давления, изготовляемом из предварительно напряженного железобетона.

Разработка быстрых бридерных реакторов с газовым охлаждением может принципиально привести к созданию установок, во много раз более экономичных, чем быстрые бридеры с жидкометаллическим охлаждением. Нейтроны в гелии замедляются слабее, чем в натрии. Поэтому период удвоения в гелиевом бридере окажется короче. Далее, можно представить себе разработку быстрого бридерного реактора с газовым охлаждением для работы в прямом энергетическом цикле, в котором газовый теплоноситель из реактора будет поступать прямо в газовую турбину, связанную с динамомашинной. Разработка такого цикла могла бы снизить капитальные затраты на строительство быстрых бридерных реакторов.

Наиболее существенной для безопасности работы промышленных ядерных реакторов является их саморегулируемость. Иными словами, они сконструированы так, что самокомпенсируют любую возможную причину, которая может привести к непредусмотренному нарастанию выходной мощности. В реакторах с водяным охлаждением такая компенсация обычно осуществляется уменьшением реактивности, вызванным понижением плотности воды с ростом ее температуры. Однако в быстром реакторе изменение плотности охладителя с температурой может происходить в противоположном направлении.

В быстром бридерном реакторе компенсация может основываться на эффекте Доплера, возникающем при возрастании скорости поглощения нейтронов ^{238}U с ростом температуры топлива в активной зоне. Поскольку внезапное повышение уровня мощности всегда сопровождается ростом температуры топлива, возрастет нейтронное поглощение и соответственно начнет снижаться мощность.

Тот факт, что повышения реактивности можно достичь понижением плотности или количества охладителя, позволяет высказать соображения о других мерах безопасности работы быстрых реакторов с натриевым охлаждением. Допустим, например, что где-либо в пределах активной зоны реактора может незаметно перейти в перегретое состояние пузырек газа или иная полость в жидкости; тогда можно ожидать, что в этой области некоторые ТВЭЛы разрушатся. Это в свою очередь может нарушить плавное течение жидкости. Цепочка таких событий не обязательно приведет к автоматической остановке реактора. Из сказанного следует, что в конструкции реактора следует предусмотреть меры, препятствующие аварии из-за разрушения ТВЭЛов.

Такие меры можно осуществить различными способами. Например, добавление замедлителя, скажем, оксида бериллия, усиливает нейтронный доплер-эффект. Изменение отношения веса охладителя к весу топлива может ослабить эффект пустот в жидкости. Среди других методов можно назвать такое расположение топлива, при котором эффект пустот в охладителе ослабляется возрастанием утечки нейтронов из активной зоны.

В быстром реакторе с тазовым охлаждением проблема пустот не возникает, поскольку пузырьки в газе не могут появляться. Здесь, однако, надо принимать меры предосторожности против внезапного падения давления охладителя, например из-за разрыва сосуда высокого давления. Возможность такой аварии уменьшается при изготовлении реакторного контейнера из предварительно напряженного железобетона.

Экономическое значение быстрых бридерных реакторов заключается, что они позволяют сохранить ресурсы ядерного топлива. Предполагается, что в ближайшие 50 лет использование бридеров позволит уменьшить потребление урана на 1,2 млн. тонн по сравнению с тем, какое было бы без использования бридеров. Это по энергии эквивалентно примерно 3 млрд. тонн угля. Разработка бридерных реакторов должна также привести к постепенному снижению удельных расходов на выработку электроэнергии.

7.4 Ториевый бридинг

Как уже упоминалось, ториевый бридинг заключается в превращении неделящегося природного радионуклида тория, ^{232}Th , в делящийся нейтронами любых энергий изотоп урана ^{233}U . На базе этого нуклида можно создавать атомное оружие, а также хорошее ядерное топливо.

Ториевый бридинг активно развивает Индия. В США также работают два тепловых бридера на ториевом цикле — легководяной реактор в лаборатории атомной энергии Беттис и реактор с расплавленными солями в Окриджской национальной лаборатории.

Лекция 25. ТОРИЕВЫЙ ЯТЦ

ДОБЫЧА ТОРИЕВОЙ РУДЫ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТОРИЯ

1.1 Руды и месторождения тория

1.2 Переработка ториевой руды

1.3 Вскрытие ториевых руд

1.4 Отделение тория

1.5 Получение соединений тория

1.6 Получение металлического тория

ТОРИЕВОЕ ТОПЛИВО

1. ДОБЫЧА ТОРИЕВОЙ РУДЫ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТОРИЯ

1.1 Руды и месторождения тория

Торий встречается во многих минералах (известно 12 собственных минералов): редкоземельный минерал монацит ($3,5-10\% \text{ ThO}_2$), торит (до 77%), торионит ($45-93\%$). Очень богат торием минерал **торит** - минерал подкласса островных силикатов, ThSiO_4 . Примеси U, PЗЭ, Fe, Ca, Mn, P, Al, Ti и др. Оранжевые и черные кристаллы, агрегаты. Твердость 4,5-5; плотность $4,1-6,7 \text{ г/см}^3$. Радиоактивен. Часто метамиктный. Встречается в пегматитах, нефелиновых сиенитах, гранитах. Промышленные скопления в россыпях. Однако он редок, так же как и другой богатый ториевый минерал - торианит $(\text{Th,U})\text{O}_2$, содержащий от 45 до $93\% \text{ ThO}_2$. Торий содержится также в монаците, уранините, цирконе, апатите, ортите и др. **Уранинит** - минерал, безводный оксид урана. Состав непостоянен (U^{4+} окисляется до U^{6+}); примеси Th, PЗЭ, Pb, Fe, Zr. Твердость 6-7; плотность $8-10 \text{ г/см}^3$. Радиоактивен. Разновидности по структуре: кристаллический уранинит - бриггерит (содержит $6-15\% \text{ ThO}_2$) и клеветит ($3-16\% \text{ PЗЭ}_2\text{O}_3$ и $3-8\% \text{ ThO}_2$); колломорфный - настуран, или урановая смолка; аморфные - урановые черни. Главный минерал урана, руда тория, радия. Промышленные месторождения в основном осадочного, осадочно-метаморфогенного, гидротермального, скарнового происхождения. Основной промышленный источник тория - **монацитовые россыпи** (морские и континентальные).

Ториевые руды - условное название природных минеральных образований, содержащих Th в таких соединениях и концентрациях, при которых промышленное использование технически возможно и экономически целесообразно.



Рис. 1. Монацит

Монацит, минерал, фосфат редких земель и тория, $(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$ (иногда он содержит ещё празеодим и другие редкие земли (содержание PЗЭ иногда доходит до 50%), а также уран (до $6,6\% \text{ U}_3\text{O}_8$). Главный рудный минерал тория и важный источник получения цериевых редких земель. Название происходит от нем. Monazit (греч. monázō — бываю один, живу один; уединяться). Кристаллизуется в моноклинной системе, образуя пластинчатые, иногда толстотаблитчатые кристаллы, неправильные зёрна, зернистые массы. В кристаллической структуре монацита изолированные группы $[\text{PO}_4]^{3-}$ связаны с ионами PЗЭ^{3+} в девятирной координации. Обычно сильно радиоактивен. Цвет монацит от жёлтого, жёлто-зелёного до коричневого, красно-бурого и розового. Твердость по минералогической шкале 5—5,5. Плотность колеблется в зависимости от состава от 4900 до 5500 кг/м^3 . Блеск жирный (смоляной) или стеклянный, от непрозрачного до полупрозрачного, хрупок. Встречается как аксессуарный минерал, рассеянный в виде небольших зерен в гранитах и гранито-гнейсах, значительно реже образует скопления в гранитных пегматитах и в гидротермальных жилах.

Торий — характерный элемент верхней части земной коры — гранитного слоя и осадочной оболочки, где его в среднем содержится соответственно $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ и $1,3 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. В земной коре его $8 \cdot 10^{-4}\%$, примерно столько же, сколько свинца (тория в природе больше чем урана). В ничтожных количествах он встречается даже в гранитах. Торий сравнительно слабомигрирующий элемент; в основном он участвует в магматических процессах, накапливаясь в гранитах, щелочных породах и пегматитах. Способность к концентрации слабая. В природных водах содержится особенно мало тория: в пресной воде $2 \cdot 10^{-9}\%$, в морской воде $1 \cdot 10^{-9}\%$. Он очень слабо мигрирует в биосфере и гидротермальных растворах.

Собственно ториевые месторождения неизвестны; Th извлекается попутно из комплексных полиметалльных руд обычно совместно с Nb, Ta, Zr, U, PЗЭ и др. элементами. Содержание Th в таких рудах колеблется от сотых до десятых долей %.

Минеральными носителями тория в рудах являются силикаты, простые и сложные оксиды (титано-тантало-ниобаты), фосфаты и карбонаты, в которых он присутствует в качестве изоморфной примеси. Среди генетических типов ториеносных месторождений выделяются эндогенные и экзогенные. В группе эндогенных месторождений известны магматические, пегматитовые, карбонатитовые, альбититовые, скарновые и гидротермальные. Все они обнаруживают связь со щелочными магматическими породами. К крупнейшим пегматитовым относятся месторождения района Банкрофт (Канада). Из карбонатитовых выделяется торийсодержащее редкоземельное месторождение Маунтин-Пасс в Калифорнии. Максимальные содержания тория в рудах ($3-6\%$) известны на гидротермальном редкоземельном месторождении Стинкампскрааль в ЮАР. Экзогенные месторождения представлены разнообразными (элювиальными, аллювиальными и прибрежно-морскими современными и погребёнными) монацитовыми россыпями. Они являются главным источником тория. Крупнейшие прибрежно-морские россыпи известны в Индии (среднее содержание монацита в песках $0,75\%$) и Бразилии (от 2 до 5%). Самое известное месторождение ураноторианита находится на острове Мадагаскар.

Мировые запасы тория (доступные для добычи)	
Страна	Запасы (в тоннах)
Австралия	300000
Индия	290000
Норвегия	170000
США	160000
Канада	100000
Южная Африка	35000
Бразилия	16000
Прочие страны	95000
Всего	1200000

Месторождения монацита связаны обычно с гранитными пегматитами, реже — с гидротермальными карбонатными жилами в щелочных гранитах, сиенитах. Добывается монацит в основном из речных (аллювиальных) и прибрежно-морских россыпей (например, в Индии (юго-западное побережье, Траванкор), Шри-Ланка, Бразилии, Австралии, Малайзии (аллювиальные оловоносные россыпи), США (прибрежно-морские россыпи монацита во Флориде)), куда он попадает при размыве гранитов и гнейсов, содержащих монацит в качестве характерного акцессорного минерала. Известны и жильные месторождения монацита - на юге Африки.

Россыпи монацита – $\text{PZ}\text{Э}_2\text{O}_3$ один из важнейших минеральных видов редкоземельных россыпей; основной источник получения оксидов цериевой группы и важный - ThO_2 .

Монацит – минерал прочный, устойчивый против выветривания. При выветривании горных пород, особенно интенсивном в тропической и субтропической зонах, когда почти все минералы разрушаются и растворяются, монацит не изменяется. Ручьи и реки уносят его к морю вместе с другими устойчивыми минералами – цирконом, кварцем, минералами титана. Волны морей и океанов довершают работу по разрушению и сортировке минералов, накопившихся в прибрежной зоне. Под их влиянием происходит концентрирование тяжелых минералов, отчего пески пляжей приобретают темную окраску. Так на пляжах формируются монацитовые россыпи.

В силу разнообразия коренных источников монацита, его устойчивости в зоне гипергенеза и высокой миграционной способности россыпи монацита характеризуются широким генетическим сектором: от элювиальных до прибрежно-морских (последние играют главную роль). Большинство россыпей монацита являются комплексными. По фациально-генетическим признакам и парагенезису россыпеобразующих м-лов различаются следующие типы россыпей монацита.

1. Аллювиальные монацитосодержащие россыпи тантало-ниобатов, связанные с массивами гранитоидов и, как правило, не распространяющиеся за их пределы, с содер. монацита первые сотни граммов на кубический метр (Бэр-Велли в США).
2. Аллювиальные россыпи монацита и циркона, формирующиеся на удалении от коренного источника, часто сопровождающиеся эоловыми россыпями. Содержание монацита обычно первые сотни граммов на кубический метр, иногда до нескольких килограммов на кубический метр; отношение монацита к циркону может быть переменным (Малайзия, Пакистан, о-в Тайвань, Бразилия).
3. Современные и другие комплексные прибрежно-морские россыпи в береговой зоне конечных бассейнов седиментации (дельтовые, пляжные, дюнные, подводного склона и морских террас). Их протяженность может достигать десятков километров при мощности песков в современных россыпях 0,5-1,5 м, в древних 6-10 м. В большинстве таких россыпей монацит содержится в резко подчиненном количестве по отношению к ильмениту и циркону (3-3,5 кг/т). Существенно монацитовые россыпи с содер. монацита 150-200 кг/т известны на западном побережье о-ва Шри-Ланка.



Рис.2. Пляж Копакабаны (Бразилия) с монацитовыми песками

В основном монацит добывают в Австралии (75% мировой добычи): «чёрные» пески, насыщенные монацитом в ассоциации с рутилом, ильменитом и цирконом, распространены на восточном и западном побережьях Австралии. Монацит Индии, добываемый с берега Малабара и из Траванкара содержит от 8 до 10% ThO_2 .

Бразильские месторождения монацита с берегов Байи и Эсперито Санто содержат в среднем около 6% ThO_2 .

Монацит в США получают из дюновых песков вблизи Джаксонвилля, Флорида, в штатах Калифорния, Колорадо, Орегон и Вашингтон, а также из золотоносного песка в Центральном Айдахо. Содержание диоксида тория в тайванском монаците колеблется от 4,21 до 6,79%. На Украине монацит добывают из титано-циркониевых россыпей (месторождения на юге Донецкой области).



Рис.3. «Чёрные пески» на пляже г.Мариуполя (Украина).

В России активная добыча ториевых руд началась после окончания 2-ой Мировой войны. В августе 1946 года Л.П. Берия направил И.В. Сталину письмо с представлением на утверждение проекта постановления СМ СССР об организации в Министерстве цветной металлургии Второго главного управления. Задачей этого управления было руководство предприятиями по добыче ториевых руд, получению окиси тория и металлического тория для наработки ^{233}U в специальных ядерных реакторах. Проект предусматривал выплавку 70 тонн металлического тория к середине 1949 года и производство солей тория около 130 тонн в год.



Рис.4. Монацитовый песок.

В 1949 на месторождении монацитовых песков (запасы тория более 1000 тонн) в Алданском районе Якутской АССР была начата добыча тория. В 1977 г. ОАО «Химико-металлургический завод» (ОАО «ХМЗ») Красноярский край был создан участок по получению оксида тория и металлического тория. В 1985 была проведена реконструкция ториевого производства и освоен новый вид продукции – нитрат тория.

В настоящее время наиболее перспективным считается расположенное в Томской области Туганское месторождение тория. Оно способно обеспечить переход на ториевый цикл всех 29 энергоблоков России и 40 энергоблоков бывших стран СЭВ.

На складах предприятия ГУ "Уралмонацит" в 12 км к северо-востоку от г. Красноуфимска (Свердловская область) близ станции Зюря у же почти 50 лет хранится 82000 тонн монацитового концентрата. Объект имеет гордое имя "Каменный пояс". Монацитовый песок собирался на месторождениях России, Монголии, Китая и Вьетнама. Первоначально его предполагалось использовать для нужд атомной промышленности, но выбор уран-плутониевого цикла привел к утрате интереса к монацитам, как к источнику ториевого сырья. В состав монацитового концентрата входят ThO_2 (7,8%) и редкоземельные металлы, в том числе La(13%), Ce(23%), Pr(3%), Nd(11%), Sm(1%), Eu(0,1%), Gd(0,6%), Tb(0,4%), Dy(0,2%), Ho(0,05%), Er(0,2%), Tu(0,05%), Yb(0,03%), Lu(0,05%), Y(0,8%).

После распада СССР Россия потеряла многие сырьевые источники получения РЗЭ, а также и часть предприятий, на которых это сырье перерабатывалось. Поэтому в 1997 г. Правительство Свердловской области - собственник монацитового концентрата, совместно с Минатомом России - основной производитель РЗЭ в бывшем СССР, приняли решение о создании комплекса по переработке монацитового концентрата. С целью реализации этого проекта создано ОАО "Урал-Евро", головное предприятие по проекту в целом - ФГУП "НИКИЭТ". Предполагается, что предприятие переработает монацитовый песок, выделит и разделит редкоземельные элементы, начнёт производство наукоёмкой продукции с участием РЗЭ, а также произведёт ториевое топливо для АЭС. Переработка запасов монацитого песка продлится 20 лет.

Технология производства в Красноуфимске предусматривает вскрытие монацитового концентрата, отделение радиоактивных элементов тория и урана, а также получение суммарного дезактивированного редкоземельного концентрата и реабилитация территории, где располагались склады с концентратом. В Заречном будет создан производственный цикл, включающий разделение и получение высокочистых индивидуальных редкоземельных элементов и выпуск на их основе высокотехнологичной товарной продукции

Хранилища монацитового концентрата, расположенные в Красноуфимском районе, будут накрыты металлическими ангарами, вокруг планируется возвести бетонный забор, а по всему периметру установить систему сигнализации, видеонаблюдение и контрольно-пропускные пункты.

В 2006 г. из 19 хранилищ монацитового концентрата два были накрыты металлическими ангарами, еще четыре склада, находившиеся в наиболее аварийном состоянии, получили дополнительную защиту в 2007 году.

1.2 Переработка ториевой руды

На пляжных месторождениях монацитовый песок перемешан с кварцевым, цирконовым, рутиловым. В состав песков кроме монацита, входят такие минералы, как циркон, ильменит, касситерит и др.

Поэтому первая стадия производства тория – получение чистого монацитового концентрата. Для отделения монацита используют разные способы и приспособления. Первоначально грубо отделяют его на дезинтеграторах и концентрационных столах, используя разницу в плотности минералов и их смачиваемости различными жидкостями. Тонкого разделения достигают путем электромагнитной и электростатической сепарации. Магнитная сепарация приводит к разделению монацитового песка на три фракции: сильномагнитную — ильменит, слабомагнитную — монацит и немагнитную — циркон, кварцевый песок, рутил и гранат. Полученный концентрат содержит 95...98% монацита. Он и является промышленным сырьём для производства металлического тория, его диоксида и других соединений.

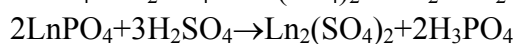
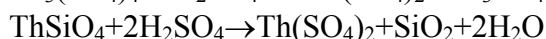
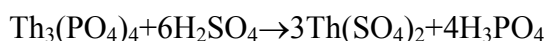
Отметим, что многочисленные сложности ториевого производства усугубляются необходимостью надежной радиационной защиты.

Анализ содержания тория в исходных и конечных продуктах проводят методом флюоресцентной рентгеновской спектроскопии или спектральным анализом порошков с применением дуги постоянного тока. Торий в монаците иногда определяют метилоксалатом и тетрахлорфталевой кислотой.

1.3 Вскрытие ториевых руд

Монацитовый концентрат вскрывают кислотным или щелочным способом. Выбор способа определяется тем, что чистый монацит легко растворяется при обработке горячей концентрированной H_2SO_4 , тогда как руды, в состав которых входят более устойчивые минералы, приходится подвергать сплавлению с КОН.

Кислотный способ. Для вскрытия минерала в промышленных условиях, монацитовый концентрат обрабатывают горячей (температура 200°C) концентрированной серной кислотой (иногда – с добавкой плавиковой кислоты)



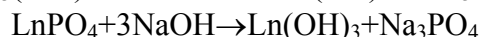
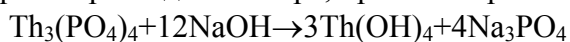
В результате получается экстракт, свободный от фосфата. Продукты сульфатизации растворяют в воде. При этом в раствор переходят растворимые в воде сульфаты тория, урана и редких земель растворимы в воде. Полученную пасту нейтрализуют и затем обрабатывают соляной кислотой. Отделение сопутствующих элементов основано на различной растворимости полученных хлоридов. Иногда используют экстракцию трибутилфосфатом, позволяющую более тонко отделить примеси.

Замечание. При разложении монацита серной кислотой избыток ее полностью не отгоняют, так как сульфат тория значительно легче растворим в смеси свободных кислот, серной и фосфорной, чем в растворе с малым содержанием кислоты; кроме того, при соответствующем разбавлении водой из последнего могут выделиться в осадок фосфаты тория.

Щелочное вскрытие. При вскрытии щелочным способом проводится сплавление монацита с едким натром ($300\text{--}400^\circ\text{C}$), карбонатом натрия ($800\text{--}900^\circ\text{C}$) или известью (1000°C) при высокой температуре.

Замечание. Сплавление с бикарбонатами щелочных металлов в случае монацита неудобно, так как полное его разложение достигается лишь после многократного повторения операции.

Плав выщелачивают содой, содержащей ионы фтора. Возможна и обработка при повышенной температуре концентрированным раствором едкого натра, при этом протекают следующие реакции:



В случае щелочного вскрытия ценнейшие компоненты монацита остаются в осадке в виде твердых гидроокисей, которые затем превращают в растворимые соединения. Продукты вскрытия обрабатывают водой для удаления соединений фосфора.

Однократное сплавление обеспечивает почти полное разложение таких минералов, как монацит, циркон, касситерит, ильменит и бетафит.

Кроме описанных разработаны способы хлорирования монацита, восстановления фосфатов в электродуговой печи коксом в смеси с известью и полевым шпатом, сплавления с фторосиликатами, экстракция тория окисью мезитила (применима к разнообразным типам руд, как, например, монацит, торианит, торит, эвксенит и эшенит), выделение тория из монацита гидролизом мочевины в присутствии муравьиной кислоты, выделение тория из монацита и ураноторианита методом распределительной хроматографии на целлюлозе и др.

Для выделения тория из монацита, при получении чистых соединений тория рекомендуют проводить несколько последовательных осадений теплым раствором тиосульфата натрия с окончательным выделением тория в виде оксалата.

1.4 Отделение тория

Выделение тория из руд и минералов чрезвычайно затруднено, поскольку монацит содержит элементы, по свойствам близкие к торию, – редкоземельные металлы, уран и др. Поэтому после окончания стадии вскрытия основной задачей является отделение тория от редкоземельных элементов. Для этой цели используют различие растворимостей гидроксидов и некоторых солей тория и редкоземельных элементов, экстракционные и ионообменные методы.

При нейтрализации кислых растворов, содержащих торий и лантаноиды, первый полностью осаждается в интервале pH от 3,5 до 5,5, а последние – в интервале pH от 6,2 до 8,2. Растворение смешанных гидроксидов кислотой также происходит последовательно при достижении в растворе вышеуказанных значений pH. Аналогичная картина получается при осаждении фосфатов тория и редкоземельных элементов или их растворении в кислоте. Фосфат тория из сернокислых растворов осаждается при достижении pH около единицы, а фосфаты редкоземельных элементов в интервале pH от 2,3 до 4,5. Метод нейтрализации кислого раствора после кислотного вскрытия руды или кислотного растворения осадка после щелочного вскрытия руды позволяет получить концентрат тория, содержащий некоторое количество редкоземельных элементов, урана, железа, титана, кремния, фосфора и хлора, и концентрат редкоземельных элементов. Концентрат растворяют в кислоте, после чего проводят экстракционное отделение чистого тория.

Концентрирование тория можно осуществлять осаждением тория в виде сульфата или оксалата. Гидроксида тория и редкоземельных элементов обрабатывают 50%-ной H_2SO_4 так, что в осадок выделяется сульфат тория с примесями редкоземельных элементов, урана, железа, фосфора и кремния. Для дальнейшей очистки от примесей сульфат тория обрабатывают едким натром, полученные гидроксиды растворяют в серной кислоте и осаждают сульфат тория. Последний переводят в нитрат.

При обработке кислого раствора смесью концентрированных серной и фосфорной кислот сначала осаждается основная масса редкоземельных элементов, затем из упаренного раствора выделяется сульфософосфат тория.

Концентрирование тория с помощью щавелевой кислоты осуществляется растворением гидроксидов тория и редкоземельных элементов в соляной кислоте с последующим осаждением менее растворимого оксалата тория щавелевой кислотой. Осадок снова переводят в гидроксид, а гидроксид растворяют в азотной кислоте, после чего подвергают дополнительной очистке экстракцией ТБФ.

В промышленных условиях чаще всего из водных растворов торий и уран экстрагируют несмешивающимся с водой трибутилфосфатом. Разделение урана и тория происходит на стадии избирательной рекстракции. При определенных условиях торий из органического растворителя перетягивается в водный раствор азотной кислоты, а уран остается в органической фазе.

В качестве экстрагентов могут применяться также метилизобутилкетоны, пентаэфир, оксид мезитила, моно- и диэтилфосфаты, β -дикетоны. Исключительно высокие коэффициенты распределения тория дают моно- и диалкилфосфаты в инертных растворителях. Они извлекают торий (IV), цирконий (IV), нептуний (IV), плутоний (IV). Коэффициенты распределения достигают нескольких тысяч, а избирательность извлечения достигается подбором кислотности раствора и концентрации экстрагента.

Торий от урана можно отделить с помощью диэтилового эфира, который экстрагирует только уран. 0,25 М раствор ТТА в бензоле при pH=1 и выше количественно экстрагирует торий, при этом актиний и редкоземельные элементы практически не экстрагируются. Ионы урана (IV), плутония (IV), нептуния (IV), циркония (IV), гафния (IV) и (III) экстрагируются с торием, но при рекстракции водным 1 М раствором кислоты остаются в органической фазе. Вместо ТТА можно использовать 1-(3,4-дихлорфенил)-4,4,5,6,6,6-гексафторгександиол-1,3, комплекс которого с торием растворим значительно лучше комплекса тория с ТТА.

Для отделения тория от редкоземельных элементов может быть использована экстракция тория оксидом мезитила из солянокислого раствора, насыщенного нитратом алюминия.

Отделение тория от других элементов может осуществляться хроматографией на катионите и анионите. Четырехзарядный ион тория прочно адсорбируется катионитом и в отличие от одно-, двух- и трехзарядных ионов, в частности ионов редкоземельных элементов, не может быть вымыт с катионита азотной и соляной кислотами любых концентраций. Для его элюирования необходимо применять комплексообразователи, например щавелевую, лимонную, молочные кислоты, $NaHSO_4$, фторид, карбонат.

Торий легко отделить от урана, нептуния, плутония (но не Pu^{III}), протактиния и других металлов, образующих устойчивые комплексы с соляной кислотой, фильтрованием через анионит, на котором торий не задерживается, так как не образует с HCl устойчивого комплекса. Следует подчеркнуть, что цирконий в

отличие от тория даёт анионный комплекс и адсорбируется анионитом. Этот метод не пригоден для определения от редкоземельных элементов и актиноидных элементов в степени окисления +3.

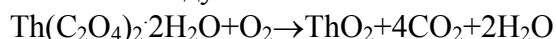
С азотной кислотой торий образует анионные комплексы, поэтому из достаточно концентрированных растворов азотной кислоты он адсорбируется на анионите и может быть отделён от щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, актиния, циркония и даже урана. Отделение от последнего происходит при нагревании колонки. Элюирование урана ведётся 4 М HNO₃, а тория – водой.

Замечание. При анализе монацитов торий десорбируют с целлюлозной колонки эфиром, содержащим 12,5% (по объёму) HNO₃.

1.5 Получение соединений тория

Технологически наиболее важными для использования в качестве ядерного горючего или для его получения, в частности для получения металлического тория, являются двуокись тория, тетрафторид и тетрахлорид тория.

Диоксид ThO₂ образуется при сгорании металла на воздухе, при прокаливании гидроксида, а также некоторых солей – нитрата, карбоната. Это исключительно высокоплавкое соединение – т. пл. 3350° С, т. кип. 4400° С; реагирует с оксидами металлов при 600–800° С, образуя двойные оксиды (тораты), например, K₂ThO₃, BaThO₃, ThTi₂O₆. ThO₂ устойчив к действию кислот и восстановителей. Обычно двуокись тория получают из оксалата его прокаливанием на воздухе:

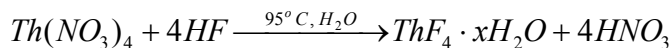
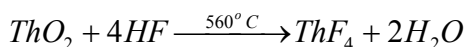


Гидроксид Th(OH)₄ получают взаимодействием солей тория с растворами щелочей. Аморфное вещество; устойчиво при 260–450° С, выше 470° С превращается в ThO₂.

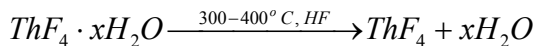
Для практики наиболее важны фторид ThF₄ и иодид ThI₄. Первый используют для получения тория электролизом и для расплавления его в азотной кислоте: чистый торий в чистой HNO₃ не растворяется, необходима добавка фторида. Тетраиодид же используют для получения тория высокой чистоты, поскольку при температуре выше 90°С это соединение способно к термической диссоциации:



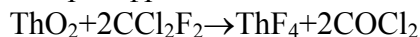
Тетрафторид тория получают фторированием диоксида тория фтористым водородом при 500°С или прямым осаждением фторида тория из раствора нитрата тория 70%-ной плавиковой кислотой при нагревании:



Из гидрата фторида тория безводную соль получают прокаливанием:

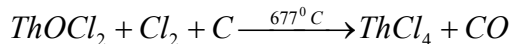
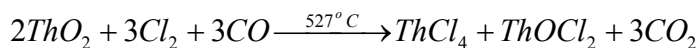
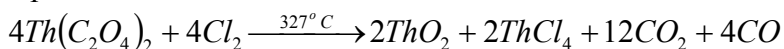


Возможно фторирование диоксида тория фреоном-12:

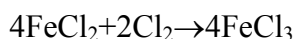
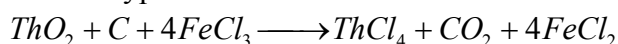


Тетрафторид ThF₄ имеет т. пл. 1100° С, т. кип. 1650° С, растворим в воде, образует кристаллогидраты.

Тетрахлорид тория получают хлорированием оксалата хлором или четырёххлористым углеродом в присутствии угля. Реакция протекает по схеме:



Хлорирование диоксида тория, смешанной с углём, при 800°С в присутствии FeCl₃ ведётся в расплавленной смеси NaCl и KCl. Процесс протекает по уравнениям:



Процесс может идти при 900°С без катализатора FeCl₃, но в этом случае необходимо применять углерод с высокой реакционной способностью.

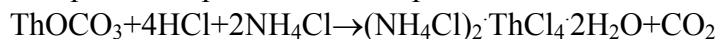
Тетрахлорид ThCl₄ имеет т. пл. 770° С, т. кип. 921° С, растворим в воде, низших спиртах, эфирах, ацетоне, бензоле. Образует гидраты с 2, 4, 7 и 12 молекулами воды.

Тетрабромид ThBr₄ имеет т. пл. 679° С, т. кип. 857° С, образует гидраты с 7, 8, 10 и 12 молекулами воды, а также сольваты с аммиаком и аминами.

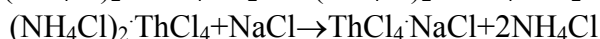
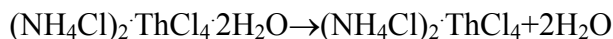
Тетраиодид ThI₄ имеет т. пл. 566° С, т. кип. 837° С, хорошо растворим в воде с образованием гидратов, при нагревании и действии света разлагается с выделением I₂.

Для получения металлического тория используют двойной хлорид тория и натрия, который получают по следующей схеме. Сначала осаждают карбонатом натрия оксикарбонат тория ThOCO₃, который

растворяют в избытке 37%-ной соляной кислоты; затем раствор упаривают в присутствии хлористого аммония для предотвращения гидролиза. Процесс идёт по реакции:



Полученную двойную соль смешивают с NaCl и затем обезвоживают нагреванием до 260° С в атмосфере хлористого водорода:



При нагревании тория в атмосфере водорода при 400–600 °С образуется гидрид ThH₂. Темно-серые кристаллы, быстро разлагающиеся при действии влаги воздуха с образованием диоксида.

Монокарбид ThC получают взаимодействием металлического тория со стехиометрическим количеством углерода, его т. пл. 2625° С. Дикарбид ThC₂ получают взаимодействием металлического тория с избытком углерода или восстановлением ThO₂ углеродом при 1500° С. Его т. пл. 2655° С, т. кип. 5000° С, разлагается водой и разбавленными кислотами с образованием углеводородов, на воздухе окисляется при 600–700° С до ThO₂.

1.6 Получение металлического тория

Торий высокой чистоты получают восстановлением диоксида, тетрафторида или тетрахлорида тория металлическим кальцием, тетрахлорида – магнием или амальгамой натрия при температурах 900-1000°С, а также электролизом тетрафторида в расплаве KCl-NaCl или электролизом двойной соли NaCl·ThCl₄.

Металл получается в виде порошка. Превращение порошка в компактный металл проводится спеканием его после обезгаживания при 1300°С под давлением 3,5 т/см² в атмосфере аргона. Иногда ториевый порошок спекают в вакууме при 1100...1350°С.

Ещё более чистый торий может быть получен разложением тетраиодида тория на накаливаемой вольфрамовой нити. При этом образуется пирофорный порошок, который под давлением 1,5 т/см² при 1450°С спрессовывается в компактный металл.

2. ТОРИЕВОЕ ТОПЛИВО

Как уже упоминалось в предыдущих лекциях, изотоп ^{232}Th не склонен к реакции деления под действием нейтронов, однако он вступает с нейтронами в ядерную реакцию конечным продуктом которой является изотоп урана ^{233}U , способный к делению нейтронами любых энергий, в том числе – тепловых. Уран-233 – прекрасный компонент ядерного оружия, но он может использоваться и в качестве реакторного топлива. Процесс, использования тория в энергетике, однако, требует сильного нейтронного источника, ядерного реактора на урановом или плутониевом топливе для облучения тория. Таким образом, торий не исключает, а только уменьшает потребность в уране.

^{233}U выделяют из облученного тория, превращают в топливо или сжигают в атомном реакторе. Однако технология достаточно сложная, так как отработавшее ториевое топливо очень плохо растворяется в азотной кислоте, а ^{233}U представляет серьёзную радиационную опасность из-за присутствия ^{232}U и сильных гамма-излучающих продуктов его распада.

Облучённый в реакторе торий растворяют в присутствии азотнокислого алюминия 12 M HNO_3 при температуре $105\text{--}115^\circ\text{C}$ в присутствии фтористоводородной кислоты для ускорения процесса. Азотнокислый алюминий препятствует образованию фторида тория. Далее проводят экстракцию тория и урана 40%-ным раствором ТБФ в керосине. При этом протактиний и часть осколков деления остаются в водной фазе, из которой протактиний извлекается адсорбцией на двуокиси марганца или хроматографически. Торий от ^{235}U отделяют реэкстракцией $0,1\text{ M HNO}_3$. После указанных операций каждая фракция подвергается дополнительной очистке.

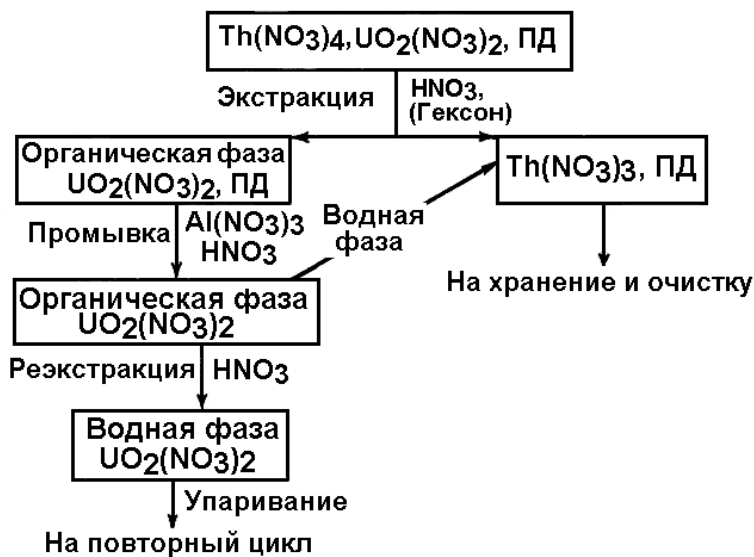


Рис. 1. Упрощенная схема выделения ^{235}U из облучённого тория.

В случае экстракции 5%-ным раствором ТБФ в керосине в водной фазе оказывается торий, протактиний и осколки деления, а уран извлекается ТБФ. Из водной фазы торий извлекается 40%-ным ТБФ в керосине. Затем проводится отделение протактиния и очистка каждой из фракций от осколков деления экстракцией или адсорбцией на силикагеле. Отделение протактиния может проводиться и из первоначального раствора.

Отделение тория от урана может осуществляться экстракцией из азотнокислотного раствора гексоном. Схема процесса приведена на Рис.1.

Возможность реализации ториевых топливных циклов изучается с середины 70-х годов 20-го века, однако значительно менее интенсивно, чем урановых или уран-плутониевых циклов. Основные исследовательские и конструкторские работы проводились в Германии, Индии, Японии, России, Великобритании и США. Было проведено также и пробное облучение ториевого топлива в реакторах до получения высокого уровня выгорания. Полностью или частично загружались ториевым топливом несколько опытных реакторов.

К заслуживающим внимания экспериментам по ториевому циклу относятся следующие:

В период с 1967 по 1988 годы в Германии более 750 недель эксплуатировался высокотемпературный реактор AVR (г. Jülich) с газовым охлаждением с насыпным бланкетом при мощности 15 МВт. 95% всего периода реактор работал на ториевом топливе. Топливо представляло собой 100000 топливных элементов в виде шариков, изготовленных из тория и высокообогащённого урана, помещённых в графитовую оболочку. Общий вес ториевого топлива составлял 1360 кг; торий использовался в смеси с высокообогащенным ураном. Максимальная глубина выгорания составила 150000 МВт·сутки/т. На базе реактора AVR был разработан 300 МВт-реактор THTR-300 (г. Hamm-Uentrop), проработавший с 1983 по 1989 годы; реактор работал на насыпном бланкете из 674000 элементов, из которых больше половины представляло собой уран-

ториевое топливо, а остальные - графитовый замедлитель и нейтронные поглотители. ТВЭЛы непрерывно обновлялись при загрузке, и в среднем прошли через реактор шесть раз. Производство топлива было поставлено на промышленную основу.

Ториевые ТВЭЛы, состоящие из тория и урана в соотношении 10:1, в течение 741 суток облучались в реакторе Dragon мощностью 20 МВт в английском городе Уинфит. Реактор Dragon эксплуатировался в рамках совместного проекта, в котором, наряду с Великобританией, с 1964 по 1973 годы участвовали Австрия, Дания, Швеция, Норвегия и Швейцария. Ториево-урановое топливо использовалось для производства ^{233}U , который заменял потребляемый ^{235}U примерно в том же соотношении. Топливо могло работать в реакторе в течение шести лет.

В Нидерландах в течение трех лет эксплуатировался гомогенный реактор с водяной смесью мощностью 1 МВт. В реакторе использовалось топливо в виде раствора высокообогащенного урана и тория; с целью удаления продуктов деления непрерывно велась переработка, в результате которой с высоким КПД производился ^{233}U .

В 1967-1974 годах в США работал высокотемпературный реактор с газовым охлаждением Peach Bottom на уран-ториевом топливе мощностью 110 МВт производства компании General Atomic. Реактор Fort St Vrain был единственным в США коммерческим реактором, работавшем на ториевом топливе; этот реактор также был сконструирован на базе немецкого AVR и проработал с 1976 по 1989 годы. Это был высокотемпературный реактор (1300°C) с графитовым замедлителем и гелиевым охлаждением с проектной мощностью 842 МВт (330 МВт электрических). Топливные элементы были изготовлены из карбида тория и карбида Th/U-235 в виде микросфер, для удержания продуктов деления, покрытых диоксидом кремния и пироуглеродом. ТВЭЛы имели форму шестигранных колонн ("призм"). В реакторе использовалось почти 25 тонн тория; глубина выгорания составила 170000 МВт·сутки/т.

Исследования ториевого топлива для легководных реакторов типа PWR проводились на американском реакторе Shippingport; в качестве исходного делящегося материала топлива использовались ^{235}U и плутоний. Был сделан вывод, что торий серьезно не повлияет на режимы работы и сроки эксплуатации активной зоны. Здесь же с 1977 по 1982 годы успешно прошли испытания легководного бродерного реактора затравочно-бланкетного типа на ториево-урановом топливе, покрытым сплавом циркония.

В Индии в 1996 году в Калпаккаме в качестве источника нейтронов был запущен экспериментальный исследовательский реактор Kamini мощностью 30 кВт, работавший на ^{233}U , полученном путем облучения ThO_2 на другом реакторе. Реактор был построен неподалеку от бродерного реактора на быстрых нейтронах мощностью 40 МВт, в котором и облучался ThO_2 .

В Индии ториевое топливо использовали для повышения эффективности атомного реактора АЭС. С этой целью после запуска в блоки 1 и 2 АЭС в Какрапаре было загружено 500 кг ториевого топлива. Первый блок АЭС был первым в мире реактором, в котором для выравнивания мощности в активной зоне использовался не обедненный уран, а торий. Работая на ториевом топливе, 1-й блок вышел на полную мощность за 300 суток, а 2-й блок - за 100 суток. Обладая запасами тория, в шесть раз превышающими запасы урана, Индия в качестве основной задачи промышленного производства энергии поставила задачу внедрения ториевого цикла, которая будет решаться в три этапа:

- 1) тяжеловодные реакторы CANDU, работающие на топливе из природного урана, будут использоваться для наработки плутония;
- 2) реакторы-бродеры на быстрых нейтронах (FBR) на основе полученного плутония будут производить ^{233}U из тория;
- 3) перспективные тяжеловодные реакторы будут работать на ^{233}U и тории, получая 75% энергии из тория.

Отработанное топливо затем будет перерабатываться для восстановления делящихся материалов и их последующей переработки.

Южная Африка планирует начать эксплуатацию реактора PBMR (реактор аналогичен немецкому THTR 300, но работает только на уране) на ториевом топливе.

В начале 21-го века в России было создано основанное на тории топливо специально под реакторы серии ВВЭР-1000, с учетом стандартных параметров урановых топливных сборок, на которых работают реакторы этого типа. К сожалению, оказалось, что уровень эмиссии нейтронов из тория в ходе сжигания в реакторе ВВЭР-1000 на 10% выше, чем у урана, что подвергает риску возможность контролировать реакцию.

Были рассмотрены также различные схемы загрузки ВВЭР-1000 торий-плутониевым оксидным топливом. Удалось получить оптимальные составы торий-плутониевого топлива и оптимальные схемы загрузок и перегрузок топлива для легководных реакторов серийной конструкции.

В качестве еще одной возможности развития торий-урановой энергетики рассматриваются подкритические комплексы на ускорителях (ADS). В комплексах с ускорителями высокоэнергетическими нейтронами производятся за счет реакции расщепления ядер высокоэнергетическими протонами ускорителя, соударяющимися с тяжелыми ядрами мишени (свинец, свинец-висмут или другие элементы). Эти нейтроны

можно направить в субкритический реактор, содержащий торий, где нейтроны производят ^{233}U и обеспечивают его деление. Существует возможность обеспечения самоподдерживающейся реакции деления, которую можно направить либо на производство энергии, либо на трансмутацию актиноидов, образующихся в результате U/Pu топливного цикла. Использование тория вместо урана означает, что в самом реакторе ADS будет производиться меньшее число актиноидов.

Конструкторские решения по перспективным реакторам на ториевом топливе включают:

- Легководные реакторы, использующие в качестве топлива оксид плутония (PuO_2), оксид тория (ThO_2) и (или) оксид урана (UO_2), из которых изготавливаются стержневые ТВС.
- Высокотемпературные реакторы с газовым охлаждением (HTGR) двух типов - с насыпным бланкетом и призматическими топливными сборками.
- Газотурбинные модульные реакторы с гелиевым охлаждением (GT-MHR). Результатом проведенных в США исследований на высокотемпературных реакторах типа HTGR стали призматические ТВС. Использование гелия для охлаждения при высоких температурах и сравнительно небольшая выходная энергия на модуль (600 МВт) позволяет скомбинировать модульную конструкцию с газовой турбиной (цикл Брайтона), что повышает производство тепловой энергии почти на 50%. Активная зона таких реакторов допускает применение широкого спектра конструкций ТВС, в том числе VOU/Th и Pu/Th . Использование VOU/Th -топлива было продемонстрировано на американском реакторе Fort St Vrain.
- Модульный реактор с насыпным бланкетом (PBMР). Сконструирован в Южной Африке на основе результатов проведенных в Германии исследований. Позволяет использовать ториевые насыпные бланкеты.
- Реакторы на солевом расплаве. Перспективный реактор-бридер, в котором ториевое топливо используется в виде солевого расплава, не требуя дополнительного внешнего охлаждения. Хладагент первичного контура проходит через теплообменник, где тепловая энергия реакции деления передается в рабочий материал вторичного контура с целью генерации пара.
- Перспективные тяжеловодные реакторы (AHWR). В Индии в настоящее время ведутся работы по этому направлению. Как и канадский реактор CANDU-NG, индийский реактор мощностью 250 МВт охлаждается обычной водой. Основная часть активной зоны состоит из смеси оксидов тория и ^{233}U в подкритическом состоянии; пропорции смеси таковы, что ^{233}U самовоспроизводится. Реакция управляется несколькими затравочными зонами на основе обычного MOX-топлива.

Можно использовать ториевый ЯТЦ и для утилизации плутония. Торий-плутониевое топливо можно рассматривать как альтернативу МОКС (U, Pu) топливу. В этом случае реактор работает на плутонии, производя делящийся ^{233}U , который после разделения используется в составе уран-ториевого топливного цикла. Германия пыталась использовать торий-плутониевое топливо на легководных реакторах. Так 60-мегаваттный реактор Lingen типа BWR в Германии одно время работал на Th/Pu -ТВЭЛлах.

Отметим, что торий в настоящее время в качестве сырья для производства ядерного топлива для АЭС не применяется в силу следующих причин:

- Запасы дешёвого урана достаточно велики;
- Извлечение тория сложнее и дороже из-за отсутствия богатых месторождений;
- Образование ^{232}U , который, в свою очередь, образует β -активные ядра ^{212}Bi , ^{208}Te , распад которых сопровождается жёстким γ -излучением. Это затрудняет производство, транспортировку и эксплуатацию ТВЭЛов;
- Переработка облучённых ториевых ТВЭЛов сложнее и дороже переработки урановых.

В связи с трудно решаемыми проблемами, возникшими с уран-плутониевым (МОКС) топливом, в последние годы разрабатывается другой вид топлива – торий-плутониевое топливо. Ожидается, что новое топливо позволит не только справиться с уничтожением плутония, но и окажется вдвое дешевле МОКС. Основа нового топлива – торий и оружейный плутоний, смесь которых поставляется в виде топливныхборок на обычные ядерные реакторы, где она и сжигается, попутно производя электроэнергию. В отличие от схемы производства МОКС, производство ториевой комбинации не потребует каких-либо дорогостоящих модификаций и перестроек в реакторах, которые будут использовать ее в качестве топлива – именно это обстоятельство было одним из самых больших препятствий на пути осуществления программы МОКС. Разработчики альтернативной схемы уничтожения оружейного плутония говорят также, что свойства отработанного топлива, получаемого после сжигания в реакторах комбинации тория и плутония, исключают любую возможность вновь использовать оружейные качества, которые содержались в плутонии до его ликвидации в реакторе. Что же касается МОКС, то из отработанного топлива, получаемого после сжигания оксидов урана и плутония, можно вновь извлечь плутоний оружейного уровня и применить его для производства бомб. Новое топливо также хорошо тем, что его можно производить на уже имеющихся у России предприятиях.

Лекция 26. ПЕРЕРАБОТКА ОБЛУЧЕННОГО УРАНОВОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

ОТРАБОТАННОЕ ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО

ВРЕМЕННОЕ ХРАНЕНИЕ ОЯТ.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОЯТ

ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ОЯТ

ТРАНСПОРТИРОВКА РАДИОНУКЛИДОВ

РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

6.1 Регенерация ядерного топлива

6.2 Особенности переработки отработавшего ядерного топлива

6.3 Вскрытие твэлов с ОЯТ

6.4 Растворение ядерного топлива

6.5 Очистка и выделение урана, плутония и непуния

6.5.1 Урановая ветвь

6.5.2 Плутониевая ветвь

6.5.3 Выделение и очистка непуния

1. ОТРАБОТАННОЕ ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО

Отработанное ядерное топливо (ОЯТ) — особый вид радиоактивных материалов. Облученные тепловыделяющие элементы, извлеченные из реактора после их отработки, обладают значительной накопленной активностью. Различают два вида ОЯТ: 1) ОЯТ промышленных (военных) реакторов, которое имеет химическую форму как самого топлива, так и его оболочки, удобную для растворения и последующей переработки и 2) ОЯТ - твэлы энергетических реакторов. ОЯТ промышленных реакторов перерабатывают в обязательном порядке, тогда как ОЯТ энергетики перерабатывают далеко не всегда. Энергетическое (гражданское) ОЯТ относят к высокоактивным отходам, если не подвергают дальнейшей переработке, или к

ценному энергетическому сырью, если подвергают переработке.

Из-за того, что далеко не все страны придерживаются тактики замкнутого ядерного цикла, ОЯТ в мире постоянно увеличивается (Рис.1).

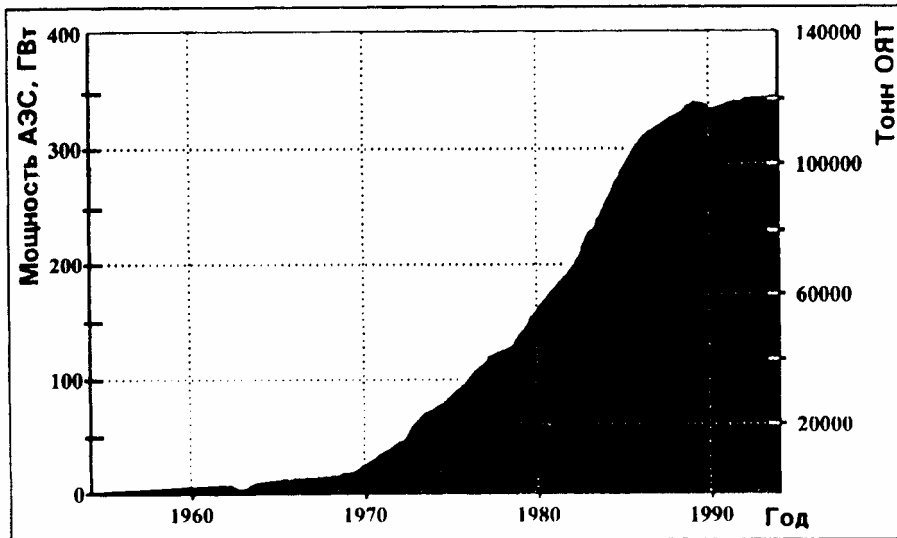


Рис. 1 Накопление отработавшего ядерного топлива в мире

2 ВРЕМЕННОЕ ХРАНЕНИЕ ОЯТ.

Основная масса выгруженного из реактора ОЯТ размещается в хранилищах на площадках АЭС или централизованных хранилищах при промышленных (военных) реакторах.

Замечание. В России хранилища при реакторах, АЭС и заводах регенерации (военные реакторы), не имеют принципиальных отличий, а различаются только объемом и временем хранения: при реакторах - на 3 года, на отдельно стоящих АЭС - на 10 лет работы АЭС, на заводах регенерации - на 1 год работы завода.

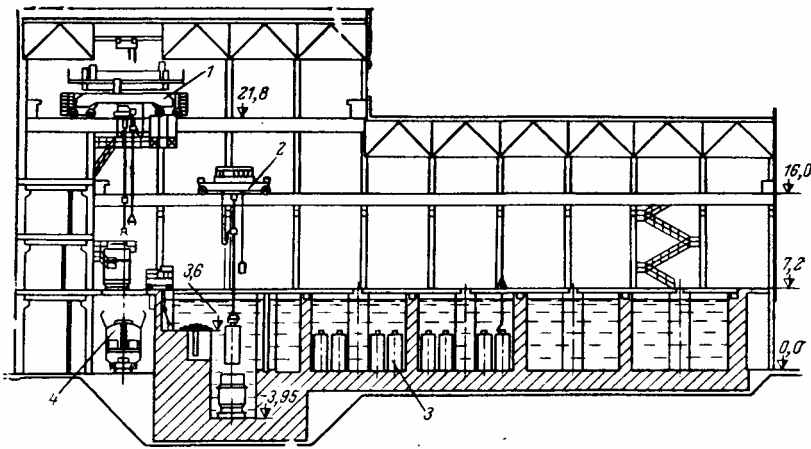


Рис. 2 Хранилище отработавшего топлива ВВЭР-440 (продольный разрез):

1-кран мостовой грузоподъемностью 125/20 т; 2—кран мостовой грузоподъемностью 15 т; 3 - чехол с ТВС; 4 - транспортный вагон-контейнер

Когда отработавшее топливо извлекается из реактора, оно обычно помещается в водный бассейн. Вода служит экраном для радиации и охладителем. В качестве альтернативы хранению, в бассейнах часть отработавшего топлива хранится на поверхности земли в бетонных или стальных контейнерах, называемых «сухими контейнерами».

Извлеченное из активной зоны энергетического реактора ТВС с отработанным ядерным топливом хранят в бассейне выдержки на АЭС в течение 5-10 лет для снижения в них тепловыделения и распада короткоживущих радионуклидов. Этой операцией, обязательной для всех АЭС, завершается топливный цикл реактора. Отметим, что в 1 кг отработавшего ядерного топлива АЭС в первый день после его выгрузки из реактора содержится от 26 до 180 тыс. Ки радиоактивности. Через год активность 1 кг ОЯТ снижается до 1 тыс. Ки, через 30 лет—до 0,26 тыс. Ки, т.е. через год после выемки, в результате распада короткоживущих радионуклидов активность ОЯТ сокращается в 11 - 12 раз, а через 30 лет - в 140 - 220 раз и дальше медленно уменьшается в течение сотен лет.

Типовое отдельно стоящее хранилище отработанного топлива (**Рис. 2**) состоит из трех основных отделений: приема, перегрузки выдачи транспортных контейнеров; хранения топлива; технологических систем и служб обеспечения условий хранения топлива. Стены и дно бассейна покрыты двойной металлической облицовкой из углеродистой и нержавеющей стали. В случае появления протечек, вода через внутреннюю облицовку попадает в зазор между облицовками, ее собирают и возвращают в отсеки бассейна. Отсеки бассейна имеют щелевое перекрытие, которое обеспечивает нормальные условия работы персонала. Щели перекрытия являются транспортными путями развозки чехлов с топливом и обеспечивают необходимый порядок расстановки чехлов в отсеках бассейна. Отработанное топливо хранят под защитным слоем воды. Такой способ обеспечивает надежное хранение отработавшего топлива, требует несложной технологии его обслуживания и одновременно обеспечивает ряд требований биологической защиты в процессе выполнения всех технологических операций при прямом визуальном контроле, постоянного надежного отвода тепла от сборок, выполнения технологических процессов перегрузки и хранения топлива с помощью незначительного количества простого оборудования.

Для поддержания нужного качества воды в бассейне предусмотрена очистка ее по двухступенчатой схеме: на первой ступени воду очищают от взвешенных продуктов коррозии, а на второй - от растворенных солей; на обеих ступенях одновременно проводят очистку от радиоактивных загрязнений. На первой ступени применяют оборудование и фильтрующие материалы двух типов: намывные фильтры патронного типа с использованием вспомогательного фильтрующего материала - перлита; насыпные фильтры с использованием в качестве фильтрующего материала ионно-обменной смолы (катионита). Вторую ступень выполняют в виде двух фильтров с раздельной загрузкой катионита и анионита или в виде одного фильтра смешанного действия.

3. ХАРАКТЕРИСТИКА ОЯТ

Урановое топливо может быть изготовлено из природного (0,7% ^{235}U), низкообогащенного (1-5% ^{235}U) или высокообогащенного (до 93% ^{235}U) урана. Природный и низкообогащенный уран используется в реакторах на быстрых нейтронах, работающих в конверторном режиме.

Если в реактор первоначально загружался природный уран, то в отработавшем топливе остается 0,2 - 0,3% ^{235}U . Повторное обогащение такого урана экономически нецелесообразно, поэтому он остается в виде так называемого отвалного урана. Отвалный уран в дальнейшем может быть использован как воспроизводящий материал в реакторах на быстрых нейтронах. При использовании для загрузки ядерных реакторов низкообогащенного урана отработавшее топливо обычно содержит около 1% ^{235}U . Такой уран может быть дообогащен до первоначального содержания его в ядерном топливе и возвращен в ЯТЦ. Восстановление реактивности ядерного топлива может быть осуществлено добавлением в него других делящихся нуклидов - ^{239}Pu или ^{233}U , т.е. вторичного ядерного топлива.

Для технологии регенерации ядерного топлива чрезвычайно важны характеристики выгружаемого из реактора топлива: химический и радиохимический состав, содержание делящихся материалов, уровень активности. Эти характеристики ядерного топлива определяются мощностью реактора, глубиной выгорания топлива в реакторе, продолжительностью кампании, коэффициентом воспроизводства вторичных делящихся материалов, времени выдержки топлива после выгрузки его из реактора, типом реактора.

Выгорание ядерного топлива - деление ядер урана или плутония с освобождением энергии и образованием осколочных нуклидов. Накопление большого количества этих продуктов деления приводит к нарушениям работы режима работы реактора. Так, среди осколочных продуктов имеются нуклиды с большим сечением захвата нейтронов (например, ^{135}Xe , ^{149}Sm), которые называют «нейтронными ядами». Накопление этих продуктов может привести к резкому уменьшению плотности потока нейтронов в активной зоне реактора и, в конечном итоге, к прерыванию цепной ядерной реакции. Нарушения режима работы реактора могут наступить вследствие накопления в твэлах газообразных продуктов деления. При высокой температуре внутри реактора накопление их приводит к резкому повышению давления внутри твэлов, к набуханию и разрушению оболочек твэлов. Вследствие этого реактор не может работать на одной загрузке до полного выгорания топлива. После определенного периода времени, называемого **кампанией реактора** первоначально загруженное ядерное топливо выгружают из реактора и заменяют свежим. Кампания реактора зависит от конструкции реактора и от вида ядерного топлива. В современных энергетических реакторах на тепловых нейтронах она составляет 2-4 года, в реакторах на быстрых нейтронах - меньше года. Перегружать топливо можно без остановки реактора, заменяя лишь часть выгоревшего ядерного топлива. Отработанное топливо направляется на химическую переработку в целях выделения содержащихся в нем делящихся материалов и очистки от продуктов деления. Очищенные делящиеся материалы можно использовать для изготовления новых твэлов.

Глубина выгорания топлива определяется как отношение количества израсходованного ядерного топлива к общему количеству первоначально загруженного топливного материала, выраженное в процентах, или как отношение количества выработанной энергии к количеству загруженного топлива.

Учитывая, что тепловая энергия одного акта деления ^{235}U составляет 190 МэВ и что 1 эВ/атом соответствует 23 ккал/моль (1 ккал=4186,8 Дж/моль), можно считать, что при сгорании 1 г ^{235}U выделяется энергия:

$$E_{\text{тепл}} = \frac{190 \cdot 10^6 \cdot 23}{235} = 1,86 \cdot 10^7 \text{ ккал / г } ^{235}\text{U}$$

или $E_{\text{тепл}} = 1,86 \cdot 10^7 \cdot 1,16 = 2,15 \cdot 10^7 \text{ Вт.ч/г} = 0,89 \text{ МВт.сут/г} = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ МВт/г}$.

КПД современных энергетических реакторов составляет примерно 30%. Это означает, что для обеспечения электрической мощности 1000 МВт необходим реактор с тепловой мощностью 3300 МВт, т.е. в течение одного года должно выгореть 1,3 т ^{235}U . В реальных условиях уранового топливного цикла это значение ниже, так как существенный вклад в выработку энергии вносит образующийся при работе ядерного реактора ^{239}Pu . По мере его накопления в топливном материале возрастает вероятность деления ядер плутония. При обычных режимах работы реакторов на тепловых нейтронах примерно половина всех актов ядерного деления приходится на долю ^{239}Pu . Таким образом, плутоний становится полноценным ядерным топливом даже при загрузке в реактор чистого уранового топлива. Вклад плутония в вырабатываемую на АЭС энергию составляет $\approx 50\%$. С учетом деления ^{239}Pu можно считать, что для реактора мощностью 1000 МВт (эл.) необходимо загрузить 670 кг/год ^{235}U , что при 3%-ном обогащении соответствует 22 т U. При продолжительности кампании, равной трем годам, загрузка должна составить 66 т U. Чтобы при этом обеспечить 3%-ную глубину выгорания, начальное обогащение ^{235}U должно быть выше 3%, т.е. 3,5-4,5%. Загруженные 70 т урана должны быть постепенно, в течение трех лет, заменены свежим топливом. Поэтому из легководного реактора мощностью 1000 МВт (эл.) выгружается и поступает на переработку 20-30 т U в год. Тепловая энергия реактора составляет $3300 \text{ МВт (тепл)} \cdot 365 = 1,2 \cdot 10^6 / 30 = 40 \text{ ГВт.сут/г}$. Реактор ВВЭР-

1000 мощностью 1 ГВт при загрузке 66 т U с обогащением 3,3-4,4% рассчитан на глубину выгорания топлива 27000-40000 МВт*сут/т U.

Коэффициент воспроизводства - количество вторичного делящегося материала, образующегося в процессе работы, и представляет собой отношение числа образовавшихся делящихся ядер к числу выгоревших из первоначально загруженного топлива. Если коэффициент воспроизводства больше единицы, то в реакторе осуществляется расширенное воспроизводство топлива. Такие реакторы называют реакторами-размножителями. Наибольший коэффициент воспроизводства имеют реакторы на быстрых нейтронах (Для реакторов БН-600 КВ=1,4). Из реакторов на тепловых нейтронах, наибольший коэффициент воспроизводства имеют тяжеловодные реакторы, а также газоохлаждаемые реакторы с графитовым замедлителем (0,7-0,8). Легководные водо-водяные реакторы имеют наименьший коэффициент воспроизводства (0,5-0,6). Указанные значения коэффициента воспроизводства делящихся материалов соответствует их количеству в выгружаемом топливе, т.е. рассчитаны с учетом выгорания вторичного ядерного топлива параллельно с его образованием.

Выгруженное из реакторов отработавшее ядерное топливо передается на переработку только после определенной **выдержки**. Это связано с тем, что среди продуктов деления имеется большое количество короткоживущих радионуклидов, которые определяют большую долю активности выгружаемого из реактора топлива. Поэтому свежетыпированное топливо до переработки выдерживают в специальных хранилищах в течение времени, достаточного для распада основного количества короткоживущих радионуклидов. Это значительно облегчает организацию биологической защиты, снижает радиационное воздействие на химические реагенты и растворители в процессе переработки отработавшего ядерного топлива и уменьшает набор элементов, от которых должны быть очищены основные продукты. Так, после двух-трехлетней выдержки активность облученного топлива определяют долгоживущие продукты деления: Zr, Nb, Sr, Се и другие РЗЭ, Ru и α-активные трансурановые элементы. 96% ОЯТ – это уран-235 и уран-238, около 1% - плутоний, 2-3% - радиоактивные осколки деления.

Табл.1 Характеристика ядерного топлива энергетических реакторов

Характеристика топлива	Реакторы на тепловых нейтронах				Реакторы на быстрых нейтронах
	Легководные ВВЭР	Тяжеловодные SGHWR	Газоохлаждаемые HTGR	РБМК	
Вид топлива	UO ₂	UO ₂	(U, ThO ₂)	U _{мет} , UO ₂	UO ₂ , (U, PuO) ₂
Исходное топливо % ²³⁵ U	1,5 – 4,5	1,8 – 2,2	до 93	1,6 – 2,4	20 – 30% PuO ₂
Отработавшее топливо, % ²³⁵ U	0,7 – 1,3	0,8	50	0,3 – 0,4	-
Глубина выгорания, МВт.сут/т	12000-40000	19000-21000	100000-130000	18000-30000	60000 - 120000

4. ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ОЯТ

Табл. 2. Состав ОЯТ

Состав	Легководные реакторы	Быстрые реакторы
Уран, кг	960	856
Плутоний, кг	7	103
Продукты деления		
Цезий, Ки	142000	152000
Стронций, Ки	70300	162000
Рутений, Ки	72000	1210000
Родий, Ки	72000	1210000
Криптон, Ки	9	9

Примечание: Время выдержки ОЯТ - 3 года для легководных реакторов, 150 суток для реакторов на быстрых нейтронах.

Состав исходного и отработанного топлива для реактора на тепловых нейтронах приведен в **Табл. 1**, а составы ОЯТ быстрых и медленных реакторов – в **Табл. 2**. Основные радионуклиды, определяющие радиационную опасность, собраны в **Табл. 3**.

Табл. 3. Радионуклиды, определяющие активность и токсичность отработанного топлива.

Временной интервал, год	Определяющие радионуклиды
До 100	Fe-55, Co-58, Ni-59, Sr-90, Ru-106, Sb-125, Cs-134,137, Ce-144, Pm-147, Eu-154,155
100-1000	Sm-151, Co-60, Cs-137, Ni-59,63
1000-10000	Pu-239,240, Am-241
10^4 - 10^5	Np-237, Pu-239,240, Am-243, C-14, Ni-59, Zr-93, Nb-94
$>10^5$	I-129, Tc-99, Pu-239

Табл.4 Состав отработанного ядерного топлива водо-водяных реакторов

Показатель	Тип реактора	
	ВВЭР-440	ВВЭР-1000
Объем ОЯТ, выгружаемого в год, т/Гв	35	25
Обогащение ураном 235, %		
Начальное	3,6	3,3-4,4
Конечное	до 0,7	до 1,3
Удельная активность ОЯТ (3 года выдержки), Бк/т		
Содержание в ОЯТ радионуклидов (3 года выдержки), кг/т	$2 \cdot 10^{10}$ - $2,5 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$
Уран		
Плутоний	960	947
Нептуний	9-9,5	9,9
Америций	0,5-0,6	0,7
Кюрий	0,15	0,2
Палладий	0,04	0,06
Технеций	0,7-1,4	0,8 – 1,5
Стронций-90, Бк/т	0,8-0,9	0,9 – 1,0
Цезий-137, Бк/т	$2,4 \cdot 10^{15}$	$3,5 \cdot 10^{15}$
Общее содержание продуктов деления, кг/т	$3,0 \cdot 10^{15}$	$4,8 \cdot 10^{15}$
	30	42

Табл.5 Изменение состава топлива легководного реактора в результате облучения

Состав топлива до облучения в реакторе	Количество выгоревшего топлива	Состав облученного топлива
^{238}U 967 кг ^{235}U 33 кг	^{238}U 24 кг ^{235}U 25кг	^{238}U 943 кг ^{235}U 8 кг ^{236}U 4.6 кг Изотопы Pu 8.9 кг ^{237}Np 0,5 кг ^{243}Am 0.12 кг ^{244}Cm 0.04 кг Осколочные нуклиды 35 кг
Всего: 1000 кг Обогащение 3,3%	Всего: 49 кг	
Изотоп	Свежее топливо	Отработанное топливо после выгрузки из реактора, вес, %
^{235}U	3.3	0.80
^{236}U	-	0.46
^{238}U	96.7	94.30
Продукты деления	-	3.50
Pu	-	0.89
Другие трансурановые изотопы*	-	0.05
Итого:	100	100

Примечание: данные приведены для ВВЭР-1000, при КИУМ = 70 %. Атомные номера трансурановых изотопов больше, чем у урана; изотопы образуются при абсорбции нейтронов (без деления) урановым топливом (в особенности ^{238}U).

Табл. 6. Концентрация актиноидов в ОЯТ энергетических реакторов, г/т U.

Нуклид	ВВЭР-440	ВВЭР-1000	РБМК-1000
U^{235}	12700	12300	2940
U^{236}	4280	5730	2610
U^{238}	942000	929000	962000
Pu^{238}	75,6	126	68,6
Pu^{239}	5490	5530	2630
Pu^{240}	1980	2420	2190
Cm^{244}	14,8	31,7	5,66
Am^{241}	517	616	293
Am^{243}	69,3	120	73,8

Табл.7 Состав ОЯТ ядерных реакторов типа ВВЭР

Показатель	Тип реактора	
	ВВЭР-440	ВВЭР-1000
Объем ОЯТ, выгружаемого в год, т/ГВт	35	25
Обогащение ураном-235, %:		
начальное	3,6	3,3-4,4
конечное	до 0,7	до 1,3
Удельная активность ОЯТ (3 года выдержки), Бк/г	$2 \cdot 10^{16}$ - $2,5 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$
Содержание а ОЯТ радионуклидов (3 года выдержки), кг/г		
Уран	960	947
плутоний	9-9,5	9,9
нептуний	0,5-0,6	0,7
америций	0,15	0,2
кюрий	0,04	0,06
палладий	0,7-1,4	0,8-1,5
технеций	0,8-0,9	0,9-1,0
стронций-90, Бк/т	$2,4 \cdot 10^{15}$	$3,5 \cdot 10^{15}$
цезий-137, Бк/т	$3,0 \cdot 10^{15}$	$4,8 \cdot 10^{15}$
Общее содержание продуктов деления, кг/т	30	42

Табл. 8. Удельная активность основных продуктов деления ВВЭР-1000, ГБк/т U.

Нуклид	Период полураспада, лет	Выдержка ОЯТ	
		1 год	10 лет
Kr ⁸⁵	10,74	542000	303000
Sr ⁹⁰	28,5	3430000	2750000
Ru ¹⁰⁶	1,0	1190000	24600
Ag ^{110m}	0,686	69200	7,78
Sb ¹²⁵	2,77	225000	23600
Cs ¹³⁴	2,062	3300000	160000
Cs ¹³⁷	30,17	4580000	3730000
Ce ¹⁴⁴	0,778	22400000	7430
Pm ¹⁴⁷	2,62	5680000	526000
Eu ¹⁵⁴	8,5	454000	218000

Отработавшее ядерное топливо выгружают из реактора в виде сборок твэлов, которые направляют на выдержку в специальные хранилища, а затем транспортируют на химическую переработку. В процессе выдержки, активность радионуклидов изменяется по довольно сложному закону, но в целом – уменьшается (Табл. 8 и 9, Рис. 2).

Табл. 9 Изменение во времени активности продуктов деления в отработанном топливе легководного реактора (выгорание 33 ГВТ*сут/т).

Нуклид	T _{1/2}	Активность, Ки/т при выдержке		
		0,5 года	1 год	10 лет
⁸⁵ Kr	10,8 года	1,1.10 ⁴	1,1.10 ⁴	6,2.10 ³
⁹⁰ Sr	29 лет	8,0.10 ⁴	7,9.10 ⁴	6,3.10 ⁴
⁹⁰ Y	2,6 сут	8,0.10 ⁴	7,9.10 ⁴	6,3.10 ⁴
⁹¹ Y	57 сут	1,3.10 ⁵	1,5.10 ⁴	-
⁹⁵ Zr	65 сут	2,2.10 ⁵	3,1.10 ⁴	-
⁹⁵ Nb	35 сут	4,3.10 ⁵	6,6.10 ⁴	-
¹⁰⁶ Ru	369 сут	3,7.10 ⁵	2,6.10 ⁵	5,3.10 ²
¹⁰⁶ Rh	30 сут	3,7.10 ⁵	2,6.10 ⁵	5,3.10 ²
¹²⁵ Sb	2 года	7,3.10 ³	6,5.10 ³	6,4.10 ²
^{125m} Te	58 сут	3,0.10 ³	2,7.10 ³	2,6.10 ²
^{127m} Te	105 сут	5,1.10 ³	1,6.10 ³	-
¹²⁹ I	1,7*10 ⁷	3,3.10 ⁻²	3,3.10 ⁻²	3,3.10 ⁻²
¹³⁴ Cs	2,3 года	1,9.10 ⁴	1,6.10 ⁴	7,6.10 ³
¹³⁷ Cs	26,6 г	1,0.10 ⁵	9,8.10 ⁴	8,0.10 ⁴
^{137m} Ba	156 сут	1,0.10 ⁵	9,8.10 ⁴	8,0.10 ⁴
¹⁴⁴ Ce	284 сут	7,9.10 ⁵	5,0.10 ⁵	1,7.10 ²
¹⁴⁴ Pr	17 мин	7,9.10 ⁵	5,0.10 ⁵	1,7.10 ²
¹⁴⁷ Pm	2,6 года	1,1.10 ⁵	9,5.10 ⁴	8,8.10 ³
¹⁵⁴ Eu	8,8 года	6,0.10 ³	5,8.10 ⁴	3,9.10 ³
¹⁵⁵ Eu	1,7 года	5,6.10 ³	4,6.10 ⁴	1,5.10 ²
Другие нуклиды	-	4,3.10 ⁵	1,8.10 ⁴	1,7.10 ²
Сумма	-	4,3.10 ⁶	2,3.10 ⁶	3,2.10 ⁶

Табл. 10 Содержание некоторых осколочных элементов в топливе водо-водяного реактора, при различных временах выдержки, грамм/1 тонна топлива (выгорание 33 ГВт.сут.т)

Элемент	90 сут	150 сут	1 год	10 лет
Tc	835	835	835	835
Ru	2280	2260	2220	2140
Rh	384	389	392	392
Pd	1280	1290	1330	1410
Ag	60	60	60	60
Ce	2920	2880	2760	2660
Pr	1190	1200	1200	1200
Nd	3870	3910	4000	4150
Pm	112	107	96	8,7
Sm	803	808	824	904
Eu	182	182	180	164
Gd	102	103	105	123

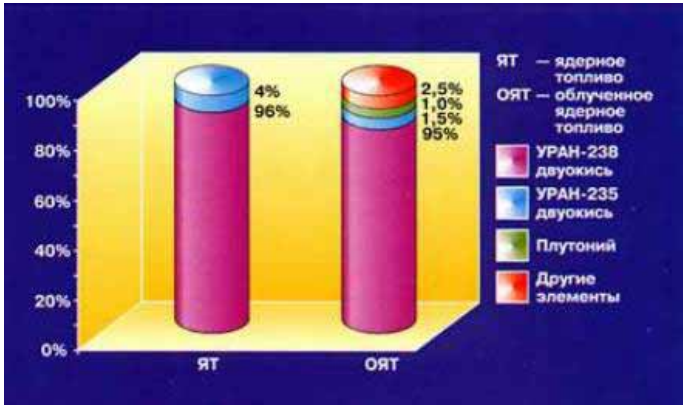


Рис.3. Изотопный состав свежего и отработанного топлива.

Примечание. Суммарная активность продуктов деления, содержащихся в 1 т ОЯТ ВВЭР-1000 после трех лет выдержки в бассейне выдержки (БВ), составляет 790000 Ки. объем ОЯТ, выгружаемого из реакторов АЭС 2000-2050 гт – в Табл.11.

По своему составу, отработанное топливо быстрых реакторов довольно существенно отличается от состава Тепловых реакторов (см. Табл.11 и 12).

Табл. 11. Радиационные характеристики необлученных ТВС БН-600 с различными видами топлива.

Топливо	Интенсивность излучения, с ⁻¹	
	нейтронного	Гамма-излучение
UO ₂	4,8*10 ²	2,9*10 ⁹
Смешанное:		
оружейный плутоний	6,7*10 ⁵	1,1*10 ¹²
энергетический плутоний	3,6*10 ⁶	7,6*10 ¹²

Табл. 12. Радиационные характеристики отработавших ТВС БН-600.

Топливо	Интенсивность излучения, с ⁻¹	
	нейтронного	Гамма-излучение
UO ₂	1,2*10 ⁵	4,52*10 ¹⁴
Смешанное (оружейный плутоний)	1,3*10 ⁶	5,17*10 ¹²

Рис.4. Динамика изменения радиоактивности отработанного ядерного топлива, после извлечения его из реактора (при хранении на территории АЭС).

При хранении ОЯТ в пристанционном хранилище, его активность монотонно уменьшается (примерно на порядок за 10 лет). Когда активность упадет до норм, определяющих безопасность транспортировки ОЯТ по железной дороге, его извлекают их хранилища при АЭС и перемещают либо в долговременное хранилище, либо на завод по переработке и утилизации топлива.



5. ТРАНСПОРТИРОВКА РАДИОНУКЛИДОВ

Транспортировка радиоактивных веществ и ядерных делящихся материалов – важный компонент ядерного топливного цикла.

Ежегодно в мире транспортируется около 10 млн. упаковок с радиоактивными веществами различного вида. Обеспечение безопасности транспортирования радиоактивных веществ важно в связи с наличием потенциального риска нанесения ущерба населению, окружающей среде и имуществу в процессе их перевозки, выполнения погрузочно-разгрузочных операций и промежуточного хранения. Наличие такого риска обусловлено возможностью аварии транспортного или погрузочного средства, воздействием на упаковки разрушающих механических и тепловых нагрузок в процессе перевозки, которые могут привести к рассеянию радиоактивных веществ в окружающую среду, и облучением персонала сверх установленных норм при нарушениях правил безопасного обращения с упаковками.

Транспортировка является связующим звеном производственной деятельности предприятий (АЭС, предприятия ЯТЦ, исследовательские ядерные центры, судовые установки гражданского и военного флотов и др.), осуществляющих обращение с радиоактивными материалами. Номенклатура перевозимых радиоактивных веществ чрезвычайно широка: ядерные делящиеся материалы, радиоактивные вещества, отработавшее ядерное топливо и радиоактивные отходы, свежее ядерное топливо, уран и плутоний в различных химических соединениях (различном физическом состоянии и с различной степенью обогащения по делящимся нуклидам), изотопные источники, и т.п. Их перевозка осуществляется наземным, водным и воздушным видами транспорта.

Рис.5. Вагон для перевозки ОЯТ по железной дороге.

При выполнении операций, связанных с транспортированием РВ и ЯДМ, радиационную опасность представляют: ионизирующее излучение, создающее дозу облучения, превышающую значения, установленные нормами радиационной безопасности НРБ-99 для персонала категории А, непосредственно выполняющего погрузочно-разгрузочные работы, а также для лиц категории Б при транспортировании и промежуточном хранении упаковок; радиоактивное загрязнение поверхностей вагона, оборудования и других

грузов, находящихся на транспортном средстве; радиоактивные вещества, которые в аварийной ситуации могут попасть в окружающую среду и создать уровни загрязнения и концентрации радионуклидов в воде и окружающем воздухе сверх допустимых значений.

Радиационная безопасность при транспортировании ядерных делящихся материалов обеспечивается выполнением следующих условий: соблюдением установленных требований и обеспечением качества при разработке, проектировании и изготовлении транспортных контейнеров; проведением необходимого объема испытаний контейнеров; контролем радиационных характеристик перевозимых радионуклидов; контролем технического состояния контейнера; соблюдением норм загрузки и условий размещения радиоактивных веществ в полости контейнера, правильности установки нейтронных поглотителей и других элементов защиты; осуществлением дозиметрического контроля загрязненности поверхностей транспортного средства; контролем технического состояния и исправности транспортного средства, его обеспечения необходимыми средствами пожаротушения, контроля радиационной обстановки и аварийными средствами защиты; соблюдением правил безопасности при выполнении погрузочно-разгрузочных операций; соблюдением норм и правил погрузки упаковок на транспорт, соблюдением установленных ограничений на взаимное расположение упаковок; выполнением комплекса организационно-технических мероприятий по обеспечению безопасности перевозок, включая выбор оптимального маршрута и графика следования транспортного средства, исключение несанкционированного доступа к упаковкам посторонних лиц.



Рис.6. Выгрузка из железнодорожного вагона контейнера с отработавшим ядерным топливом на радиохимическом заводе (ГХК)

Процесс транспортирования ядерных материалов является наиболее слабым звеном с точки зрения подверженности несанкционированному действию по сравнению со стационарными объектами. Защита ядерных материалов на транспортных средствах в отличие от стационарных объектов не имеет многоструктурной системы охраны и не может использовать обычный набор оборудования и технических средств для заблаговременного обнаружения опасности, ее оценки, задержки доступа и принятия ответных мер.

Начиная с 90-х г. XX века с активацией деятельности терроризма, стала очевидной необходимость принятия дополнительных мер по защите транспортных средств, перевозящих ядерные материалы. С этой целью была разработана программа создания автоматизированной системы безопасности транспортирования ядерных материалов с поэтапным ее внедрением.

6. РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Переработку облученного ядерного топлива проводят с целью извлечения из него делящихся радионуклидов (прежде всего урана-233, 235 и плутония-239), очистки урана от нейтрон поглощающих примесей, выделения нептуния и некоторых других трансурановых элементов, получения некоторых изотопов для промышленных, научных или медицинских целей. Под переработкой ядерного топлива мы понимаем как переработку твэлов энергетических, научных или транспортных реакторов, так и переработку бланкетов реакторов-размножителей. Радиохимическая переработка ОЯТ – основная стадия закрытого варианта ЯТЦ, и обязательная стадия наработки оружейных нуклидов: плутония-239, урана-233 и трития.

Напомним, что в России перерабатывается облученный уран реакторов-бридеров, твэлы реакторов ВВЭР-440, отработавшее топливо реакторов БН и некоторых судовых двигателей. Твэлы основных типов энергетических реакторов ВВЭР-1000, РБМК (любых типов) не перерабатываются и в настоящее время накапливаются в специальных хранилищах.

6.1 Регенерация ядерного топлива

Переработка делящегося материала, облученного нейтронами в ядерном реакторе топлива осуществляется для решения таких задач, как

- получение урана и плутония для производства нового топлива;
- получение делящихся материалов (урана и плутония) для производства ядерных боеприпасов;
- получение разнообразных радиоизотопов, находящих применение в медицине, промышленности и науке;
- получение доходов от других стран, которые либо заинтересованы в первом и втором, либо не хотят хранить у себя большие объемы ОЯТ;
- решение экологических проблем, связанных с захоронением РАО.

В настоящее время количество ОЯТ постоянно увеличивается и его регенерация является основной задачей радиохимической технологии переработки отработавших твэлов. В процессе переработки в первую очередь проводится выделение урана и плутония и очистка их от радиоактивных продуктов деления, в том числе от нейтронопоглощающих нуклидов (нейтронных ядов), которые при повторном использовании делящихся материалов могут препятствовать развитию в реакторе цепной ядерной реакции. Как уже упоминалось, для случая деления урана-235 тепловыми нейтронами кривая распределения продуктов деления по массам представляет собой «двугорбую» кривую: максимальные выходы приходятся на изотопы с массами 95 и 140, некоторые из которых – сильные нейтронные яды и их необходимо удалить из топлива.

Известно также, что среди радиоактивных продуктов деления содержится большое количество ценных радионуклидов, которые можно использовать в области малой ядерной энергетики (радиоизотопные источники тепла для термогенераторов электроэнергии), а также для изготовления источников ионизирующего излучения. Применение находят трансурановые элементы, получающиеся в результате побочных реакций ядер урана с нейтронами. Радиохимическая технология переработки ОЯТ должна обеспечивать извлечение всех нуклидов, полезных с практической точки зрения или представляющих научный интерес.

Первая стадия радиохимического производства включает подготовку топлива, т.е. в освобождение его от конструкционных деталей сборок и разрушение защитных оболочек твэлов. После этого топливная композиция становится доступной для действия химических реагентов.

Следующая стадия связана с переводом ядерного топлива в ту фазу, из которой будет производиться химическая обработка: в раствор, в расплав, в газовую фазу. Перевод в раствор чаще всего производят растворением в азотной кислоте. При этом уран переходит в шестивалентное состояние и образует ион уранила, UO_2^{2+} , а плутоний – частично в шести и в четырехвалентное состояние, PuO_2^{2+} и Pu^{4+} соответственно. Перевод в газовую фазу связан с образованием летучих галогенидов урана и плутония. После перевода ядерных материалов соответствующую фазу проводят ряд операций, непосредственно связанных с выделением и очисткой ценных компонентов и выдачей каждого из них в форме товарного продукта.

Переработка (репроцессинг) ОЯТ заключается в извлечении урана, накопленного плутония и фракций осколочных элементов (96 % ОЯТ – это ^{235}U и ^{238}U , около 1% – Pu, 2—3% – радиоактивные осколки деления). В 1 т ОЯТ на момент извлечения из реактора содержится 950—980 кг ^{235}U и ^{238}U , 5,5—9,6 кг Pu, а также небольшое количество α -излучателей (нептуний, америций, кюрий и др.), активность которых может достигать 26 тыс. Ки на 1 кг ОЯТ. Именно эти элементы в ходе замкнутого ЯТЦ необходимо выделить, сконцентрировать, очистить и перевести в необходимую химическую форму.

Технологический процесс переработки ОЯТ включает:

- механическую фрагментацию (рубку) ТВС и ТВЭЛов с целью вскрытия топливного материала;
- растворение;
- очистку растворов балластных примесей;
- экстракционное выделение и очистку урана, плутония и других товарных нуклидов;
- выделение диоксида плутония, диоксида нептуния, гексагидрата нитрата уранила и закиси-окиси урана;

- переработку растворов, содержащих другие радионуклиды, и их выделение.

В основе технологии выделения урана и плутония, их разделения и очистки от продуктов деления лежит процесс экстракции урана и плутония трибутилфосфатом. Он осуществляется на многоступенчатых экстракторах непрерывного действия. В результате уран и плутоний очищаются от продуктов деления в миллионы раз. Переработка ОЯТ связана с образованием небольшого объема твердых и газообразных РАО активностью около 0,22 Ки/год (предельно допустимый выброс 0,9 Ки/год) и большим количеством жидких радиоактивных отходов средней и низкой активности.

6.2 Особенности переработки отработавшего ядерного топлива

Твэлы энергетических реакторов существенно отличаются от твэлов реакторов для производства плутония.

Для наработки плутония оружейной чистоты используют реакторы на тепловых нейтронах с низким температурным потенциалом и весьма интенсивными потоками нейтронов. Время пребывания урана в таких реакторах не велико (2-4 недели). Топливо военных реакторов содержит природный или низкообогащенный металлический уран или его сплавы в оболочках из алюминия или магния и их сплавов. Такие композиции предназначены только для использования при температуре ниже 200°C. В химическом отношении это сравнительно легко растворимые композиции (и металлический уран и оболочка твэла легко растворяются в азотной кислоте).

Развитие ядерной энергетики потребовало создания реакторов с более высоким температурным потенциалом для производства перегретого пара. Твэлы энергетических реакторов изготавливают из термостойких UO_2 или PuO_2 , из смешанных уран-плутониевых окислов ($UO_2 \cdot PuO_2$). Для реакторов-размножителей на быстрых нейтронах перспективно топливо на основе карбидов UC , PuC , $(U, Pu)C$ и нитридов UN , PuN , $(U, Pu)N$. Это топливо имеет большую по сравнению с окислами теплопроводность.

Оболочки твэлов изготавливают также из термостойких, механически прочных и коррозионно-стойких материалов с высокой теплопроводностью. Как правило, это цирконий и его сплавы или нержавеющая сталь. Оболочки из циркония позволяют повысить температуру активной зоны реактора до 540°C, а из нержавеющей стали - до 800°C и выше, в зависимости от ее состава. Однако большое количество железа в конструкционных материалах приводит к необходимости увеличивать количество делящихся материалов в сердечниках твэлов, т.е. использовать более высокообогащенное ядерное топливо, так как железо, а также примеси кобальта и никеля имеют большое сечение захвата тепловых нейтронов. Все конструкционные материалы отличаются химической стойкостью, и растворение их в кислотах представляет серьезную проблему. Кроме делящихся материалов, твэлы могут содержать различные накопители и покрытия, состоящие из нержавеющей стали, циркония, молибдена, кремния, графита, хрома и др. При растворении ядерного топлива эти вещества не растворяются в азотной кислоте и создают в полученном растворе большое количество взвесей и коллоидов.

Перечисленные особенности твэлов реакторов АЭС обусловили необходимость разработки новых методов вскрытия или растворения оболочек, а также осветления растворов ядерного топлива перед экстракционной переработкой.

Глубина выгорания топлива реакторов для получения плутония существенно отличается от глубины выгорания твэлов энергетических реакторов. Если первые имеют глубину выгорания 0,3-0,5 ГВт.сут/т U, то глубина выгорания в энергетических реакторах на тепловых нейтронах составляет 15-40 ГВт.сут/т U, а в активной зоне реакторов на быстрых нейтронах достигает 100 ГВт*сут/т U и выше. Поэтому на переработку поступает материалы с гораздо более высоким содержанием радиоактивных осколочных элементов и плутония на 1 т U. Это приводит к повышению требований к процессам очистки получаемых продуктов и к обеспечению ядерной безопасности в процессе переработки. Дополнительные трудности возникают также в связи с необходимостью переработки и захоронения большого количества жидких высокоактивных отходов. С переходом радиохимической промышленности на переработку твэлов энергетических реакторов возник комплекс задач, решение которых потребовало существенной модернизации ранее разработанных технологических процессов.

Отработанное топливо АЭС транспортируют из бассейнов для промежуточного хранения, расположенных на территории АЭС, в бассейны на перерабатывающем заводе. Далее проводят выделение урана и плутония, каждый из которых подвергают очистке в трех экстракционных циклах. В первом цикле осуществляют совместную очистку урана и плутония от основной массы продуктов деления, а затем проводят разделение урана и плутония. На втором и третьем циклах уран и плутоний подвергают дальнейшей раздельной очистке и концентрированию. Полученные продукты - уранилнитрат и нитрат плутония - помещают в буферные емкости до передачи их в конверсионные установки. В раствор нитрата плутония добавляют щавелевую кислоту, образующуюся суспензию оксалата фильтруют, осадок кальцинируют и охлаждают. Полученную порошкообразную окись плутония просеивают через сито, помещают в контейнеры

и взвешивают. В таком виде плутоний хранят до того, как он поступит на завод по изготовлению новых твэлов или атомных зарядов - питов.

Основные технологические показатели такого процесса: коэффициенты очистки U от Pu - 10^7 ; от U - 10^6 ; U от продуктов деления (ПД) - 10^7 ; Pu от ПД - 10^8 ; извлечение урана и плутония более 99%.

6.3 Вскрытие твэлов с ОЯТ

На перерабатывающем заводе сборки твэлов с помощью погрузочно-разгрузочных механизмов перегружаются из контейнеров в заводской буферный бассейн-хранилище. Здесь сборки хранят до тех пор, пока их не направят на переработку. После выдержки в бассейне в течение срока, выбранного на данном заводе, ТВС выгружают из хранилища и направляют в отделение подготовки топлива к экстракции на операции вскрытия отработавших твэлов.

Отделение материала оболочки твэлов от топливной оболочки - одна из наиболее сложных в техническом отношении задач процесса регенерации ядерного топлива. Существующие методы можно разделить на две группы: методы вскрытия с разделением материалов оболочки и сердечника твэлов и методы вскрытия без отделения материалов оболочки от материала сердечника. Первая группа предусматривает снятие оболочки твэлов и удаление конструкционных материалов до растворения ядерного топлива. Водно-химические методы заключаются в растворении материалов оболочки в растворителях, не затрагивающих материалы сердечника. Использование этих методов характерно для переработки твэлов из металлического урана в оболочках из алюминия или магния и его сплавов. Алюминий легко растворяется в едком натре или азотной кислоте, а магний - в разбавленных растворах серной кислоты при нагревании. После растворения оболочки сердечник растворяют в азотной кислоте.

Однако твэлы современных энергетических реакторов имеют оболочки из коррозионностойких, труднорастворимых материалов: циркония, сплавов циркония с оловом (циркалой) или с ниобием, нержавеющей стали. Селективное растворение этих материалов возможно только в сильно агрессивных средах. Цирконий растворяют в плавиковой кислоте, в смесях ее со щавелевой или азотной кислотами или растворе NH_4F . Оболочку из нержавеющей стали растворяют в кипящей 4-6 М H_2SO_4 . Основным недостатком химического способа снятия оболочек - образование большого количества сильно засоленных жидких радиоактивных отходов.

Чтобы уменьшить объем отходов от разрушения оболочек и получить эти отходы сразу в твердом состоянии, более пригодном для длительного хранения, используют процессы разрушения оболочек под воздействием неводных реагентов при повышенной температуре (пирохимические методы). Оболочку из циркония снимают безводным хлористым водородом в псевдоожигенном слое Al_2O_3 при 350-800°C. Цирконий превращается при этом в летучий ZrCl_4 и отделяется от материала сердечника сублимацией, в затем гидролизует, образуя твердую двуокись циркония. Пирометаллургические методы основаны на прямом оплавлении оболочек или растворения их в расплавах других металлов. Эти методы используют различие в температурах плавления материалов оболочки и сердечника или различие их растворимости в других расплавленных металлах или солях.

Механические методы снятия оболочек включают несколько стадий. Сначала отрезают концевые детали тепловыделяющей сборки и разбирают ее на пучки твэлов и на отдельные твэлы. Затем механически снимают оболочки отдельно с каждого твэла.

Вскрытие твэлов может проводиться без отделения материалов оболочки от материала сердечника. При реализации водно-химических методов оболочку и сердечник растворяют в одном и том же растворителе с получением общего раствора. Совместное растворение целесообразно в тех случаях, когда перерабатывают топливо с высоким содержанием ценных компонентов (^{235}U и Pu) или когда на одном заводе перерабатывают разные виды топлива, причем твэлы различаются размером и конфигурацией. В случае пирохимических методов твэлы обрабатывают газообразными реагентами, которые разрушают не только оболочку, но и сердечник твэлов.

Удачной альтернативой методам вскрытия с одновременным удалением оболочки и методам совместного разрушения оболочки и сердечников оказался метод «рубка-выщелачивание». Метод пригоден для переработки твэлов в оболочках, нерастворимых в азотной кислоте. Целые сборки твэлов или отдельные твэлы в оболочках разрезают на мелкие куски, обнаружившийся сердечник твэла становится доступным действию химических реагентов и растворяется в азотной кислоте. Нерастворившиеся оболочки твэлов отмывают от остатков задержавшегося в них раствора и удаляют в виде скрапа. Рубка твэлов имеет определенные преимущества. Образующиеся отходы - остатки оболочек - находятся в твердом состоянии, т.е. не происходит образования жидких радиоактивных отходов, как при химическом растворении оболочки; не происходит и значительных потерь ценных компонентов, как при механическом снятии оболочек, так как отрезки оболочек могут быть отмыты с большой степенью полноты; конструкция разделочных машин упрощается в сравнении с конструкцией машин для механического снятия оболочек. Недостаток метода рубки-выщелачивания - сложность оборудования для рубки твэлов и необходимость его дистанционного

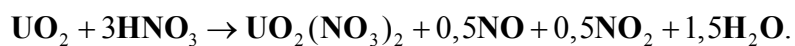
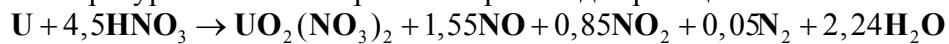
обслуживания. В настоящее время исследуют возможность замены механических способов рубки на электролитический и лазерный методы.

В отработанных твэлах энергетических реакторов высокой и средней глубины выгорания накапливается большое количество газообразных радиоактивных продуктов, которые представляют серьезную биологическую опасность: тритий, йод и криптон. В процессе растворения ядерного топлива эти элементы в основном выделяются и уходят с газовыми потоками, но частично остаются в растворе, а затем распределяются в большом количестве продуктов по всей цепочки переработки. Особые неприятности при этом доставляет тритий, образующий тритированную воду НТО, которую затем трудно отделить от обычной воды. Поэтому на стадии подготовки топлива к растворению вводят дополнительные операции, позволяющие освободить топливо от основной массы радиоактивных газов, сосредоточив их в небольших объемах сбросных продуктов. Куски оксидного топлива подвергают окислительной обработке кислородом при температуре 450-470°C. При перестройке структуры решетки оксидного топлива в связи с переходом UO_2 - U_3O_8 происходит выделение газообразных продуктов деления - Т, I, благородных газов. Разрыхление топливного материала при выделении газообразных продуктов, а также при переходе двуокиси урана в закись-окись способствует ускорению последующего растворения топливных материалов в азотной кислоте.

6.4 Растворение ядерного топлива

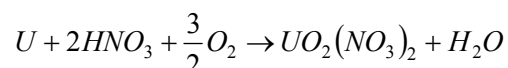
Измельчённое ОЯТ поступает в диссольтеры. В этих безопасных с точки зрения критичности резервуарах облученный ядерный материал растворяется в азотной кислоте, и остающиеся обрезки оболочек выводятся из технологического потока. Безопасные с точки зрения критичности резервуары (например, малого диаметра, кольцевые или прямоугольные резервуары), специально предназначены для использования для растворения облученного ядерного топлива, способны выдерживать горячую, высококоррозионную жидкость и могут дистанционно загружаться и технически обслуживаться.

Выбор метода переведения ядерного топлива в раствор зависит от химической формы топливной композиции, способа предварительной подготовки топлива, необходимости обеспечения определенной производительности. Металлический уран растворяют в 8-11М HNO_3 , а двуокись урана - в 6-8М HNO_3 при температуре 80-100°C. При этом происходят реакции:



Разрушение топливной композиции при растворении приводит к освобождению всех радиоактивных продуктов деления. При этом газообразные продукты деления попадают в систему сброса отходящих газов. Перед выбросом в атмосферу сбросные газы очищают.

Лучше растворение проводить в присутствии кислорода. В этом случае процесс протекает без выделения газов по уравнению:



Расход кислоты снижается, а радиоактивные ксенон, криптон и пары йода не разбавляются азотом и окислами азота.

Большая часть негазообразных продуктов деления, растворяется в азотной кислоте с образованием нитратов соответствующих элементов. Однако при высокой степени выгорания топлива, когда количества образующихся продуктов деления достигают килограммов на 1 т U, часть труднорастворимых осколочных элементов полностью в раствор не переходит и образует нерастворимые взвеси. К таким элементам относятся, прежде всего, рутений и молибден. В нерастворенном виде остается часть углерода и кремния, которые могут присутствовать как в материале сердечника, так и в смазочных материалах. Растворение и выщелачивание ядерного топлива осуществляют в периодическом, полунепрерывном и непрерывном режимах. Для каждого из этих режимов разработаны многочисленные конструкции аппаратов-растворителей.

Полученный в процессе растворения азотнокислый раствор ядерного топлива, содержащий все сопутствующие компоненты (продукты деления, конструкционные материалы, примеси), направляют на дальнейшую переработку. Эффективность процесса экстракции и, в частности бесперебойная работа экстракционного оборудования, достижение запланированных коэффициентов очистки ценных компонентов от продуктов деления и получение высоких коэффициентов разделения урана и плутония во многом зависит от состава раствора, поступающего на экстракцию. При этом кроме факторов, непосредственно влияющих на коэффициенты очистки и разделения (общая концентрация солей в растворе, концентрация кислоты, окислителей, восстановителей, присутствие комплексообразователей и т.д.), на ход экстракционных процессов влияют присутствующие в растворе макровзвеси и коллоиды.

Особенно много взвесей образуется при растворении твэлов с большой глубиной выгорания, а также содержащих труднорастворимые материалы (нержавеющая сталь, цирконий, кремний, углерод). В процессе экстракции взвеси концентрируются на границе раздела фаз, образуя пленки, стабилизирующие капли

эмульсии и уменьшающие скорость расслаивания фаз. При значительном накоплении взвесей в зоне расслаивания образуется объемный осадок, который резко нарушает режим работы экстракционных аппаратов, снижает их производительность, эффективность и длительность бесперебойной работы. Высокое тепловыделение радиоактивных осадков вызывает местные перегревы. Это приводит к усилению разрушения экстрагента, а затем – к образованию стабилизированных эмульсий. Эти осадки захватывают из раствора значительное количество ценных компонентов, что приводит к снижению коэффициентов очистки. Поэтому на стадии подготовки растворов к экстракции серьезное внимание уделяется их осветлению.

Для осветления растворов в промышленных условиях чаще всего используют центрифугирование или фильтрацию через твердые фильтрующие материалы. Осветление растворов предусматривает удаление не только нерастворенных взвешенных частиц, но и содержащихся в растворе веществ, таких как кремниевая кислота, цирконий, молибден и другие компоненты. Для этого используют их флокуляцию с помощью водорастворимых органических соединений с последующим удалением образующихся осадков вместе с другими взвесями центрифугированием или фильтрованием.

Окончательную подготовку исходного раствора ядерного топлива к экстракции проводят в специальных аппаратах для корректировки кислотности и состава раствора. Аппараты снабжены нагревателем и используются для упаривания. Стадия корректировки исходного раствора включает стабилизацию плутония и нептуния в экстрагируемом четырех- и шестивалентном состоянии, которую проводят нитритом натрия или окислами азота. В случае переработки топлива с высоким содержанием плутония целесообразно осуществлять его электрохимическое окисление, чтобы избежать введения в раствор большого количества солеобразующих веществ, увеличивающих объем высокоактивных сбросов.

6.5 Очистка и выделение урана, плутония и нептуния

Переработка отработавшего свой срок ядерного горючего с целью регенерации урана, извлечения ^{239}Pu и отделения продуктов деления основывается на окислительно-восстановительных реакциях, в которых уран, плутоний и продукты деления оказываются в различных степенях окисления, что позволяет использовать для разделения осадительные, ионообменные или экстракционные методы. В производственных условиях для полноты очистки приходится многократно повторять операции растворения, окисления (восстановления) и очистки.

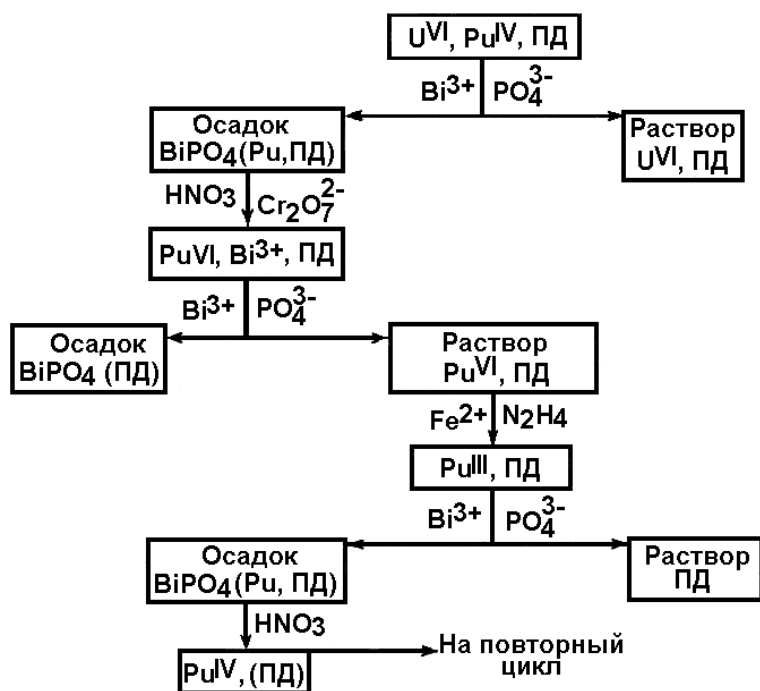


Рис. 7. Упрощенная схема цикла висмут-фосфатного метода переработки твэл.

Для разделения осадительными методами разработаны три основные схемы, получившие название висмут-фосфатной, лантан-сульфатной и лантан-фторидной.

В СССР при наработке плутония для первых атомных бомб на комбинате «Маяк» технология выделения оружейного плутония предусматривала растворение облучённых в промышленном реакторе урановых блоков в азотной кислоте, с последующим выделением висмут-фосфатным методом химически чистого ^{239}Pu . В основу методики

очистки его от примесей и продуктов деления был положен окислительно-восстановительный процесс ацетатного осаждения уранил-триацетата урана. В ходе реакции использовались марганцевая кислота, азотнокислая ртуть, бихромат калия, бисульфит натрия, фтор. Технология требовала большого количества воды, которая в ходе производства насыщалась радиоактивными элементами и вредными химическими веществами. В результате из 1 т урановых блоков выделялось примерно 100 г плутония и 115 г радиоактивных продуктов деления урана. Неиспользованный или регенерированный уран тщательно очищали от следов плутония и высокоактивных продуктов деления. Полученный концентрированный раствор плутония подвергался затем дополнительной очистке, чтобы уменьшить его бета- и гамма-излучение, после чего он на завод по производству металлического плутония, пригодного для изготовления сердечников атомных бомб.

В висмут-фосфатном методе (Рис. 7) после растворения твэл нитритом натрия восстанавливают плутоний до Pu^{IV} . К раствору добавляют сульфат натрия для удержания урана в растворе в виде комплекса и висмут в качестве носителя, после чего осаждают при низком рН фосфат висмута, с которым соосаждается плутоний и часть продуктов деления. После повторной очистки от продуктов деления растворением и

осаждением фосфата плутоний окисляют перманганатом или бихроматом в азотнокислой среде Pu^{VI} , а висмут и большую часть оставшихся осколков деления осаждают с фосфатом висмута. Добавляют новую порцию Bi^{3+} и операцию повторяют. Затем плутоний восстанавливают Fe^{2+} и гидразином до плутония (III), добавляют ионы Bi^{3+} и осаждают плутоний вместе с частью продуктов деления, осадок растворяют в азотной кислоте и после повторного цикла добавляют La^{3+} , который осаждают в виде фторида вместе с плутонием. Для отделения от лантана осадок обрабатывают едким кали и получающиеся гидроксиды растворяют в азотной кислоте в присутствии окислителя. При этом плутоний переводят в плутоний (VI), его осаждают перекисью водорода.

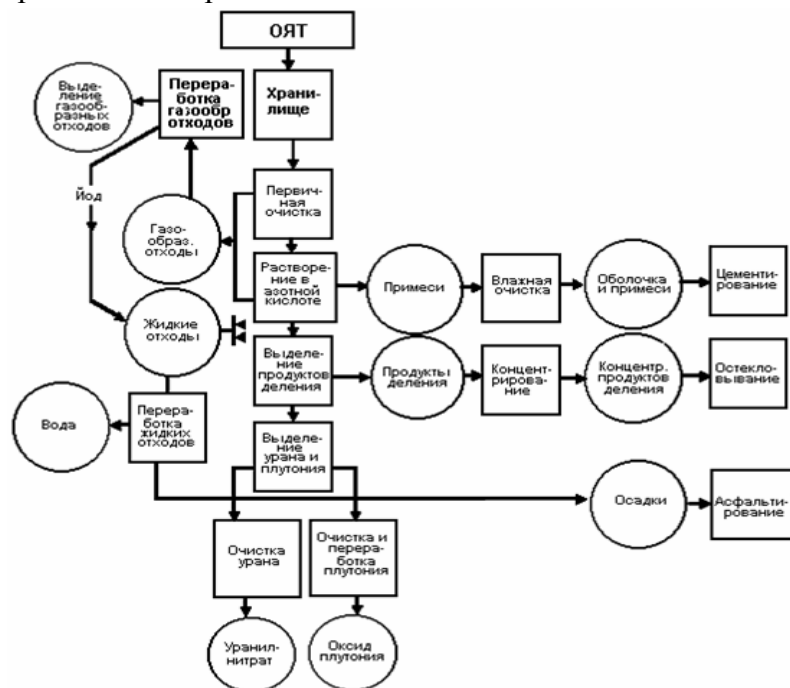


Рис.8. Схема ПУРЕКС - процесса

Впоследствии большее распространение получила технологическая схема, которая получила название **пурекс-процесса** (Рис.8 и 9). Раствор, после растворения ТВЭЛ в азотной кислоте, содержащий U^{VI} , Pu^{IV} , ПД, экстрагируют раствором ТБФ в керосине. При этом $U(VI)$, $Pu(IV)$, и частично ПД переходят в органическую фазу, а основная часть ПД (продуктов деления) остается в водной фазе. Затем плутоний восстанавливают гидразином (NH_2OH) до Pu^{3+} , а уран – до U^{4+} . Вновь проводят экстракцию ТБФ в керосине. Уран и четырехвалентные ПД переходят в органическую фазу, трехвалентный плутоний экстрагируется плохо и остается в водном растворе. U^{4+} реэкстрагируют водой. Дальнейшая очистка плутония и урана проводится экстракцией ТБФ и реэкстракцией водой и, наконец, хроматографически.

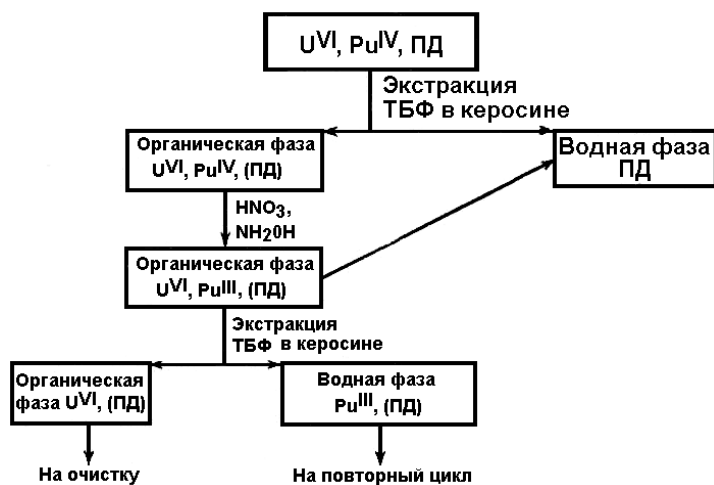


Рис. 9. Упрощенная схема пурекс-процесса

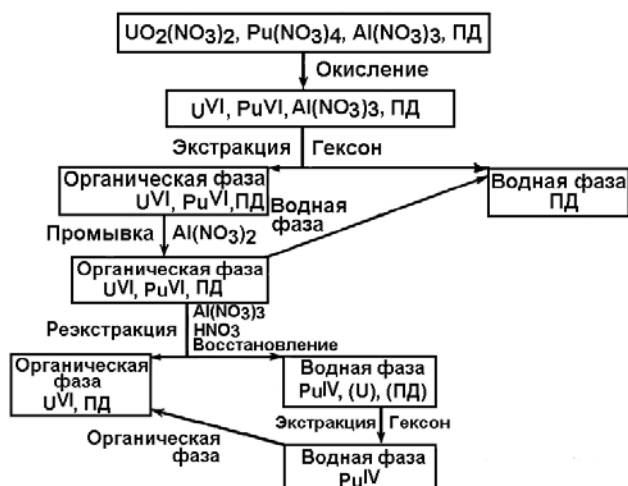


Рис. 10. Упрощенная схема редокс-процесса.

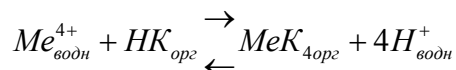
Технологические процессы включают: измельчение облученных топливных элементов, растворение топлива, экстракцию растворителем и хранение технологической жидкости. Может иметься также оборудование для тепловой денитрации нитрата урана, конверсии нитрата плутония в окись или металл, а также для обработки жидких отходов, содержащих продукты деления, до получения формы, пригодной для продолжительного хранения или захоронения.

Установка для переработки облученных топливных элементов включает оборудование и компоненты, которые обычно находятся в прямом контакте с облученным топливом и основными технологическими потоками ядерного материала и продуктов деления, и непосредственно управляют ими. Эти процессы, включая полные системы для конверсии плутония и производства металлического плутония, могут быть идентифицированы по мерам, принимаемым для предотвращения опасностей в связи с критичностью (например, мерами, связанными с геометрией), облучением (например, путем защиты от облучения) и токсичностью (например, мерами по удержанию).

В **редокс-процессе (Рис.10)** после растворения ТВЭЛ азотной кислоте плутоний окисляют бихроматом калия до шестивалентного состояния, затем извлекают его вместе с ураном экстракцией гексоном из раствора алюминия в HNO_3 при недостатке азотной кислоты против стехиометрического по отношению к алюминию, что предотвращает окисление гексона азотной кислотой. Уран и плутоний переходят в органическую фазу, а ПД остаются в водной фазе. Органическую фазу очищают от продуктов деления промыванием раствором нитрата алюминия. Затем уран и плутоний реэкстрагируют разбавленной HNO_3 . Далее плутоний восстанавливают до $3+$, оставляя уран в степени окисления $6+$ и разделяют их экстракцией урана гексоном. U(VI) переходит в органическую фазу, а Pu(III) – в водную. Затем уран реэкстрагируют разбавленной азотной кислотой, а плутоний подвергают дополнительным операциям очистки.

Отделение плутония возможно осуществить экстракцией *N*-бензоилфенилгидроксиламином (БФГА), который образует гораздо более прочные комплексы с трёх- и четырёхзарядными ионами, чем с MeO_2^+ и MeO_2^+ . Раствор облучённого урана нагревают с NaNO_2 для перевода плутония в Pu^{VI} и нептуния в Np^{V} . Плутоний и продукты деления в степени окисления $+4$ (Zr) экстрагируют $3,5\text{M}$ H_2SO_4 . Нептуний в водной фазе восстанавливают Fe^{2+} до Np^{IV} и экстрагируют БФГА в хлороформе. Остающийся в растворе уран отделяют от других продуктов деления хроматографически. Наряду с БФГА можно применять и другие комплексообразователи, например, ди-2-этилгексилфосфорную кислоту, внутрикомплексные соединения.

Внутрикомплексные соединения с ионами металлов вступают в реакцию типа:



Эта реакция зависит от концентрации ионов водорода в четвёртой степени, поэтому возможно селективное извлечение различных ионов при различных кислотностях.

В настоящее время на заводах технологическая схема переработки ОЯТ энергетических реакторов на тепловых нейтронах составляет экстракционная технология с легким (синтин) или тяжелым (четырёххлористый углерод) разбавителем (**Рис.11 и 12**).

Синтин – синтетическое жидкое топливо, состоящее в основном из ненасыщенных углеводородов

Схема предусматривает совместную экстракцию U(VI) и Pu(IV, VI) из $1\text{--}4\text{M}$ HNO_3 трибутилфосфатом в инертном разбавителе для сброса основной массы продуктов деления, которые остаются в водном растворе. После промывки экстракта U и Pu разделяют селективной реэкстракцией Pu(III) разбавленной азотной кислотой в присутствии восстановителя (восстановительная реэкстракция). При этом плутоний переходит в водную фазу. Оставшийся в органической фазе уран реэкстрагируют разбавленным раствором азотной кислоты. Дальнейшую очистку проводят отдельно в урановой и плутониевых ветвях с помощью повторных циклов экстракции или с привлечением сорбционных процессов.

В радиохимическом производстве используют два типа экстракторов - смесители-отстойники с пульсационным или механическим перемешиванием фаз и пульсационные или насадочные колонны. Смесители-отстойники представляют собой конструкции из горизонтально расположенных смесительных и отстойных камер. Чаще всего эти две камеры расположены в одной секции аппарата, разделенной на смесительную и отстойную зоны. Перемешивание фаз осуществляют или с помощью механических мешалок, или с помощью импульсов, передаваемых в смесительную камеру воздушным пульсатором. В полностью герметичных пульсационных самотечных смесителях-отстойниках с перекрестно-струйными пульсационными перемешивающими устройствами отсутствуют движущиеся детали, энергия подается дистанционно и централизованно - во все секции сразу.

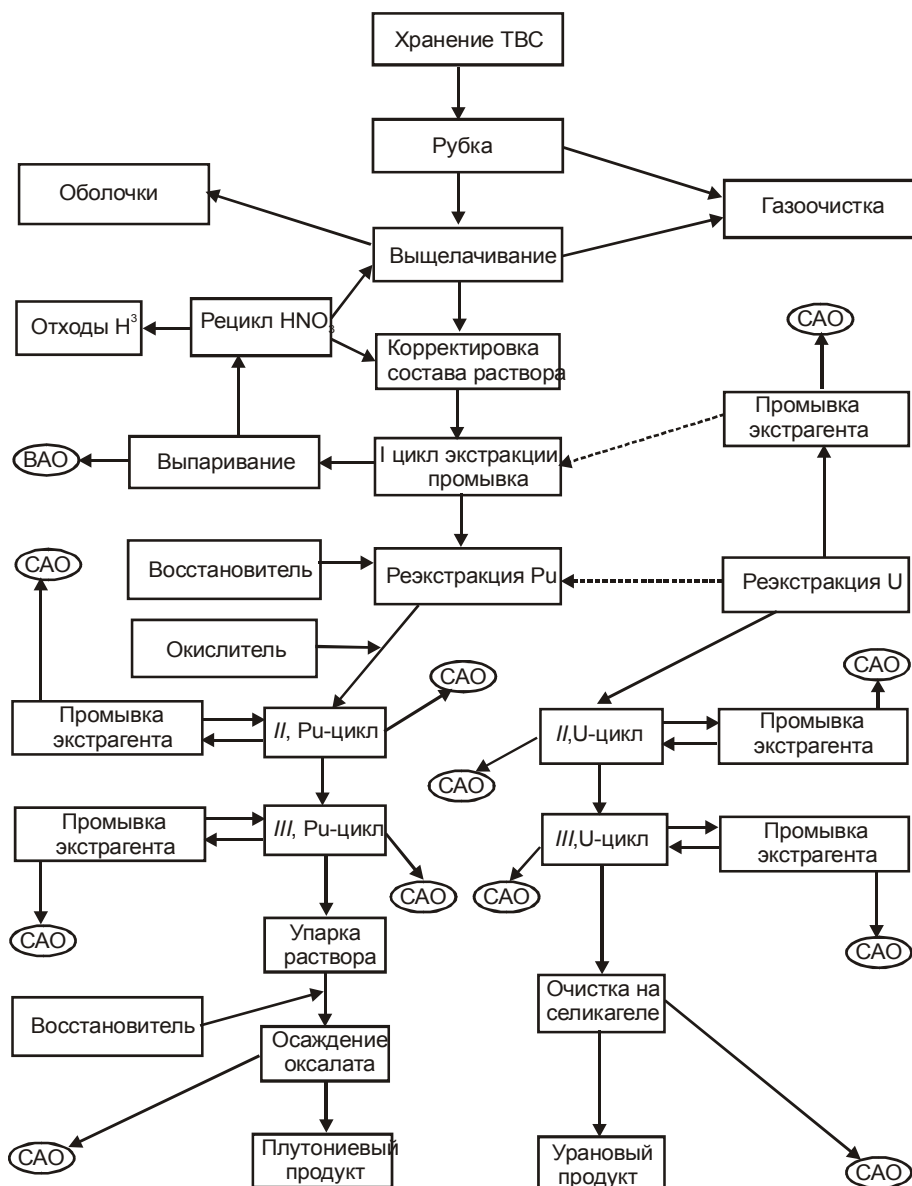


Рис. 11. Типовая водно-экстракционная схема переработки отработанного топлива АЭС. (CAO – среднеактивные отходы BAO - высокоактивные отходы)

Одним из недостатков смесителей-отстойников является большое время контакта фаз (от 1 мин и более). Это позволяет перерабатывать растворы с удельной активностью не более 100 Ки/л. Если активность питающего раствора достигает уровня 150 Ки/л, наступает резкое ухудшение работы экстрактора. Это связано с повышением интегральной дозы радиационного облучения экстрагента, приводящим к его усиленному радиолизу, появлению большого количества продуктов разложения и выпадению объемных межфазных образований, нарушающих режим работы экстрактора. Поэтому перспективны экстракторы с меньшим временем контакта фаз, а именно пульсационные колонны или центробежные экстракторы.

В пульсационной колонне перемешивание фаз осуществляется за счет возвратно-поступательных движений фаз в колонне, передающихся от поршневых, мембранных или «воздушных» пульсаторов. Наличие внешней системы перемешивания фаз в пульсационных колоннах позволило снизить по сравнению с насадочными колоннами общую высоту аппарата до 10-14 м, уменьшить время контакта фаз, а следовательно, и радиационные нагрузки на экстрагент и разбавитель. Трубчатая форма сетчатых или тарельчатых аппаратов облегчает решение вопросов ядерной безопасности. К недостаткам колонн можно отнести большое время вывода колонны на рабочий режим после остановки и более сложное управление в процессе эксплуатации по сравнению со смесителями-отстойниками.

К недостаткам этих аппаратов относятся сложность замены вышедших из строя ступеней экстрактора и высокая чувствительность к присутствию в растворах загрязняющих взвесей. Замена смесителей-отстойников центробежными экстракторами позволяет сократить время контакта фаз в 50 раз.

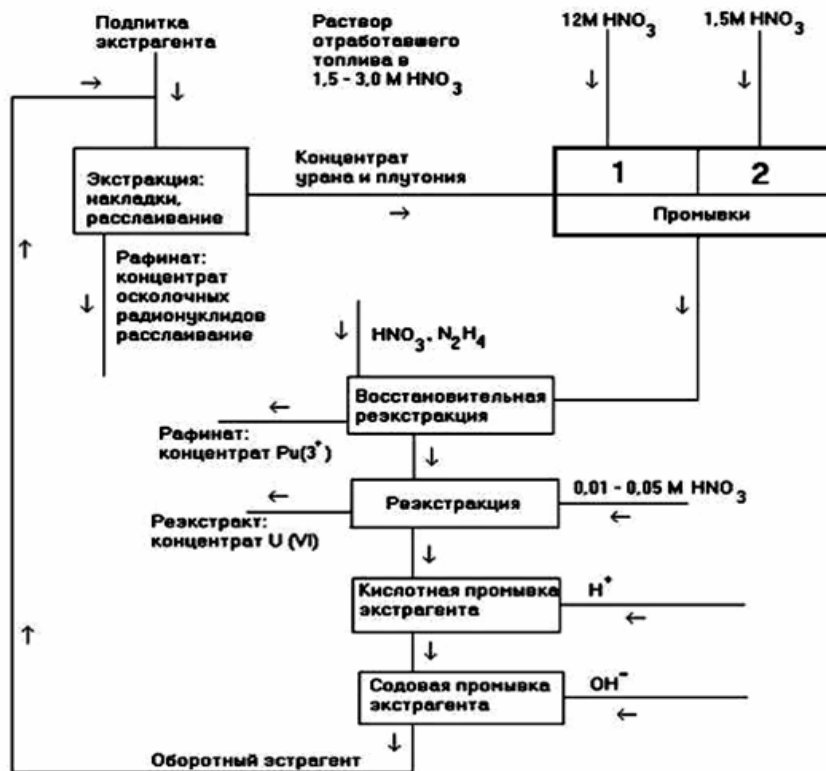


Рис.12. Схема экстракционного разделения раствора отработавшего ядерного топлива.

Для создания центробежных экстракторов используют два принципа. В экстракторах-сепараторах смешение фаз проводится в смесителе, а разделение фаз под действием центробежных сил - в цилиндрическом роторе. Принцип действия гидроциклонных экстракторов основан на использовании насосов для смешения и передачи растворов в циклоны - для разделения фаз. Основные достоинства центробежных аппаратов: небольшое время пребывания растворов в аппарате (7-10 сек), что уменьшает степень разложения экстрагента, небольшие габаритные размеры и малый объем аппаратов, возможность использовать органического и водного растворов с малым различием в плотности, возможность работы с охлажденными или нагретыми растворами без терморегуляции аппарата. К недостаткам этих аппаратов относятся сложность замены вышедших из строя ступеней экстрактора и высокая чувствительность к присутствию в растворах загрязняющих взвесей. Замена смесителей-отстойников центробежными экстракторами позволяет сократить время контакта фаз в 50 раз.

В экстракторы с растворителем поступает как раствор облученного топлива из диссольверов, так и органический раствор, с помощью которого разделяются уран, плутоний и продукты деления. Оборудование для экстракции растворителем обычно конструируется таким образом, чтобы оно удовлетворяло жестким эксплуатационным требованиям, таким, как длительный срок службы без технического обслуживания или легкая заменяемость, простота в эксплуатации и управлении, а также гибкость в отношении изменения параметров процесса.

Специально предназначенные экстракторы с растворителем, такие, как насадочные или пульсационные колонны, смесительно-отстойные аппараты или центробежные контактные аппараты для использования на установке по обработке облученного топлива должны быть устойчивы к коррозионному воздействию азотной кислоты. Экстракторы с растворителем обычно изготавливаются с соблюдением чрезвычайно высоких требований (включая применение специальных методов сварки, инспекций, обеспечение и контроль качества) из малоуглеродистых нержавеющей сталей, титана, циркония или других высококачественных материалов.

Маломасштабное химическое выделение плутония или урана или этих обоих металлов из облученного ядерного материала требует радиационной защиты от гамма-излучения продуктов деления и токсичности плутония. Это разделение обычно производится в специально предназначенных или разработанных камерах, имеющих свинцовую или бетонную защиту, обеспечивающих наблюдение через отверстия, закрытые толстым стеклом, и снабженных манипуляторами. Защита от токсичности плутония обеспечивается за счет герметичности внутренней оболочки горячей камеры, обычно изготавливаемой из малоуглеродистой стали. Горячие камеры оснащены системами откачивания воздуха, способными поддерживать небольшое отрицательное давление, и снабжены высокоэффективными воздушными фильтрами частиц, предотвращающими выбросы аэрозолей из горячей камеры в окружающую среду.

Практически все экстракционные технологические схемы переработки отработавшего ядерного топлива предусматривают применение в качестве экстрагента для извлечения целевых компонентов

трибутилфосфата. Экстракционная система с трибутилфосфатом (ТБФ) может быть применена для переработки любых видов ТВЭЛОВ.

Трибутилфосфат – три-н-бутиловый эфир ортофосфорной кислоты $(C_4H_9O)_3PO$.

ТБФ достаточно хорошо отвечает технологическим требованиям: малая растворимость в воде, отличная от воды плотность, высокая точка кипения, устойчивость к радиации и химическим реагентам, легкая регенерируемость. К сожалению, он дорог и, кроме того, при переработке высокоактивных видов топлива, ТБФ под действием излучения, обусловленного высоким содержанием в растворе продуктов деления, плутония и трансплутониевых элементов, разлагается с образованием дибутилфосфорной кислоты, затем монобутилфосфорной кислоты и фосфорной кислоты. Дибутилфосфорная кислота образует с цирконием комплексы, частично реэкстрагирующиеся из органической фазы вместе с ураном и плутонием, что приводит к их загрязнению. Монобутилфосфорная кислота и фосфорная кислота взаимодействуют с цирконием с образованием труднорастворимых соединений, выпадающих в осадок на границе раздела фаз. В результате взаимодействия плутония с продуктами разложения ТБФ образуются трудно реэкстрагируемые из органической фазы соединения, что ведет к потерям плутония. Эти недостатки можно преодолеть путем сокращения времени контакта фаз путем использования пульсационных колонн или центробежных экстракторов, введением эффективной системы очистки экстрагента и разбавителя от продуктов их радиолитического распада, введением агентов, образующих комплексы с цирконием, например фторид ионов, оптимизацией процесса экстракции путем подбора концентрации азотной кислоты, соотношения потоков органической и водной фаз, степень насыщения экстрагента ураном и т.п.

ТБФ используют с различными разбавителями в различных концентрациях. Концентрация ТБФ в растворе экстрагента определяется степенью обогащения перерабатываемого ядерного топлива. Для природного и низкообогащенного урана принята 30%-ная концентрация. В случае переработки высокообогащенного по ^{235}U топлива или топлива с высоким содержанием плутония концентрацию ТБФ снижают до 2,5-5%, чтобы избежать образования опасных концентраций делящихся нуклидов в экстракте. В качестве разбавителя используют керосин, очищенные углеводороды или четыреххлористый углерод.

Процесс экстракционной очистки состоит из трех основных стадий: экстракции, промывок и реэкстракции. Коэффициенты очистки урана и плутония, потери ценных компонентов с водным раствором, образование межфазных осадков и их эмульгирование существенно зависят от степени насыщения экстрагента и кислотности питающего и промывочного растворов. Повышение степени насыщения экстрагента ураном способствует повышению коэффициентов очистки урана и плутония от осколочных элементов, оказывая на них вытесняющее действие.

Максимально возможная степень насыщения 30%-ого раствора ТБФ (1,1 моль/л ТБФ) составляет 0,55 моль/л U+Pu, или около 130 г U+Pu/л, так как эти металлы экстрагируются в форме соединений, имеющих формулу $MO_2(NO_3)_2(TBF)_2$, где M-U(VI) и Pu(VI), а также $M(NO_3)_4(TBF)_2$, где M - Pu(IV). Содержание U и Pu в экстракте 1 цикла составляет около 85 г U и Pu/л, что соответствует степени насыщения экстрагента, равной 65%. Типичные коэффициенты очистки и их зависимости от концентрации урана в ТБФ приведены в Табл. 13.

Табл. 13. Влияние степени насыщения ТБФ ураном на коэффициенты очистки от продуктов деления на первом цикле экстракции

Параметр	Насыщение 30%ТБФ в керосине, %	
	40	85
Концентрация, г/л		
U	42,6	91,4
Pu	9,26	18,8
Коэффициенты очистки		
^{137}Cs	3630	11400
^{144}Ce	100	33000
^{106}Ru	3,5	500
^{95}Zr	10	310

Повышение насыщения ТБФ ураном и плутонием значительно снижают экстрагируемость большинства продуктов деления, и в особенности церия, рутения и циркония. Увеличение кислотности водной фазы от 2 М до 3-4 М HNO_3 повышает растворимость в ней продуктов взаимодействия циркония с НТБФ и Н₂ТБФ, а скорость их образования снижается. С помощью этих мер можно ограничить процесс образования межфазных осадков, главная часть которых - твердый продукт, содержащий цирконий и дибутилфосфат в отношении 1:2. Повышению коэффициента очистки от циркония, ниобия и рутения способствует также поведение сильнокислотных промывок органической фазы. Улучшение очистки от продуктов деления достигается также повышением температуры на отдельных стадиях процесса.

Разделение урана и плутония во всех технологических схемах осуществляют селективной восстановительной реэкстракцией плутония после операции их совместной экстракции. Для этой цели

плутоний переводят из экстрагируемого четырехвалентного состояния в неэкстрагируемое трехвалентное с помощью противоточной промывки экстракта, содержащего уран и плутоний, водным раствором разбавленной азотной кислоты, в которой добавлен восстановитель. В качестве восстановителя плутония опробовано большое количество реагентов: гидразин, гидроксилламин, ион железа (II), добавляемый в виде сульфата, нитрата или ацетата, нитрат урана (IV), азотная кислота, аскорбиновая кислота, водород. Рабочая концентрация сульфата железа (II) лежит в пределах 0,02-0,04М, что несколько превышает стехиометрическую величину.

Избыток восстановителя необходим для полноты восстановления плутония и зависит от концентрации плутония в растворе, концентрации нитрат-иона, общей кислотности и времени пребывания раствора в аппарате. Сульфат железа (II) достаточно стабилен в азотнокислых растворах. С помощью этого восстановителя в противоточном экстракторе удастся получить коэффициенты очистки плутония от урана и урана от плутония, равные соответственно 10^6 и 10^4 .

Использование сульфат-иона нельзя считать полностью удовлетворительным, так как этот реактив, разлагаясь, образует серную кислоту, присутствие которой в среднеактивных отходах заставляет решать проблему антикоррозионной защиты аппаратов. Наличие железа в среднеактивных отходах также является недостатком применения этого восстановителя. Осложняется и процесс очистки растворителя. Основным преимуществом U(IV) по сравнению с сульфатом железа (II) является получение бессолевого сброса. Однако коэффициенты разделения урана и плутония здесь ниже.

Традиционный способ очистки экстрагента от продуктов радиолитического распада и их соединений с продуктами деления заключается в промывке его водными растворами карбоната натрия, гидроокиси натрия или их смесью. Например, экстрагент промывают в 4-ступенчатом смесителе-отстойнике при 60°C 0,1М раствором Na_2CO_3 и 0,1М раствором NaOH . Кроме смесителей-отстойников для регенерации экстрагента используют пульсационные и насадочные колонны. Химические методы сводятся к образованию воднорастворимых солей дибутил-, монобутилфосфорной и фосфорной кислот с натрием. Недостатком метода является образование значительного количества соледержащих среднеактивных отходов, которые могут содержать и α -активные изотопы.

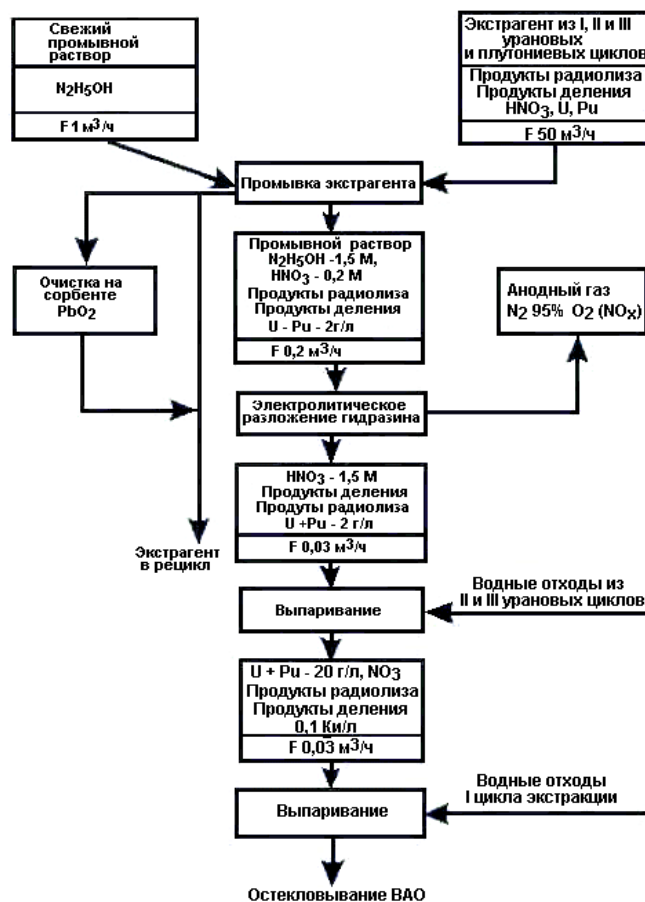


Рис.13. Схема регенерации растворителя (F - расход реагентов)

Завод производительностью 1500 т/год ежегодно от операции промывки трибутилфосфата производит 150 т нитрата натрия, составляющего главную часть среднеактивных отходов. Остаточное количество плутония в трибутилфосфате после рекстракции щелочными растворами может полимеризоваться, выпасть в осадок, который может представлять опасность из-за достижения критической массы. Лучшие результаты дает промывка отработанного экстрагента водным раствором гидрата гидразина в области концентрации 0,1-1М при температуре от 20 до 75°C. Схема процесса очистки растворителя приведена на **Рис.6**.

6.5.1 Урановая ветвь

Уран и плутоний, разделенные после 1 цикла экстракции, подвергают дальнейшей очистке от продуктов деления, нептуния и друг от друга до уровня, отвечающего техническим условиям ЯТЦ и затем превращают в товарную форму.

Наилучших результатов по дальнейшей очистке урана достигают комбинированием разных методов, например экстракции и ионного обмена. Однако в промышленном масштабе экономичнее и технически проще использовать повторение циклов экстракции с одним и тем же растворителем - трибутилфосфатом. Число циклов экстракции и глубина очистки урана определяются типом и выгоранием ядерного топлива, поступающего на переработку, и задачей отделения нептуния. Для удовлетворения технических условий по содержанию примесных α -излучателей в уране общий коэффициент очистки от нептуния должен быть ≥ 500 . Схема очистки в урановой ветви включает или цикл экстракции 30%-ным раствором ТБФ в инертном разбавителе и сорбцию на силикагеле, или два цикла экстракции ТБФ.

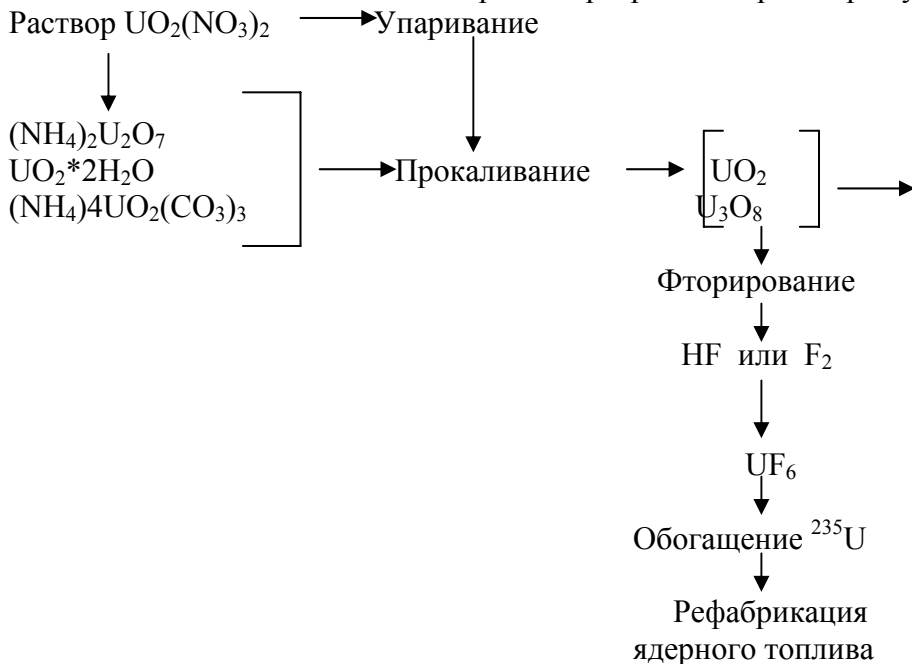
Возможны два варианта проведения экстракционных циклов в урановой ветви: с межцикловым упариванием, так как при этом на 30% сокращается общий объем растворов в экстракционной колонне и достигается более высокое насыщение экстрагента ураном (95 гU/л). Это должно способствовать очистке от рутения, циркония и ниобия. Упаривание реэкстракта урана при низкой концентрации азотной кислоты ($\leq 0,3M$) создает условия для образования неэкстрагируемых гидролизных форм циркония.

После первого цикла уран реэкстрагируется в водный раствор и проводится второй цикл очистки при более высоком насыщении экстрагента ураном (до 92-96%) и низкой кислотности. В этих условиях повышается очистка от нептуния, а также америция и кюрия, которые попадают преимущественно в водные сбросные растворы. Для улучшения очистки от плутония и нептуния добавляют азотную кислоту (предпочтительно в виде газообразной двуокиси азота) или другой восстановитель. Проведение двух циклов экстракционной очистки урана раствором трибутилфосфата в четыреххлористом углероде ветви обеспечивает отделение нептуния от урана на 99%; плутония от урана на 97-98%; коэффициент очистки урана от циркония составляет $2 \cdot 10^3$, от рутения $5 \cdot 10^3$, от редкоземельных элементов более 10^4 , от технеция 2.

Окончательную очистку урана от продуктов деления, главным образом от циркония, проводят с помощью сорбции в колонне с силикагелем. Для этого органическую фазу после второго цикла очистки урана подают в сорбционную колонну, в верхней части которой собираются все нерастворимые примеси, так как колонна работает одновременно и как фильтр. Обычно на пути органического раствора ставят несколько попеременно действующих колонн с силикагелем, с тем чтобы, не прерывая процесса, проводить отмывку колонн от сорбированных β - и γ -активных веществ. Десорбирующим раствором служит щавелевая кислота, хорошо смывающая цирконий и ниобий. Уран после сорбционной очистки реэкстрагируют в водный раствор, который анализируют на чистоту, содержание урана и степень обогащения по ^{235}U .

Завершающая стадия аффинажа урана предназначена для перевода его в оксиды урана. Превращение водных растворов уранилнитрата в окислы возможно либо осаждением в виде перекиси уранила, оксалата уранила, уранилкарбоната аммония или ураната аммония с последующим их прокаливанием, либо прямым термическим разложением гексагидрата уранилнитрата. (Табл. 14).

Табл. 14. Последовательность операций превращения растворов уранилнитрата в конечные продукты



Свойства двуокиси урана зависят от методов ее получения, а такие свойства, как структура, отношение O/U, удельная поверхность и активность порошков, являются решающими при использовании

UO₂ для изготовления ТВЭЛов для ядерных реакторов. Денитрацию растворов уранилнитрата проводят в две стадии: упаривание раствора уранилнитрата с получением гексагидрата уранилнитрата и термическая обработка при 300-500°C упаренного на 70-100% продукта до трехоксида урана.

6.5.2 Плутониевая ветвь

Плутоний после отделения от основной массы урана подвергают дальнейшей очистке от продуктов деления, урана и других актиноидов до собственного фона по γ - и β -активности. В качестве конечного продукта на заводах стремятся получать двуокись плутония, а в дальнейшем в комплексе с химической переработкой планируется осуществлять и производство ТВЭЛов, что позволит избежать дорогостоящих перевозок плутония, требующих особых предосторожностей особенно при перевозке растворов нитрата плутония. Все стадии технологического процесса очистки и концентрирования плутония требуют особой надежности систем обеспечения ядерной безопасности, а также защиты персонала и предотвращения возможности загрязнения окружающей среды ввиду токсичности плутония и высокого уровня α -излучения. При разработке оборудования учитывают все факторы, которые могут вызвать возникновение критичности: массу делящегося материала, гомогенность, геометрию, отражение нейтронов, замедление и поглощение нейтронов, а также концентрацию делящегося вещества в данном процессе и др. Минимальная критическая масса водного раствора нитрата плутония равна 510 г (при наличии водяного отражателя). Ядерная безопасность при осуществлении операций в плутониевой ветви обеспечивается главным образом специальной геометрией аппаратов (их диаметр и объем) и ограничением концентрации плутония в растворе, которая постоянно контролируется в определенных точках непрерывного процесса.

Технология окончательной очистки и концентрирования плутония основывается на проведении последовательных циклов экстракции или ионного обмена и дополнительной аффинажной операции осаждения плутония с последующим термическим превращением его в двуокись. Завершающая стадия плутониевой ветви - денитрация растворов плутония, осуществляемая осаждением оксалатов или термической денитрацией.

Первый цикл экстракции в плутониевой ветви проводят с использованием в качестве экстрагента 30%-ного ТБФ в инертном разбавителе, керосине или н-додекане. Плутоний в реэкстракте после отделения от урана находится в трехвалентном состоянии, поэтому перед проведением следующего цикла экстракции его окисляют либо нитритом натрия, либо газообразными окислами азота, пропуская их противотоком в насадочной абсорбционной колонне, либо электрохимически. Методы окисления нитритом натрия и газообразными окислами азота несовершенны: применение нитрита натрия приводит к образованию соледержащих среднеактивных отходов, а применение окислов азота требует тщательной очистки как раствора плутония от нитрозных газов, которые в дальнейших операциях приводят к потерям плутония, так и отходящих газов при самой реакции окисления. Непрерывный процесс анодного окисления лишен указанных недостатков.

Водный раствор окисленного плутония поступает на экстракционный цикл, осуществляемый в трех экстракционных блоках: в первом идет экстракция плутония трибутилфосфатом и промывка, во втором - восстановительная реэкстракция плутония, в третьем - промывка плутониевого водного раствора трибутилфосфатом. В качестве восстановителя используют нитрат U(IV), нитрат гидразина или нитрат гидроксиламина. Очистку плутония от нептуния можно улучшить добавлением азотистой кислоты.

Водный раствор плутония после первого цикла очистки в плутониевой ветви снова окисляют и подают на следующий цикл экстракции, который проводят идентично предыдущему. Обычно технологическая схема включает операцию упаривания водного раствора нитрата плутония для его концентрирования. Упаривание слабокислых растворов плутония обуславливает его необратимую полимеризацию и отложение продуктов на стенках выпарного аппарата, что приводит к частым остановкам процесса. Операция упаривания раствора плутония требует предосторожности с точки зрения ядерной безопасности и коррозии аппаратуры. Избежать этих осложнений можно, используя безупрочный вариант экстракционной очистки и концентрирования плутония, так называемый рефлекс-процесс.

Процесс осуществляют в двухколонном экстракционном цикле. В среднюю часть первой колонны подают исходный раствор плутония, подлежащий очистке и концентрированию. Снизу колонны поступает раствор ТБФ, сверху - водный промывной раствор. Промытый органический экстракт затем поступает во вторую колонну, где плутоний реэкстрагируется в водный раствор. Небольшую долю этого водного экстракта выводят из процесса как плутониевый продукт. Остальную же часть возвращают в процесс, смешивая с водным промывным раствором, поступающим в первую колонну сверху. При достижении динамического равновесия концентрация плутония в водном растворе, выходящем из второй колонны, в десятки раз больше, чем она была в простом традиционном цикле без возврата. Применение рефлекс-технологии повышает эффективность очистки плутония от продуктов деления и позволяет без упаривания получить концентрированные растворы плутония (40-50 г/л), пригодные для осуществления оксалатного осаждения плутония. В результате двух циклов экстракции с использованием 30%-ного раствора ТБФ с CCl₄

в плутониевой ветви достигается очистка от циркония 2000 раз, от рутения 10000 раз, от РЗЭ в 50000 раз. Для получения достаточной очистки плутония при переработке глубоковыгоревшего топлива добавляют еще один, третий экстракционный цикл в ветви плутония (экстрагент - третичные амины).

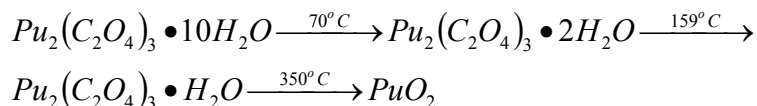
Эффективным методом концентрирования плутония является ионный обмен, т. к. кроме концентрирования плутония он обеспечивает дополнительную очистку продукта. Используют сильноосновные аниониты (Дауэкс-1, А-17). Однако радиационная стойкость ионообменных смол позволяет использовать их лишь в условиях, когда интегральная доза облучения не превышает 100 Мрад.

Двуокись плутония можно получать осаждением пероксида Pu(III) или оксалата Pu(III) и Pu(IV) с последующим прокаливанием этих соединений. Оксалатное осаждение - наиболее распространенный способ денитрации плутония. Для типового перерабатывающего завода мощностью около 1500 т/год установка отверждения плутония должна быть рассчитана на получение 15 т плутония в год. Удельная поверхность порошка PuO₂ сильно зависит от удельной поверхности осадка оксалата плутония, поэтому при осаждении оксалата контролируют кислотность исходного раствора, концентрацию щавелевой кислоты и скорость ее добавления, скорость перемешивания, валентность плутония, продолжительность и температуру процесса осаждения.

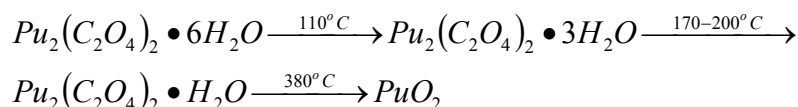
Осаждение оксалата Pu(IV) осуществляется добавлением в раствор Pu(NO₃)₄ щавелевой кислоты при температуре 50-60°C. Кислотность раствора и валентности плутония корректируют добавлением азотной кислоты, воды и перекиси водорода к исходному раствору. Образовавшийся оксалат плутония промывают и фильтруют на вращающихся вакуумных фильтрах. Маточные растворы, в которых содержится плутоний, концентрируют и возвращают в цикл в аппарат корректировки. Суспензию оксалата плутония [Pu(C₂O₄)₂·H₂O] с фильтра направляют на сушку и прокаливание. Прокаливание осуществляют при температуре 300-400°C в шнековой печи, имеющей ядернобезопасные размеры.

Термическое разложение оксалатов плутония происходит по схемам:

Для Pu(III)



Для Pu(IV)



На физические характеристики порошка PuO₂ влияют условия прокаливании: толщина слоя осадка в реакторе, время, температура и атмосфера прокаливании. Повышение температуры прокаливании способствует увеличению удельной поверхности порошка и снижению его химической активности. Оптимальной температурой прокаливании считают 750°C, при этом удельная поверхность возрастает до 25-35 м²/г.

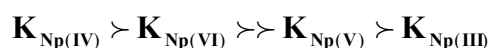
Двуокись плутония поступает в установку кондиционирования, где ее подвергают прокаливанию, дроблению, просеиванию, комплектованию партий и упаковке.

Для изготовления смешанного уран-плутониевого топлива целесообразен метод химического соосаждения урана и плутония, позволяющий достичь полной гомогенности топлива. Такой процесс не требует разделения урана и плутония при переработке отработавшего топлива. В этом случае смешанные растворы получают при частичном разделении урана и плутония вытеснительной реэкстракцией. Таким способом можно получать (U, Pu)O₂ для легководных ядерных реакторов на тепловых нейтронах с содержанием PuO₂ около 3%, а также для реакторов на быстрых нейтронах с содержанием PuO₂ примерно 20%.

6.5.3 Выделение и очистка нептуния

Значение, которое имеет ²³⁷Np как исходный материал для получения ²³⁸Pu, широко используемого в космической технике, в малой энергетике и в медицине, обуславливает необходимость извлечения нептуния при переработке выгоревшего ядерного топлива. В выгоревшем окисном топливе легководных реакторов содержится 230-430 г/т ²³⁷Np. В окислительно-восстановительных циклах процесса нептуний ведет себя иначе, чем уран и плутоний, из-за существенного различия стойкости этих элементов в одинаковых окислительных состояниях.

В исходном растворе топлива нептуний присутствует в четырех-, пяти- и шестивалентном состоянии. Экстрагируемость трибутилфосфатом для различных валентных форм имеет следующую последовательность:



Лабораторные методы. Нептуний (VI) экстрагируется вместе с ураном (VI) ТБФ, ТТА, метилизобутилкетон, диэтиловым этилом и др. Первые три экстрагируют также и нептуний (IV). Для экстракции нептуния (IV) можно применить амины. Нептуний (V) экстрагируется 1-нитрозо-2-нафтолом и ТТА. Для разделения смеси нептуния, плутония и редкоземельных элементов проводят окисление плутония и нептуния горячим раствором бромата калия до Pu(VI) и Np(VI) и в присутствии нитрата кальция и алюминия в качестве высаливателей их экстрагируют метилизобутилкетон. Затем нептуний и плутоний реэкстрагируют раствором нитрита натрия, осаждают в виде гидроокиси и растворяют их в азотной кислоте. Переводят плутоний с помощью сульфомата двухвалентного железа в Pu(III) и нептуний отделяют от него повторной экстракцией метилизобутилкетон, содержащим трибутиламин.

Разделение нептуния и плутония может осуществляться хроматографией на анионитах из солянокислых растворов, содержащих Np(IV) и Pu(III). Последний не адсорбируется анионом. Восстановление плутония до Pu(III) достигается добавлением к солянокислому раствору Γ . Выделение ^{239}Np из облученной UO_2 может осуществляться растворением мишени в 8 М HNO_3 , сорбцией на анионите, с последующей десорбцией 0,1М HNO_3 .

Хлорирование смеси окислов нептуния и плутония четыреххлористым углеродом при 650° приводит к возгонке нептуния в виде NpCl_4 , в то время как менее летучие хлориды плутония почти не возгоняются.

Промышленные методы. В первом цикле совместной очистки урана и плутония от продуктов деления нептуний распределяется так, что основная часть его попадает в поток с ураном и затем, в урановой ветви, в водный рафинат. В условиях экстракционной технологии, где возможно применение только быстропротекающих реакций и нежелательно введение новых реагентов, процессы окисления и восстановления нептуния должны быть проведены без значительного нарушения основного процесса разделения и очистки урана и плутония. Окислительно-восстановительный агент, оптимально отвечающий этим требованиям, - азотистая кислота. При ее использовании окислительное состояние нептуния и его поведение в экстракционных циклах определяют два фактора – отношение $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$.

Существуют два варианта извлечения нептуния в процессе переработки.

Первый вариант - нептуний полностью экстрагируется в первом цикле совместно с ураном и плутонием и затем отделяется в рафинаты в циклах экстракционной очистки урана и (или) плутония. В этом варианте используют **рефлекс-процесс**, т.е. закливание нептуния в целях его накопления и концентрирования в экстракционном цикле с последующим его выводом. Прежде всего, нептуний переводят в экстрагируемое ТБФ шестивалентное состояние добавлением азотистой кислоты в экстракционно-промывной блок (колонну) первого цикла и повышением концентрации азотной кислоты до 3-4М. Азотистая кислота служит автокатализатором окисления Np(V) азотистой кислотой при достаточно высокой концентрации последней. Нептуний, вместе с ураном и плутонием, переходит в органическую фазу. Затем в эту фазу добавляют гидразин, переводящий нептуний из шести в пятивалентное состояние и проводят реэкстракцию. Нептуний переходит в водную фазу. Очищенный раствор нептуния поступает на осаждение оксалата, которое проводят при 50°C из 1-4М HNO_3 в присутствии аскорбиновой кислоты и гидразина, стабилизирующих нептуний в четырехвалентном состоянии. Высушенный на воздухе оксалат нептуния прокалывают, постепенно повышая температуру от 150 до 550°C . Конечный продукт - двуокись нептуния. Конечным продуктом технологической схемы выделения нептуния может являться также очищенный, сконцентрированный упариванием раствор нитрата нептуния.

Второй вариант - нептуний в первом цикле выводят полностью в высокоактивный рафинат, из которого его затем извлекают экстракционным методом. В ходе процесса добавляют в питающий и промывные растворы избыток нитрита натрия, стабилизирующего нептуний в пятивалентном состоянии. В результате до 95% нептуния остается в водных высокоактивных отходах.

* * *

Развитие ядерной энергетики возможно лишь при реализации всех стадий **замкнутого** ядерного цикла, в том числе - переработки отработавшего топлива АЭС, т.е. при условии развития радиохимической промышленности. Создание сети АЭС требует вовлечения в ЯТЦ все большего количества делящихся материалов. Химическая переработка отработавшего ядерного топлива повышает его эффективность за счет выделения урана и плутония, т.е. повторного их использования в ядерных реакторах. Рецикл урана и плутония сокращает потребность в уране для легководных реакторов на 20-30%. Особенно большой эффект достигается при использовании плутония в реакторах-размножителях на быстрых нейтронах. Крупномасштабная ядерная энергетика возможна только на основе реакторов на быстрых нейтронах, которые могут решить проблему обеспечения топливом, т.е. работу в режиме самообеспечения.

Обеспечению гарантий нераспространения ядерного оружия служат альтернативные технологические процессы, например **CIVEX-процесс**, в котором плутоний ни на одной из стадий процесса не отделяется полностью от урана и продуктов деления, что значительно затрудняет возможность его использования во взрывных устройствах.

Для повышения экологичности переработки ОЯТ разрабатываются неводные технологические процессы, в основе которых лежат различия летучести компонентов перерабатываемой системы (дистилляционные процессы), фракционная кристаллизация из расплавов, экстракция расплавами солей, сорбция при высокой температуре на неорганических сорбентах, зонная плавка и т.д. Наиболее детально изучена газотрихлоридная схема, основанная на фракционной отгонке летучих трихлоридов шестивалентных урана и плутония и образовании нелетучих трихлоридов четырехвалентного плутония и основной массы продуктов деления. Преимущества неводных процессов заключаются в их компактности, в отсутствии сильных разбавлений и образовании больших объемов жидких радиоактивных отходов, в меньшем влиянии процессов радиационного разложения. Образующиеся отходы находятся в твердой фазе и занимают значительно меньший объем.

В настоящее время прорабатывается вариант организации АЭС, при котором на станции строятся не одинаковые блоки (например, три однотипных блока на тепловых нейтронах), а разнотипные (например, два тепловых и один быстрый реактор). Сначала обогащенное по урану-235 топливо сжигается на тепловом реакторе (с образованием плутония), затем ОЯТ топливо перемещается в быстрый реактор, в котором за счет возникшего плутония перерабатывается уран-238. После окончания цикла использования, ОЯТ подается на радиохимический завод, который расположен непосредственно на территории АЭС. Завод не занимается полной переработкой топлива: он ограничивается выделением из ОЯТ только урана и плутония (путем отгонки гексатрихлоридных трихлоридов этих элементов). Выделенные уран и плутоний идут на изготовление нового смешанного топлива, а оставшееся ОЯТ идет или на завод по выделению полезных радионуклидов, или на захоронение.

Развитие радиохимической промышленности, воспроизводство и рециклирование ядерного топлива, сокращение времени пребывания его во внешнем топливном цикле будут способствовать развитию крупномасштабной ядерной энергетики.

Лекция 27. ПЕРЕРАБОТКА ОБЛУЧЕННОГО УРАНОВОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

ОТХОДЫ ЯТЦ

1.1 АЭС

1.2 Предприятия ЯТЦ

1.3 Медицинские, сельскохозяйственные, промышленные и исследовательские работы

1.4 Добыча полезных ископаемых

ОБРАЩЕНИЕ С РАО

2.1 Обработка и кондиционирование перед захоронением

2.2 Перевозка

2.3 Промежуточное хранение

2.4 Захоронение

ОТВЕРЖДЕНИЕ РАО

3.1 Остекловывание отходов

3.2 Ядерная керамика

3.3 Битумирование отходов.

3.4 Цементирование отходов

3.5 Критерии выбора стекла и керамики для иммобилизации радиоактивных отходов

ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ

4.1 Захоронение отходов низкого уровня активности

4.2 Подземное захоронение жидких РАО

4.3 Захоронение отходов высокого уровня активности и отработавшего топлива

4.4 Природные аналоги хранилищ радиоактивных отходов

4.5 Коррозионная стойкость отвержденной формы отходов

1. ОТХОДЫ ЯТЦ

1.1 АЭС

Отходы среднего и низкого уровня активности нарабатываются в процессе эксплуатации АЭС. Радиоактивные продукты ядерного деления могут загрязнять воду, использующуюся как теплоноситель, или оборудование электростанции. Жидкие отходы возникают в результате дезактивации оборудования и зданий, а также из потоков прачечных и душевых. Отходящие газы, например, ксенон и криптон, в также различные газообразные продукты собираются на фильтрующих элементах, которые затем обрабатываются как твердые отходы.

Для сокращения объема жидкие отходы подвергают выпариванию, после чего концентрат собирается на дне испарителя. Для снижения содержания радиоактивных элементов в жидких отходах применяют ионнообменные смолы. Ионнообменные смолы с накопившимися радиоактивными элементами затем обрабатываются как твердые отходы. В твердые РАО АЭС также входят ткани, бумага, стекло и металл, используемые в процессе обслуживания электростанции. На типовой крупной АЭС мощностью 1000 МВт образуется различное количество отходов в зависимости от местных условий при средней величине 100 - 600 м³.

На одном блоке реактора ВВЭР-440 образуются следующие количества радиоактивных эксплуатационных отходов:

-отработавшие ионнообменные смолы	22,5 м ³
-концентраты на дне выпаривателя	300 м ³
-среднеактивные твердые отходы	30 м ³
-низкоактивные твердые отходы	100 м ³

1.2 Предприятия ЯТЦ

Химический процесс, посредством которого уран и плутоний извлекаются из отработанного ядерного топлива, называется «переработка». Высокорадиоактивные материалы, которые извлекаются из использованного топлива на заводах по переработке, представляют более 95% отходов (с точки зрения радиоактивности), возникающих в результате ядерного способа производства электроэнергии. Типовая крупная атомная электростанция производит около 30 тонн отработавшего топлива в год, которое, если его подвергнуть переработке, даст около трех кубических метров отходов высокого уровня радиоактивности в остеклованной форме.

На объектах ЯТЦ России расположено 416 объектовых пунктов хранения РАО, из них: 96 — пунктов хранения жидких РАО; 320 — пунктов хранения твердых РАО.

1.3 Медицинские, сельскохозяйственные, промышленные и исследовательские работы

Радионуклиды широко используются в медицине для клинических диагностики и терапии, а также в биологии. Они применяются в промышленности для контроля качества материалов и изделий, при проведении геологической разведки, в сельском хозяйстве и в домашних устройствах (пожарные детекторы дыма). Использование небольших количеств радионуклидов в качестве изотопных индикаторов приводит к образованию радиоактивных отходов низкого уровня. Закрытые источники для облучения материалов в целях изменения их свойств, источники рентгеновского излучения для медицинских целей, радиоизотопные источники света или тепла могут давать высокоактивные отходы.

1.4 Добыча полезных ископаемых

Многие сырьевые материалы, добываемые в больших масштабах, содержат природные радионуклиды. Переработка полезных ископаемых приводит к накоплению радиоактивности или в продуктах или отходах. Примерами являются производство искусственных фосфатных удобрений и добыча нефти и газа. Производство фосфатных удобрений приводит к годовой коллективной дозе облучения населения Земли, которая более, чем в 12 раз превышает дозу от обычных операций мировой ядерной энергетической промышленности. Однако это не представляет реальной опасности, поскольку фосфаты и операции в ядерной энергетике взятые вместе дают годовую коллективную дозу, составляющую менее одной тысячной от общей годовой коллективной дозы для населения мира от естественных источников радиации.

2. ОБРАЩЕНИЕ С РАО

Радиоактивные отходы обладают принципиальным преимуществом по сравнению с традиционными промышленными отходами: радиоактивные элементы распадаются и самоуничтожаются, тогда как стабильные токсичные элементы существуют вечно. В качестве примера на **Рис.1** представлена динамика изменения во времени радиоактивности отработанного ядерного топлива, подвергнутого радиохимической переработки. Видно, что активность как продуктов деления, так и оставшихся в топливе актинидов падает во времени, но отнюдь не по простой экспоненциальной зависимости (накопление дочерних радиоактивных элементов). Через 10 тыс лет активность упадет до радиоактивности обычных урановых руд, т.е. будет соблюден принцип эквивалентности: в земную кору будет возвращена так же активность, что была извлечена из нее при добыче урановой руды.

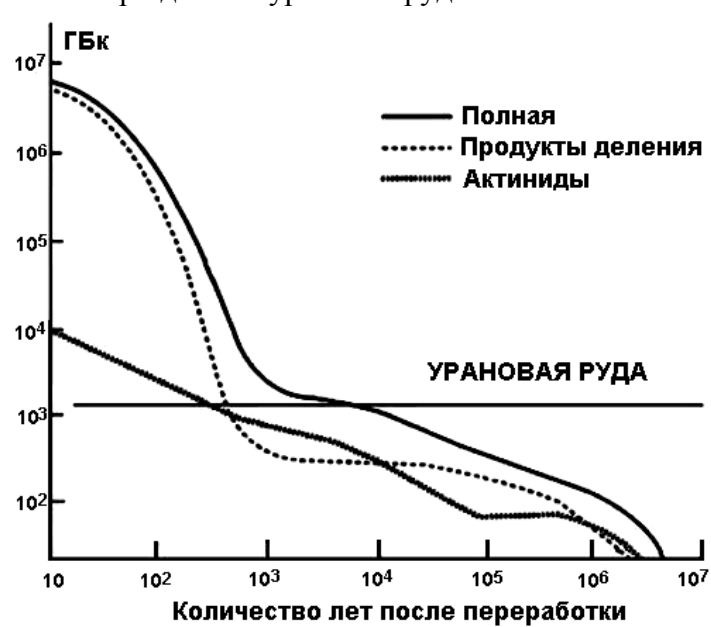
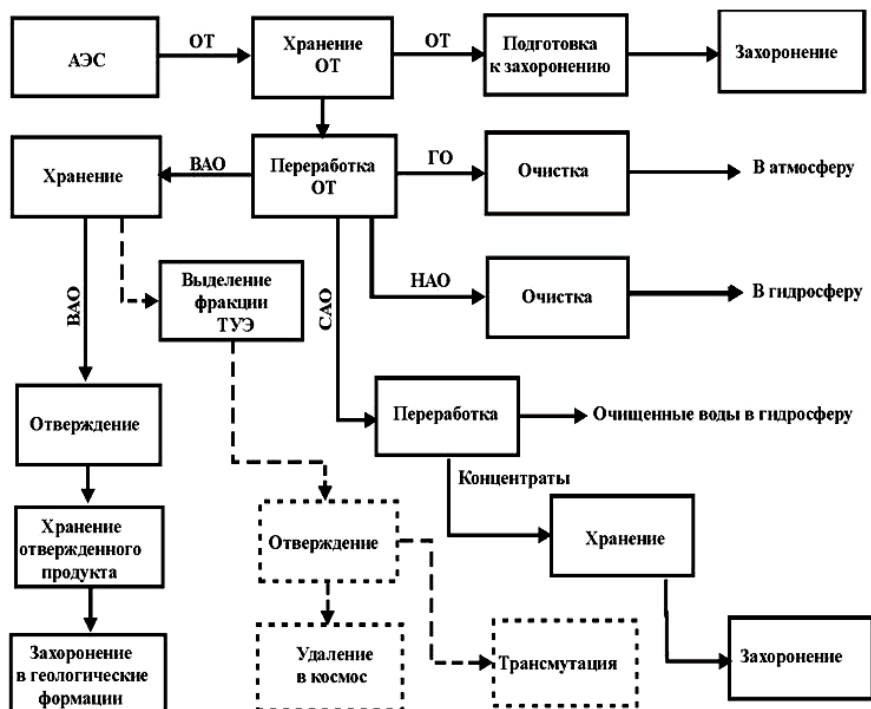


Рис.1. Динамика изменения активности переработанного ОЯТ.

Типовой последовательностью операций по обращению с отходами является сбор, разделение, определение характеристик, обработка, кондиционирование, перевозка, хранение и захоронение (**Рис.2**).



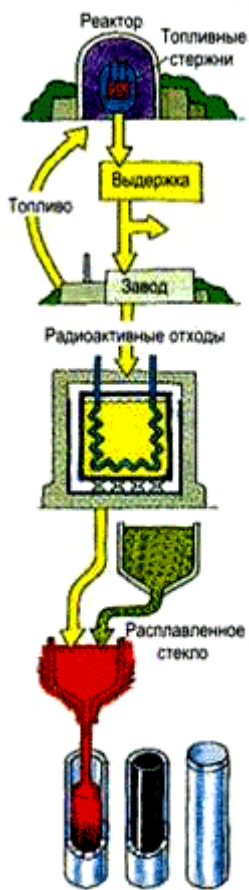


Рис.2. Основные этапы обращения с РАО, возникшими при переработке ОЯТ.

От –отработавшее топливо, ГО-газообразные отходы, ТУЭ-трансурановые элементы. Пунктир – теоретически рассматриваемые варианты

2.1 Обработка и кондиционирование перед захоронением

Обычно радиоактивные отходы должны обрабатываться и кондиционироваться, чтобы придать им форму, приемлемую для безопасной погрузки, хранения и захоронения. Методы обработки включают в себя уплотнение и сжигание твердых отходов, выпаривание и химическое осаждение жидких отходов.

Кондиционирование обычно состоит из включения обработанных отходов в матрицы, которые отверждаются в блоки, обычно в пределах внешних контейнеров, обеспечивающих хорошую механическую прочность, стойкость к огню, низкую растворимость и хорошее коррозионную стойкость. Матрицами являются бетон, битумы, полимеры и стекло. Должна быть проведена оценка долговечности содержащих отходы матриц и их долгосрочного поведения в условиях захоронения.

2.2 Перевозка

Перевозка радиоактивных веществ регулируются Санитарными правилами, обеспечивающими надежное

удержание и экранирование излучения.

2.3 Промежуточное хранение

Заключительным этапом обращения с РАО является захоронение. Однако во многих случаях может потребоваться промежуточное хранение; например, чтобы дождаться прекращения выработки тепла, обеспечить время для разработки оптимальных стратегий обращения, поиска площадки захоронения, проектирования и сооружения установки для захоронения.

Часть высокоактивных жидких РАО хранится в спецхранилищах - закрытых бетонных емкостях, углубленных в землю и облицованных нержавеющей сталью. Другую часть высокоактивных жидких РАО сначала упаривают, а затем подвергают остеклованию, т. е. переводят в твердое состояние. Емкости с остеклованными отходами после остывания помещают в стальные пеналы, которые герметично заваривают и устанавливают во временное хранилище с регулируемым теплоотводом. Контролируемый теплоотвод необходим не менее 20 лет перед окончательным захоронением РАО.

2.4 Захоронение

Условием для захоронения РАО является исключение чрезмерного бремени для будущих поколений. Это может быть достигнуто посредством использования сочетания искусственных и естественных барьеров.

3. ОТВЕРЖДЕНИЕ РАО

Только включение радиоактивных отходов в твердые матрицы при условии получения монолитной структуры обеспечивает надежную защиту окружающей среды. Наиболее распространенными методами отверждения жидких радиоактивных отходов низкой и средней активности являются цементирование и битумирование, высокой активности – остекловывание и включение в керамические формы. Кроме того, в качестве матриц могут использоваться стеклокерамика, стеклоцемент, металл, бетон, асфальт, полимеры.

В России в последние годы отверждают и компактируют жидкие высокоактивные РАО на трех АЭС (Ленинградской, Калининской и Балаковской) и на специальной установке ПО "Маяк" в Челябинской области. В компактной остеклованной (битумированной, цементированной) форме такие отходы легче хранить, надежнее можно обеспечить их изоляцию на длительное время.

3.1 Остекловывание отходов

В 1951 году было впервые предложено включать окислы продуктов деления в стекловидную матрицу, так как стекло, будучи нестехиометрическим соединением, при нагревании способно растворять, а при последующем охлаждении прочно удерживать сложную смесь продуктов деления. Получаемый продукт обладает высокой химической и радиационной стойкостью, является изотропным, непористым. Главный недостаток стекла - его термодинамическая нестойкость, которая проявляется в кристаллизации стекла («расстекловывание») под действием высокой температуры, обусловленной радиоактивным распадом. Явления расстекловывания ухудшают первоначальные свойства продукта, в частности, возрастает скорость его выщелачивания. Тем не менее, остекловывание считают наиболее подходящим методом отверждения жидких радиоактивных отходов.

Перспективность использования стекла в качестве иммобилизирующей матрицы обусловлена: высокой способностью включать в свой состав элементы независимо от заряда и размера их атомов; стойкостью к радиационному повреждению благодаря тому, что их собственный беспорядок допускает большое число атомных перемещений;

относительной легкостью и дешевизной изготовления, поскольку не требует сложного оборудования; отработанностью технологии производства, литья, формовки и отжига.

Стеклообразное состояние вещества – основная разновидность аморфного состояния, формирующегося при затвердевании переохлажденного расплава. Застывание переохлажденной жидкости в виде стекла происходит благодаря быстрому и непрерывному увеличению вязкости расплава при понижении температуры, что затрудняет структурные перестройки в нем, необходимые для энергетически более выгодной кристаллизации. Вязкость расплава, обусловленная межмолекулярными силами, определяет степень склонности конкретной жидкости к стеклообразованию: чем сильнее связанность структуры жидкости, тем легче из расплава образуется стекло. Условия охлаждения оказывают большое влияние на процессы стеклообразования и кристаллизации. Критическая скорость охлаждения данного расплава (минимальная скорость, при которой образуется стекло) зависит от вязкости жидкости, температуры и теплоты кристаллизации.

Силикатные стекла представляют собой наиболее изученный и распространенный класс оксидных стекол, применяемых для иммобилизации радиоактивных отходов. Основой силикатных стекол служит оксид

– стеклообразователь – диоксид кремния SiO_2 . Оксиды, способные находиться в стеклообразном состоянии, например, B_2O_3 , P_2O_5 , составляют вместе с кремнеземом основу сложных по составу стекол. Трехмерный каркас, хаотически составленный из тетраэдров SiO_4^{4-} , структурного элемента кремнезема легко включает в свои пустоты оксиды, называемые модификаторами.

На Рис.3 схематически представлена решетка щелочно-боросиликатного стекла, содержащего радионуклиды. При включении в стекло 10 - 35% отходов по массе большинство радионуклидов растворяется в его структуре, участвуя в образовании решетки или перемещаясь внутри нее. При превышении пределов растворимости определенные элементы будут образовывать вторичную фазу (дисперсные частицы). Соседние тетраэдры связываются один с другим ионно-ковалентными связями мостикового кислорода, другие атомы обычно связаны в решетке связями немостикового кислорода.

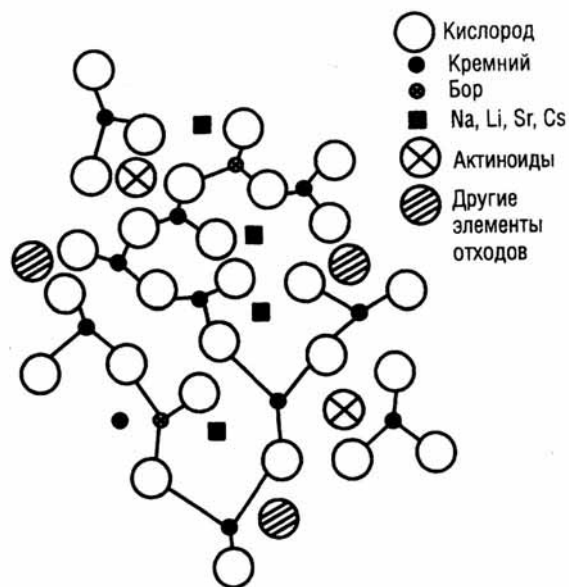


Рис.3. Структура щелочно-боросиликатного стекла, содержащего радиоактивные отходы

Тип связывания атомов ответственен за сложное поведение стекла, содержащего радиоактивные отходы, при его выщелачивании. Понятие аморфности предполагает отсутствие дальнего порядка в расположении тетраэдра SiO_4 . Ранее полагали, что стеклообразное состояние – это непрерывная беспорядочная сетка, имеющая бесконечно большую элементарную ячейку с отсутствием периодичности и симметрии. Сейчас предпочитают модель кристаллоподобной упорядоченности.

При охлаждении в процессе изготовления, свойства аморфного вещества зависят только от температуры и скорости охлаждения. Скоростью охлаждения определяется «замороженная структура», чем выше скорость охлаждения, тем выше температура стеклования. При повторном нагревании твердого аморфного вещества характер изменения свойств зависит от скорости нагрева и от тепловой предыстории, т.е. от структуры, зафиксированной в образце.

Процесс включения отходов в стекло заключается в добавлении оксидов, например в виде кальцинированного порошка или шлама, к стеклообразующим материалам и последующем плавлении полученной смеси для образования гомогенной структуры.

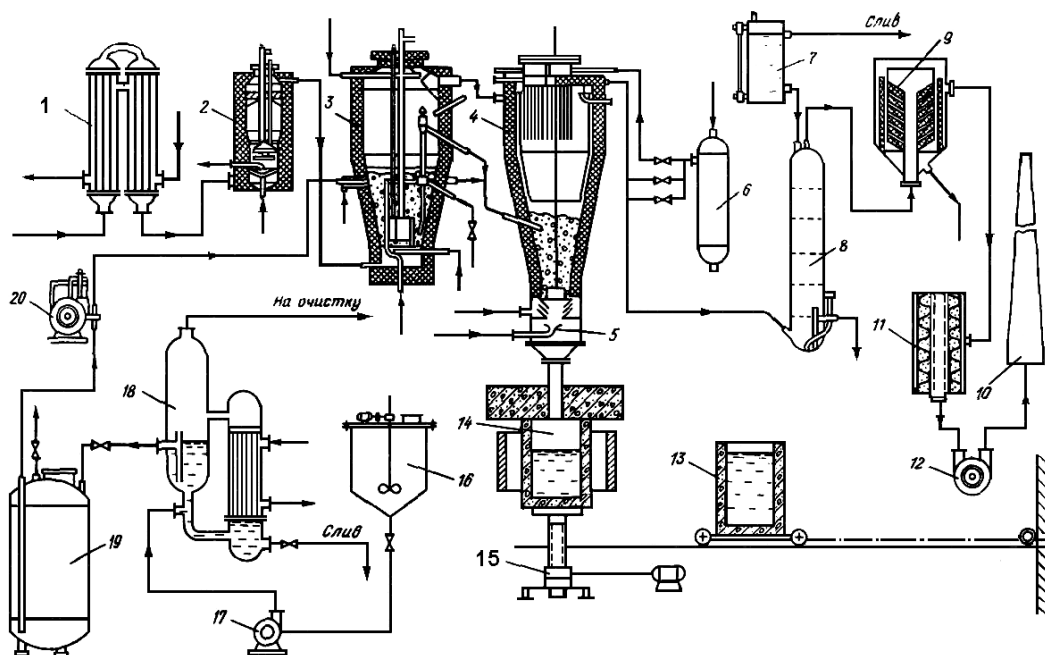


Рис.4. Схема установки для двухстадийного процесса остекловывания отходов:

1 - трубчатый теплообменник; 2 — калорифер; 3 — сушилка; 4 — фильтр МКФ; 5 — тарельчатый пневмопитатель; 6 — ресивер; 7 — бачок; 8—барботажно-абсорбционная колонна; 9-фильтр грубой очистки; 10-дымовая труба; 11-фильтр тонкий очистки; 12-вакуум насос; 13-тележка с тиглем; 14-тигель; 15-подъемник; 16—монжюс; 17 - насос; 18—выпарной аппарат; 19—емкость упаренного раствора; 20 — насос-дозатор.

Наиболее пригодными признаны боросиликатные, фосфатные и борфосфатные стекла (**Табл.1**).

Табл. 1. Состав стекол, % по массе

Компонент	Боросиликатные стекла				Фосфатные стекла	Боросиликофосфатные стекла
	Пределы содержания	AVM	VERA	Fingal		
SiO_2	30—60	42-49	42	40	—	15—40
B_2O_3	5—30	13—17	8	9,5	—	10—20
P_2O_5	—	—	—	—	50-60	—
Al_2O_3 —	0—15	5-15	2	—	0—15	15—30
Fe_2O_3	0—30	8—11	16	7,5	5—10	0—5
Na_2O_3 —	0—40	—	4	2	—	—
Li_2O_3	0-10	—	8	3	—	—
CaO—MgO	0-30	—	—	5	—	5—15
TiO_2	—	—	—	—	—	—
ZnO	20	16—25	20	20	25—35	20
MoO_3	—	—	—	—	—	—
Продукты деления	—	—	—	—	—	—

Реальные составы застеклованных РАО зависят от исходного состава отходов и особенностей применяемой технологии остекловывания: способа денитрации отходов, применяемого устройства для их кальцинирования, способа нагрева, режима процессов отверждения и т.п. В России разрабатывают два направления остекловывания жидких отходов: двух и одностадийные процессы. При реализации

двухстадийного процесса обезвоживание и кальцинацию отходов проводят при температуре 600-650°C в аппарате с кипящим слоем мелкозернистого материала, а плавление стекла - в керамическом тигле при температуре до 1200°C (Рис.4).

При одностадийном процессе операции сушки, кальцинации и плавки проводят в одном аппарате (Рис.5). Боросиликатные стекла при хранении хорошо сохраняют свои первоначальные свойства, если температура по центральной оси блока не превышает 500 -600°C, т.е. не превышает температуры начала процесса кристаллизации.

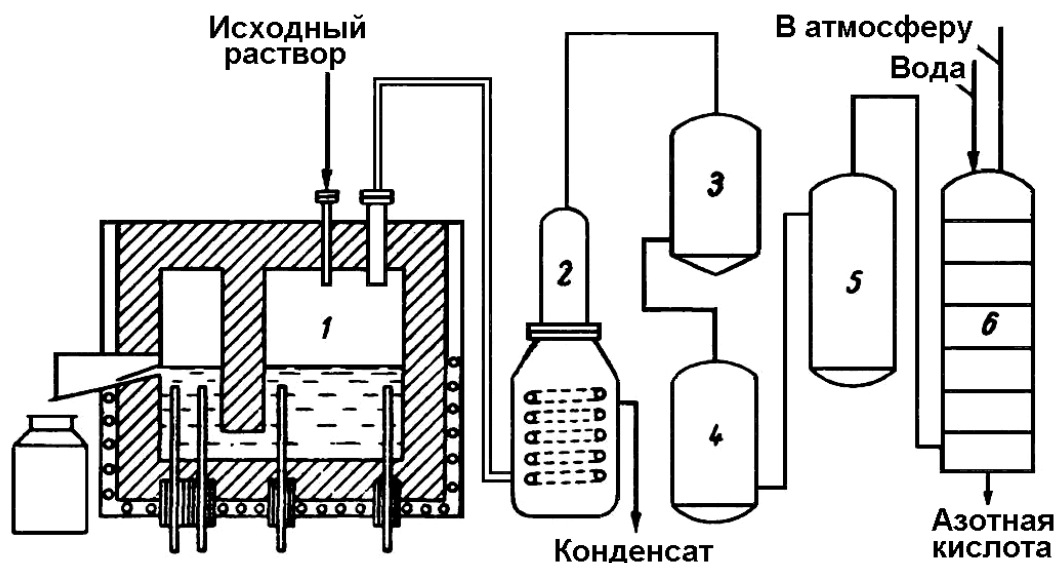


Рис. 5. Схема установки для одностадийного остекловывания отходов:

1 — электропечь; 2 — барботер-конденсатор; 3 — фильтр грубой очистки; 4 — фильтр тонкой очистки; 5 — колонка с пиrolлизитом; 6 — абсорбционная колонка

Для увеличения надежности хранения отвержденных стеклопродуктов высоко радиоактивных отходов существуют различные способы:

- использование кольцевых контейнеров для хранения стекла или контейнеров с металлическими перегородками, что повышает теплопроводность продукта и снижает температуру в центральной части контейнера
- проведение контролируемой кристаллизации стекла для превращения его в стеклокерамику специальной термообработкой продукта
- включение небольших частиц стекла в металлические матрицы, например, на основе свинца.

3.2 Ядерная керамика

Наряду с остекловыванием ВАО развивают и другие методы отверждения отходов, предназначенные для получения термодинамически более стойких, чем стекло, способных сохранять длительное время механическую прочность и химическую стойкость. К таким новым формам отходов относятся стеклокерамика, керметы, витромет и различные виды минералоподобной керамики - суперкальцинаты, синрок, и др. Термитным способом и методом прессования при высокой температуре и давлении неорганических ионообменных материалов с адсорбированными из раствора ВАО радионуклидами получают высокопрочные керамические продукты. Для повышения безопасности хранения гранул кальцината или шариков стекла предлагают включать их в различные матрицы или покрывать оболочками из пиролитического углерода, металла, карбида кремния.

Идея, заложенная в основу иммобилизации различных радиоактивных отходов в керамику, основана на использовании устойчивых в земной коре минералов, основная масса которых достаточно хорошо изучена. При получении керамической формы используется прессование при высокой температуре кальцинатов отходов, при котором происходит синтез кристаллических соединений. Ионы радионуклидов включаются в кристаллическую решетку в виде твердых растворов и термодинамически стабильны в условиях захоронения. При иммобилизации отходов в однофазные керамики в качестве матриц применяют радиологически инертные материалы: кремнезем, глинозем, α -кварц, муллит, рутил, поллуцит, цеолит, полевой шпат, апатит, сфен и др.

Как альтернатива стеклу, разработана концепция **многофазной** керамической формы, получаемой путем горячего прессования кальцинированных отходов с химическими добавками. Используются керамики, варьирующей сложности и с желаемой стойкостью для включения отходов с различающимися свойствами и составом. С 80-х годов пристальное внимание уделяется включению высокоактивных отходов, содержащих

трансурановые редкоземельные элементы, в титановую керамику. Во всех случаях главным компонентом является TiO_2 с меньшими количествами других оксидов (обычно комбинация CaO , ZrO_2 , Al_2O_3 и BaO), добавляемых для поддержания кристаллизации фаз, включающих радиоактивные элементы. Широкое распространение получила высокостойкая многофазная керамика, получившая название «синрок» (дословно - искусственная скала). Основными кристаллическими фазами этой керамики, включающими радиоактивные элементы, являются голландит ($\text{Ba}_{1,14}\text{Al}_{2,28}\text{Ti}_{5,71}\text{O}_{16}$ гексагональной структуры), перовскит (CaTiO_3 с примесями Nb, Th, Fe, Na, Sr, Al, моноклинной (псевдокубической) сингонии и каркасной структуры), цирконолит ($\text{Ca}(\text{Zr,U})(\text{Ti,Al})_2\text{O}_7$ моноклинной сингонии) и сфен (CaTiSiO_5 островной структуры). Керамические формы при плотности 4 г/см^3 позволяют включать в них до 50-65% отходов по массе, что значительно больше, чем стекло. Относительная кристаллохимическая изменчивость керамических форм отходов позволяет составлять керамики наилучшего состава. Более того, керамики допускают гибкость в отношении композиционных изменений в одном потоке отходов. Гидротермальная и радиационная стойкость отдельных минеральных фаз обеспечивают долговременную стойкость керамической формы отходов. Так, в отношении выщелачиваемости актиноидов керамика синрок на несколько порядков величины более стойкая, чем боросиликатное стекло.

Отверждение трансплутониевых редкоземельных элементов иногда проводят в однофазную керамику и металлокерамику (например, в керамику, из диоксида циркония стабилизированного оксидами).

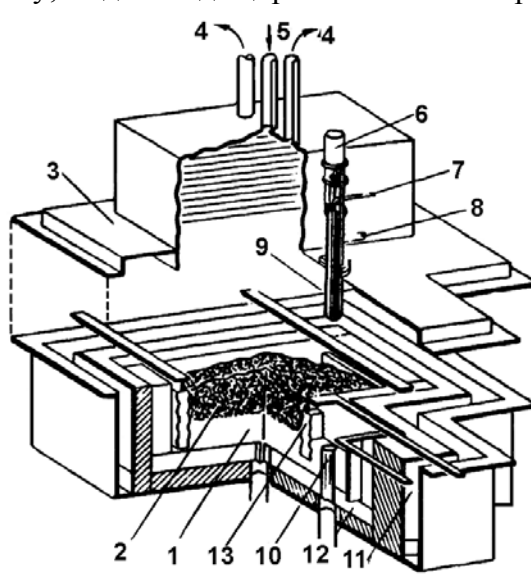


Рис. 6 Схема керамической плавильной печи: 1 — расплав стекла; 2 — порция порошкообразного материала; 3 — крышка контейнера плавителя; 4 — вывод газа; 5 — ввод кальцината и стеклофритты; 6 — цилиндр, регулирующий положение пробки; 7, 8 — ввод и вывод охлаждающей жидкости; 9 — пробка сливного отверстия; 10 — сливная труба; 11 — охлаждающая пластина; 12 — стенка контейнера из тугоплавкой окиси хрома; 13 — электроды (внешние размеры печи: 1,28 м—ширина; 1,36 м—длина; 0,89 м — высота)

Схема керамической плавильной печи приведена на **Рис.6**.

3.3 Битумирование отходов.

Концентраты, полученные в результате очистки средне и низкоактивных РАО и представляющие собой шламы после фильтрации и химической обработки, отработавшие ионообменные смолы, кубовые остатки после упаривания, отверждают с помощью методов битумирования, цементирования и полимеризации.

Битумирование представляет собой один из перспективных способов отверждения. Битумы привлекают внимание такими положительными качествами, как непроницаемость, пластичность, достаточная химическая инертность, невысокая стоимость, незначительное воздействие со стороны микроорганизмов.

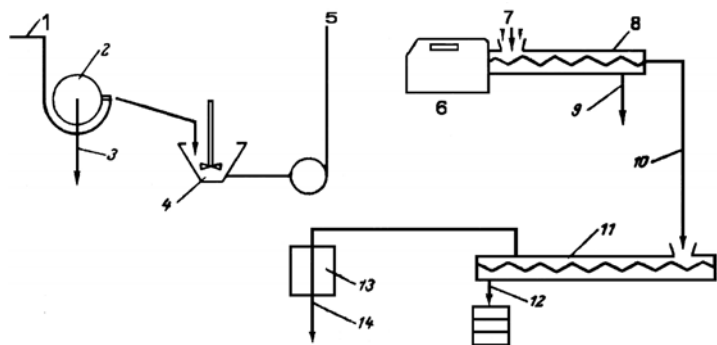


Рис.7. Схема процесса битумирования радиоактивных отходов, применяемого во Франции:

1—шлам, содержащий 90% воды; 2—фильтр; 3—отфильтрованная вода; 4—емкость с мешалкой; 5—шлам, содержащий 50% воды; 6—подача поверхностно-активных веществ; 7—битум; 8—«предварительное покрытие» шлама битумом; 9—отделение воды; 10— битумная масса, содержащая 8% воды; 11—сушка; 12 —выход продукта;

13—конденсатор; 14 —сконденсированная вода.

Наряду с достоинствами метод битумирования имеет недостатки, ограничивающие его применение. Горючесть битума (температура воспламенения 400⁰С) ограничивает возможность включения нитрит-нитратных отходов и требует учитывать возможность пожаров и взрывов. Сравнительно низкая теплопроводность битумных продуктов заставляет уменьшать объемную активность до 1 - 10 Ки/л, хотя чаще концентрирование отходов лимитируется солесодержанием, а не активностью.

Технологические процессы битумирования радиоактивных отходов делятся на три группы. Первая включает процессы предусматривающие смешение жидких и твердых радиоактивных отходов с расплавленным битумом при температуре 160 - 230⁰С с одновременным выпариванием воды и возгонкой легколетучих составляющих из нагретого слоя битума. Вторая группа включает смешение отходов с битумной эмульсией при нормальной температуре, нагрев полученной смеси для разрушения эмульсии и отгонки воды и легколетучих органических составляющих. Третья группа включает операции смешения шламов, реагентов (поверхностно-активных веществ) и битума, отделения выделяющейся из битумного материала воды с последующим полным обезвоживанием битумной массы (**Рис.7**). Процесс двухстадийный: смешение шламов с битумом и отжим воды; сушка смеси. В этом процессе поверхностно-активные вещества снижают поверхностное натяжение между водой и битумом. Образующаяся битумная эмульсия нестабильна и разрушается, после чего из состава удаляют воду. Радиоактивные битумированные продукты содержат до 50% солей. Конечные операции на всех установках битумирования - затаривание битумной массы, хранение или захоронение контейнеров с продуктами.

В последнее время разрабатывают процессы, в которых битум заменяют искусственными полимерами. Полимеризация протекает без нагревания. Метод полимеризации удобен для фиксации отработавших ионообменников, аппаратура может быть использована та же, что и для битумирования. Сополимерные продукты обладают следующими свойствами: в полиэтилен можно включать не более 40% неорганических отходов; при содержании в полиэтилене до 40% солей самовоспламенение продукта происходит при 440⁰С, в то время как битумированный продукт с 60%-ным содержанием солей самопроизвольно может возгореться при температуре 330⁰С; полимерные материалы можно применять для отверждения отходов с большим содержанием нитритов и нитратов. Они обладают хорошей химической стойкостью.

3.4 Цементирование отходов

Простым процессом отверждения отходов является заключение их в цементы, которое осуществляют смешением кубовых остатков или шламов с цементом. Смесь твердеет в емкостях, и полученные монолитные блоки удаляют на захоронение. Предложены различные варианты изменения составов неорганической матрицы и цементов добавкой различных глин, полимерных материалов и др. (**Рис.8**).

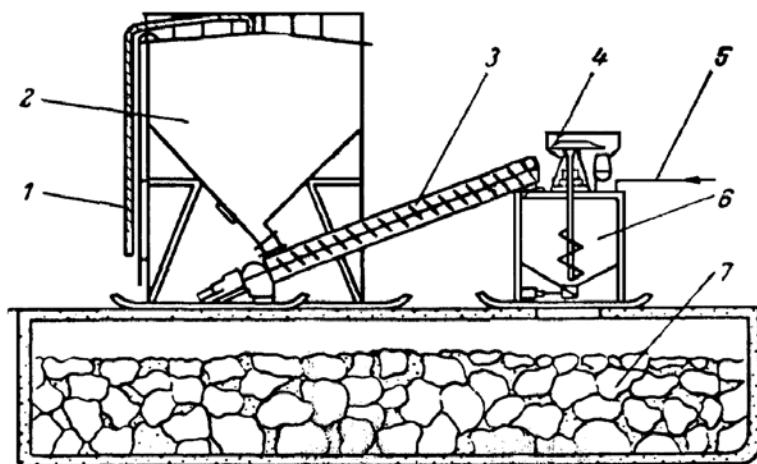


Рис. 8. Схема установки цементирования жидких радиоактивных отходов:

1-труба для загрузки цемента; 2 - бункер с цементом 3- питатель-транспортёр цемента; 4 - привод смесителя; 5-подача жидких отходов; 6 - смеситель; 7-могильник твердых радиоактивных отходов

Технологический цикл, включает выделение радионуклидов из жидких отходов, с локализацией токсичных концентратов в минимальном объеме. При этом существенное внимание уделяют удалению балластных (нерадиоактивных) солей, что в свою очередь уменьшает затраты материалов при цементировании. Для получения механически- и коррозионностойких цементированных форм отходов, содержание как солей, так и нуклидов в бетоне не должно превышать определенной величины. Например, согласно нормативным документам России (СПОРО-85) на цементирование направляют жидкие радиоактивные отходы с солесодержанием не более 200 г/л и с удельной активностью не более 10⁻⁴ Ки/л.

Сравнение разных способов отверждения САО или НАО показывают, что все три типа матриц (битум, полимеры, цемент) являются монолитными без остатков свободной воды. Цемент и полимеры более прочные вещества, их прочность определяется соответственно значениями 300 - 600 и 2000 кгс/см², битум пластичен. Поэтому для битума требуется обязательная заливка в бочки, тогда как блоки из цемента и полимеров можно хранить без дополнительной упаковки. Однако в связи со значительной выщелачиваемостью, наблюдаемой у цемента, его хранение требует обеспечения гидроизоляции. Цемент и полимеры обладают более высокой радиационной стойкостью. Битум при облучении $>10^6$ Дж/кг становится хрупким. Цемент огнестоек, полимеры горючи и частично разрушаются в огне, битум плавится и воспламеняется.

3.5 Критерии выбора стекла и керамики для иммобилизации радиоактивных отходов

- 1) Преимуществом остеклованной формы является одноэтапность технологического режима приготовления. Энергоемкость и сложность технологии керамики делает ее приготовление более дорогостоящим. Однако высокая степень включения отходов в керамику, превышающая таковую для стекла в 3 раза оставляет вопрос об экономичности всего процесса, включая захоронение, открытым.
- 2) Достоинством керамики является ее термодинамическая стабильность и более высокая гидротермальная и радиационная стойкость, особенно в отношении актинидов. Однако использование керамики в качестве формы отходов ограничивается их составом, например, в отношении содержания кремния из-за образования стеклофазы, и небольшим числом кристаллических структур, способных адаптироваться к композиционным изменениям.
- 3) Стекло менее чувствительно к изменению состава в потоках отходов. Так, боросиликатное стекло допускает изменения в содержании Fe, Al, Mn, Ca и Ni в 2 - 3 раза без значительного снижения выщелачиваемости. Перспективна стеклокерамическая форма отходов, позволяющая понизить температуру отверждения, повысить гибкость формы к изменениям в составе отходов, сохранив при этом высокую стойкость.



Рис.9. Этот стеклянный диск имитирует количество остеклованных отходов, образовавшихся в течение времени жизни одного человека, если вся потребляемая им электроэнергия производилась ядерной энергетикой.

Несмотря на то, что керамика превосходит стекло в отношении термической и механической стабильности, эти показатели стекла достаточно высоки, чтобы оно было приемлемой формой для безопасного включения радионуклидов.

Для разных радионуклидов оптимальными являются различные формы отверждения. Так, в отношении цезия лучшими характеристиками обладает стекло с высоким содержанием кремнезема, а урана – керамика. Цементы лучше удерживают кремний, а стеклокерамика – кальций. Применение простого и дешевого метода отверждения отходов – цементирувания ограничено иммобилизацией отходов удельной активностью до $3,7 \cdot 10^6$ Бк/кг.

Стеклование отходов существенно уменьшает объем отходов, которые в расчете на одного человека сравнительно малы (см. **Рис.9**).

4. ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ

В концепцию окончательного захоронения РАО заложены два принципа (Рис.10):

- Связывание радиоэлементов в соответствующих матрицах и окружение их постоянными барьерами для удержания (контейнеры и транспортная тара)
- Контроль за любой возможной утечкой остаточной радиоактивности в окружающую среду. Это достигается путем тщательного выбора геологической вмещающей среды и благодаря надлежащим образом спроектированным установкам для захоронения. Барьеры захоронения предназначены для сведения к минимуму уровня радиоактивности, достигающего биосферы.

Основой комплексного подхода к локализации отходов является концепция создания многобарьерной системы их изоляции (Рис.11).

Включенные в матрицу отходы герметически упаковывают в металлические контейнеры и помещают в скважины, пробуренные в геологической породе, т.е. матрица и геологическая формация являются основными компонентами системы. Дополнительными барьерами против загрязнения среды радионуклидами служат металлический контейнер (как правило, из нержавеющей стали) и его защитное покрытие из коррозионно-стойких материалов (стали, титановые или никелевые сплавы), а также материал засыпки или наполнителя, располагаемый между контейнером с отходами и основной породой хранилища. Материал засыпки, в качестве которой часто используют глину (например, бентонит) и ее смеси с другими материалами, служит сорбирующей средой и способствует передаче тепла и нагрузки.

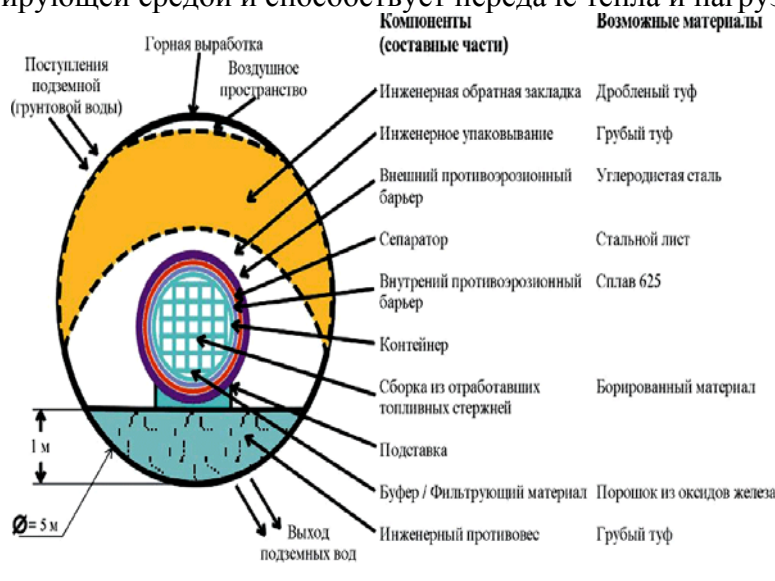


Рис.10. Схема захоронения ОЯТ и высокорadioактивных РАО.



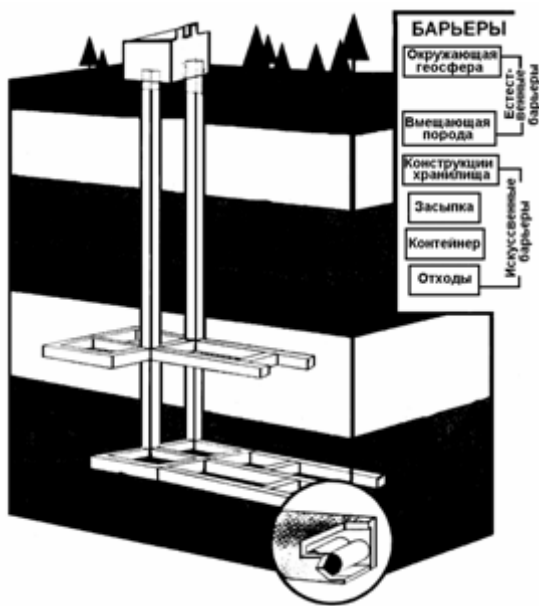
Рис.11. Многобарьерная система изоляции радиоактивных отходов

Компоненты многобарьерной системы должны обладать свойствами, обеспечивающими безопасное и надежное длительное хранение радиоактивных отходов, и быть увязанными между собой (Рис.12). Совместимости компонентов способствует подбор состава смеси засыпного и буферного материалов, необходимого для поддержания химических условий, обуславливающих скорость водного транспорта в системе. Сохранность многобарьерной системы изоляции рассчитана на 1000 лет.

В ходе эксплуатации хранилища, непрерывно проводится радиометрический мониторинг с целью оценки безопасности приповерхностного захоронения твердых и отвержденных радиоактивных отходов. Анализ риска включает моделирование процессов распространения радионуклидов из хранилищ с помощью персональных компьютеров. При этом проводятся расчеты делокализации радионуклидов из хранилища по следующим основным

механизмам:

- Диффузия радионуклидов через защитные барьеры с естественной влагой (в случае полной сохранности защитных свойств экранов и стен хранилищ)
- Диффузионно-конвективный перенос радионуклидов с потоками осадков (аварийная ситуация - частичное разрушение верхнего перекрытия)
- Свободное просачивание дождевых и талых вод через разрушенные верхний и нижний защитные экраны



-Диффузионно-конвективный перенос через нижний защитный (в случае выхода из строя дренажной системы, поднятия грунтовых вод и подтопления хранилища).

Рис. 12. Многобарьерная концепция глубинного захоронения.

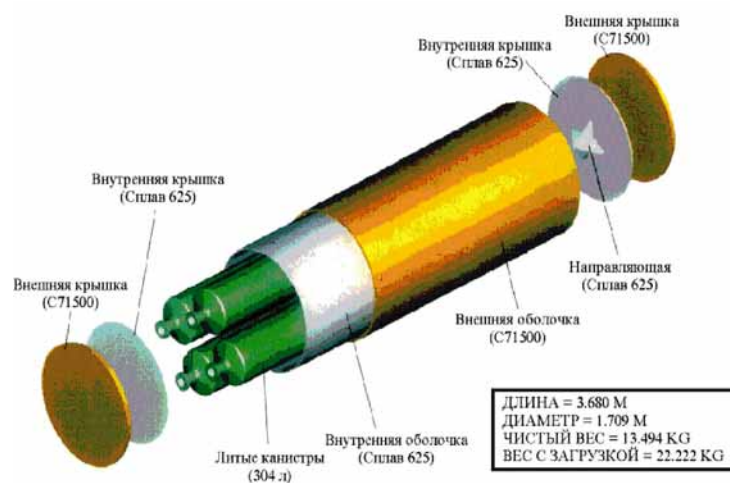


Рис.13. Контейнер для высокоактивных отходов

Как уже упоминалось, в многобарьерной системе изоляции радиоактивных отходов при захоронении в глубокозалегающие слабопроницаемые горные породы существенное значение имеют инженерные барьеры. К инженерным барьерам относят упаковки РАО, материалы герметизирующей и гидроизолирующей засыпки, забивки и элементов конструкций хранилища. Удерживающая способность отдельных элементов барьерных материалов относительно радионуклидов после нарушения герметичности упаковок в процессе постепенной деградации хранилища и возникновения контакта отвержденных отходов с подземными водами в существенной степени определяется их сорбционной способностью. Поэтому, в рамках оценки экологического риска хранилища, в лабораторных условиях изучают сорбционные способности ряда компонентов возможных инженерных барьеров, в частности, продуктов коррозии стали, цемента, кварцевого песка, образцов каолиновых и монтмориллонитовых глин относительно радионуклидов цезия-137, стронция-90, америция-241, плутония-238, непутия-237 из водных растворов, насыщенных относительно твердой фазы. При этом добиваются, чтобы компоненты деградированных инженерных барьеров обладали достаточно значимой величиной удерживающей способности относительно радионуклидов.

4.1 Захоронение отходов низкого уровня активности

Отходы, в которых содержатся радиоизотопы с коротким периодом полураспада и которые обладают радиоактивностью низкого и среднего уровней, нуждаются в изоляции от биосферы на ограниченный период времени из-за быстрого распада радиоактивности. Защита от воздействия воды достигается системой физических барьеров и размещением на достаточной высоте над уровнем подземных вод (Рис.14).

Защита от случайного вмешательства человека гарантируется надзором за площадкой, которая остается под правительственным контролем в течение соответствующего периода времени. Для изоляции отходов среднего и низкого уровней активности можно ограничиться приповерхностным захоронением. Отходы с уровнем активности ниже регламентируемых значений удаляют в окружающую среду без очистки.

Некоторые государства вследствие отсутствия приемлемых мест приповерхностного захоронения или по причинам национальной политики осуществляют захоронение отходов низкого и среднего уровней

Почва

Слой изоляции

Бетон

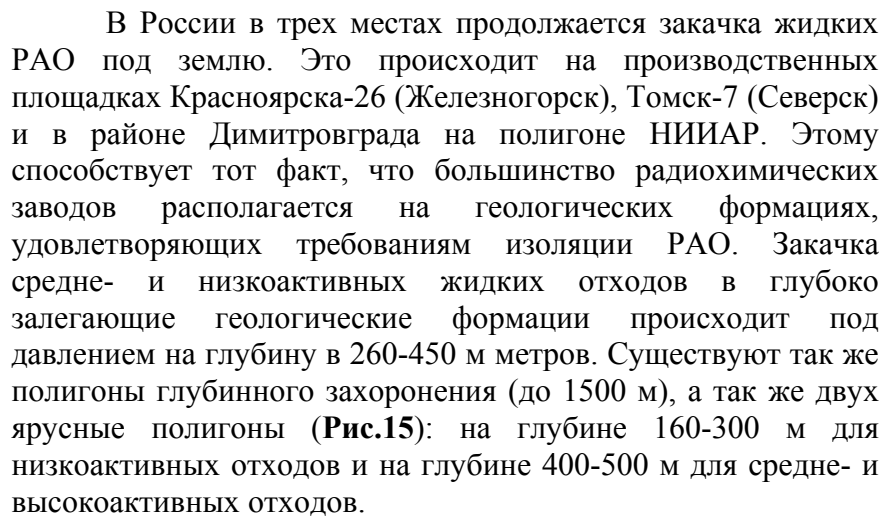
Монолитный бетон

Дренажная система

Слой изоляции

Сборные армированные бетонные блоки

4.2 Подземное захоронение жидких РАО



Общей западной границей красной полигона является вертикальная плоскость тектонического разлома, породы кристаллического фундамента по которой смещены по вертикали до 320 м, а пластичные слои глинистых водоупоров вытянуты вертикально, образуя тектонический экран, разобщающий подземные хранилища ЖРО в I и II горизонтах от русла Енисея на протяжении 20-25 км.

Рис.16. Схема курганного могильника РАО. Инженерные сорбирующие водоотводящие барьеры в разрезе курганного могильника низко-средне активных отходов.

Рис.16. Схема курганного могильника РАО Инженерные сорбирующие водоотводящие барьеры в разрезе курганного могильника низко-средне активных отходов.

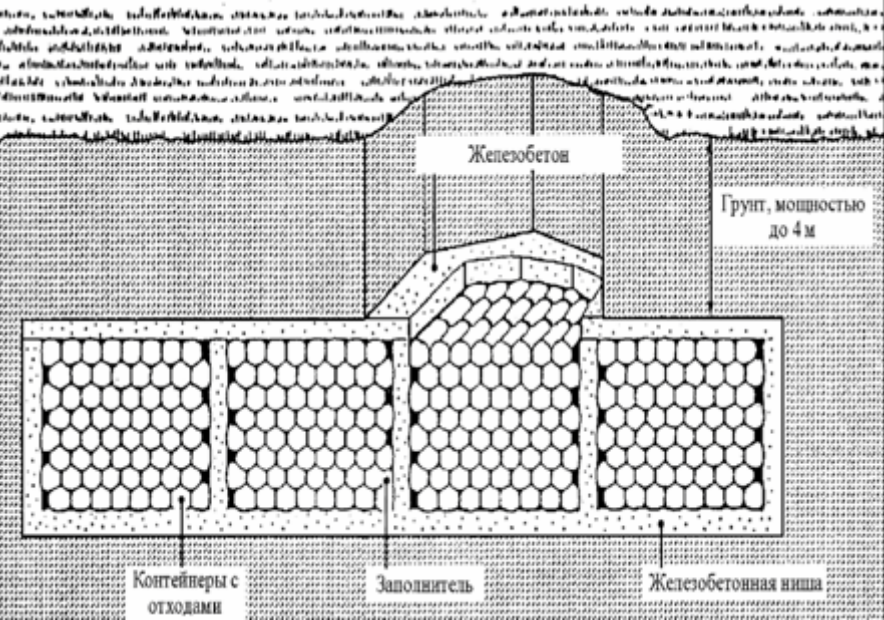
Средне- и высокоактивные РАО, а также отработанные органические вещества (радионуклидный состав жидких отходов ГХК представлен в Табл.2), подаются на полигон глубинного удаления через станцию подготовки. При этом жидкие отходы закачиваются в несколько десятков скважин. В большинстве скважин после закачки отходов наблюдается значительное повышение температуры (до 160°С), и для ее снижения применяются специальные меры. Некоторые полигоны представляют собой систему не только нагнетательных, но и разгрузочных скважин (закачка РАО сопровождается откачкой пластовых вод). Захоронения осуществляются поэтапно, два раза в год.

Считается, что такое захоронение не представляет опасности для среды обитания в обозримом будущем (порядка 1000 лет). Обычно такие отходы представляют собой смесь различных веществ, часть которых радиоактивна. В каждом хранилище таких отходов пойдут собственные процессы, будь то подземный горизонт, поверхностный водоем или искусственная емкость или даже отдельная скважина. Наблюдения вокруг скважин показывают: время от времени то тут, то там, по мере закачки РАО под землю, поднимается температура в горных породах, причем на десятки градусов. Данные свидетельствуют о периодическом мощном разогревании недр под влиянием закачки РАО до 150-160°С.

Табл.2. Состав отходов, удаляемых в подземные хранилища полигона «Северный».

Компоненты	Азотнокислые (BAO)	Щелочные (CAO)	(HAO)
Радионуклиды, Бк/л (Ки/л)			
Sr-90	(7,4-11,1) 10 ¹⁰ (2-3)	1,8 10 ⁷ (5 10 ⁻⁴)	1,1 10 ⁵ (3 10 ⁻⁶)
Cs-137	1,1 10 ¹⁰ (0,3)	(0,37-1,48) 10 ¹⁰ (0,1-0,4)	1,5 10 ⁵ (4 10 ⁻⁶)
Ce-144	2,8 10 ¹¹ (7,5)	3,7 10 ⁹ -	3,7 10 ⁴ (10 ⁻⁶)
Ru-106	3,7 10 ¹⁰ (1,0)	3,7 10 ⁴ (0,1)	10 ⁻⁶
Суммарная бета-активность	(11-78) 10 ¹⁰ (3-21)	3,7 10 ⁸ -2 10 ¹⁰ (0,01-0,5)	7 10 ⁴ -1,8 10 ⁶ (2 10 ⁻⁶ -5 10 ⁻⁵)
Трансурановые элементы , мкг/л			
Pu-239	100-500	10-30	<1
Am-241	170	-	-
Np-237	400	-	-
Th-232	200-300	-	-

Весьма опасным является возможное сепарирование и концентрирование делящихся радионуклидов в компактных геологических структурах с образованием критической массы и, следовательно, возникновением самопроизвольной цепной реакции. Напомним, что критическая масса плутония-239 в виде растворенных в воде солей составляет 0,5 кг, а у некоторых трансурановых элементов, присутствующих в РАО она существенно ниже.



Требования к месту надежного на тысячелетия захоронения жидких РАО очень жесткие: горные породы не должны быть трещиноватые, не должны содержать воду и т.д. Найти такое место в стране достаточно трудно.

На некоторых комбинатах и НИИ после временного хранения некоторая часть жидких РАО транспортируются в региональные пункты захоронения НПО "Радон".

Рис.17. Усиленный траншейный могильник для низко- и средне активных отходов

4.3 Захоронение отходов высокого уровня активности и отработавшего топлива

Оценки возможной опасности для биосферы Земли показали, что время полной изоляции ВАО, содержащих актиниды, должно приближаться к миллиону лет. Поэтому захоронение отходов сопряжено не только с преодолением технических трудностей долговременной изоляции ВАО в условиях непрерывного рассеяния тепла, генерируемого радиоактивным распадом, с учетом возможных климатических и геологических изменений, но и с долгосрочной социальной ответственностью перед будущими поколениями.

Для удаления радиоактивных отходов было предложено несколько концепций: захоронение в континентальные геологические формации, захоронение под или на дно океана, захоронение в ледниковые зоны, удаление за пределы Земли, ядерное превращение (транс-мутация) актинидной фракции ВАО в стабильные или короткоживущие радионуклиды.

Захоронение отходов в осадочные наслоения и скальные пласты под дном океана осуществимо в двух вариантах: путем подводного бурения полостей для размещения контейнеров на определенных расстояниях, необходимых для рассеяния тепла, с последующим запечатыванием поверхности породы над скважиной или путем организации свободного падения контейнера обтекаемой формы от поверхности воды, когда развиваемая скорость обеспечивает проникновение в дно на глубину до 50 м. Более дешевым способом могло бы стать захоронение на дно океана, реализуемое простым погружением герметических контейнеров с отверженными отходами, стойкими к выщелачиванию. Однако такой метод не применим на практике из-за неизученности процессов в глубинах океана.

Существует два варианта захоронения отходов высокого уровня активности и отработавшего топлива:

- отработавшее топливо может быть захоронено в виде отходов после хранения, достаточного для распада короткоживущих нуклидов
- топливо может быть переработано с целью извлечения урана и плутония с последующим кондиционированием и захоронением образующихся при этом отходов высокого уровня активности

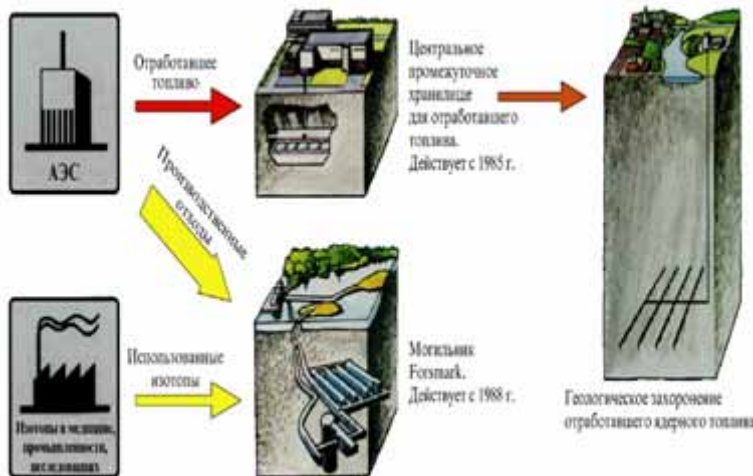
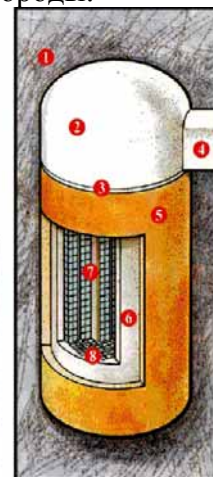
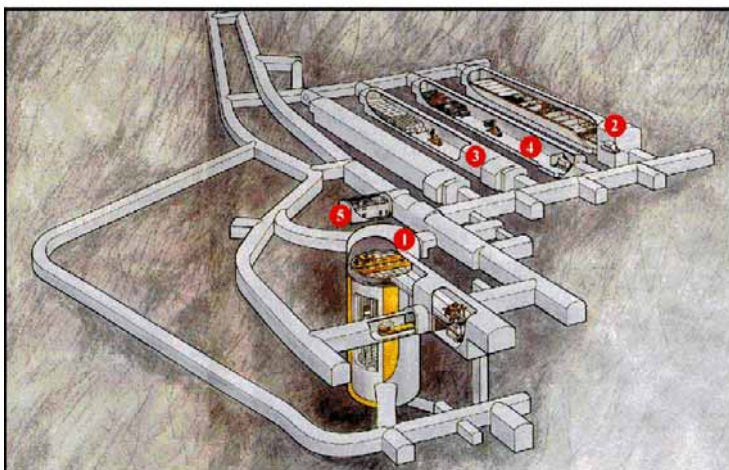


Рис.18. Схема захоронения и хранения РАО в Швеции

В современных условиях наиболее перспективным способом захоронения отходов является размещение их под землей в глубинах устойчивых геологических формаций, которые существуют достаточно стабильно на протяжении миллионов лет. Пригодными являются такие формации, как соляные залежи, безводный гипс, осадочные породы - сланцы и глины, кристаллические горные породы типа гранитов, вулканические породы.

1. Цилиндрическая камера для размещения наиболее радиологически опасных среднеактивных отходов
2. Камера с ячейками для размещения среднеактивных отходов, способных выделять газы
3. Камера для размещения среднеактивных отходов в бетонных контейнерах
4. Камера для размещения низкоактивных отходов в грузовых контейнерах
5. Диспетчерский пункт.



1. Коренные породы
- 2.4. Буферный материал
3. Бетонная плита
5. Буферный материал (бентонит)
6. Железобетонный цилиндр
7. Вертикальные перегородки камер
8. Контейнеры.

Рис.19. Могильник РАО в Швеции

В России отдают предпочтение участкам, сложенным водоупорными глинистыми породами, поскольку глина обладает высокой способностью сорбировать радионуклиды и рассеивать тепло, генерируемое при радиоактивном распаде внутри формы отходов. При поиске места захоронения ВАО проводят комплексное определение характеристик региона захоронения в отношении геологии, гидрогеологии, водосодержания и изоляции от подземных циркулирующих вод, определения пластичности, теплопроводности, сорбционной способности и емкости к радионуклидам вмещающей породы, пределов сохранения или изменения физико-химических ее свойств под действием тепловых нагрузок. К важным критериям относятся также сейсмичность района, возможные трассы утечек активности к поверхности, климатические изменения, характер взаимодействия окружающей породы с материалом контейнера и отходами, возможность разработок минеральных месторождений в отдаленном будущем. Проектирование и строительство хранилищ на выбранной площадке требует получения информации об оптимальной глубине хранилища, порядке, частоте и геометрии размещения контейнеров с отходами, расстояниях между скважинами или колодцами, поведении заполненных контейнерами с отходами и запечатанных скважин.

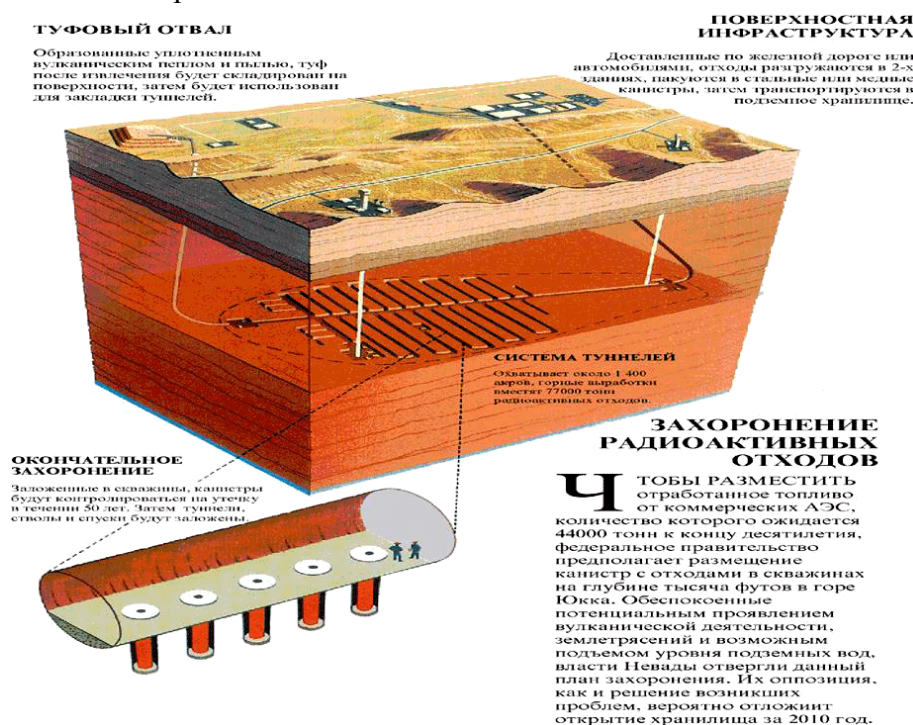


Рис.20. Геологический могильник РАО в США (Юкка).

При создании хранилищ отвержденных радиоактивных отходов в геологических формациях необходимо создание условий максимальной локализации радионуклидов в пределах хранилища. С этой целью предусматривается многобарьерная защита биосферы от попадания радионуклидов.

При этом предусматривается получение радионуклидов в твердой стойкой форме, распределение их в прочной матрице, стеклообразной или керамической, заключение ее в контейнер из нержавеющей стали, размещение в скважине, облицованной защитным материалом, окружение скважины специальными глинами типа бентонитов и, наконец, замуровывание хранилища в устойчивые геологические формации, в которой устроено хранилище. В хранилищах отвержденных отходов важным элементом защиты является инженерный барьер, который создается между отходами и стенками хранилища и призван удерживать радионуклиды при их деллокализации из отвержденных РАО. Наиболее перспективным барьерным материалом считаются модифицированные бентонитные глины, удачно сочетающие в себе гидроизолирующие и сорбционные свойства относительно долгоживущих продуктов деления: стронция-90 и цезия-137.

Глубинное геологическое захоронение с использованием системы искусственных и естественных барьеров для изоляции отходов является предпочтительным методом для захоронения отходов высокого уровня активности и отработавшего ядерного топлива. Чтобы гарантировать защиту в течение периодов геологических масштабов времени, основным решением, направленным против вмешательства человека и риска попадания воды, является размещение долгоживущих отходов на глубине несколько сот метров в стабильной геологической формации. Определены различные типы предпочтительных геологических формаций, включая базальт, гранит, скальные породы типа порфитов, каменную соль, вулканический туф и глину. Геологические среды, где будут располагаться места захоронения отходов высокого уровня активности, должны сохранять свои способности изолирования в течение тысяч лет (подобно солевым формациям), а также быть эффективными в отношении замедления попадания радионуклидов в атмосферу.

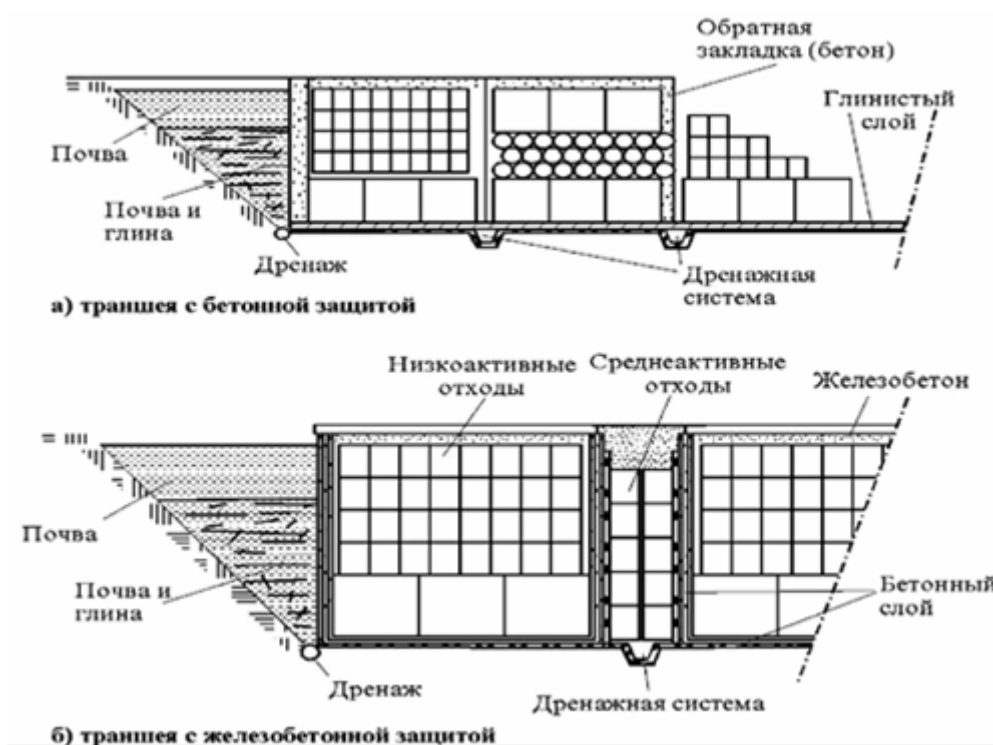


Рис.21. Пункт захоронения РАО во Франции (Ла-Манш).

Установки для хранения состоят из нескольких слоев защиты в форме искусственных и естественных барьеров, которые изолируют радиоактивные вещества от окружающей среды. Твердые отходы герметично помещают в коррозионо-устойчивые металлические или керамические контейнеры, чтобы предотвратить попадание влаги на остеклованные отходы высокого уровня активности или отработавшее топливо. Это важно, т.к. основным путем, по которому радионуклиды из места захоронения могут попасть в окружающую среду, является перемещение с водой.

Естественные барьеры образуют последовательные слои защиты. При помещении контейнеров в скальную породу тепло от них высушит любую влагу, присутствующую в окружающей массе породы. Через 1000 лет установка для захоронения все еще будет препятствовать утечке радионуклидов. Если же часть радиоактивных веществ все же растворится в грунтовых водах и начнет движение сквозь породу, поглощение в цеолитах или других адсорбционноактивных природных минералах будет задерживать движение радионуклидов.

В Швейцарии остеклованные отходы после переработке ОЯТ во Франции будут помещены в стальные контейнеры с толщиной стенок 30 см, а те, в свою очередь, в оболочку из бентонита толщиной более чем 1 м. Все это должно быть помещено в кристаллические горные породы на глубину более 1000 м. Предполагается, что в таком виде будет обеспечена безопасность хранения РАО на протяжении 100 тыс лет. Расчетная стоимость этого захоронения около 3 млрд долларов.

Определяли целесообразность утилизации тепла, выделяющегося при распаде радионуклидов, содержащихся в отверженных радиоактивных отходах. В США разработан проект, по которому предполагают получать пар низкого давления за счет выделяющихся при хранении тепла отверженных высокоактивных отходов, причем в качестве исходного показателя принято, что тепловыделение отходов составляет 300 Вт/л. По предварительным оценкам экономически выгодно использовать тепло, выделяющееся при хранении контейнеров с отходами.

4.4 Природные аналоги хранилищ радиоактивных отходов

В природе есть много примеров радиоактивных веществ, которые были эффективно изолированы в течение исключительно длительных периодов времени, и это может быть использовано для демонстрации принципиальной осуществимости геологического удержания радиоактивных отходов.

Специалисты указывают на пример спонтанной ядерной цепной реакции, которая возникла около 2000 миллионов лет назад в богатом урановом месторождении в Окло (Габон, Западная Африка). Другим примером является очень богатое урановое месторождение недалеко от озера Сигар в Канаде. Естественная цепная реакция привела к образованию того же типа радиоактивных отходов, как и в искусственных ядерных реакторах. Исследования площадок показывают, что большинство продуктов деления и фактически все

другие элементы (включая плутоний) переместились на расстояние менее 1,8 м от того места, где они сформировались 20 миллионов столетий назад.

4.5 Коррозионная стойкость отвержденной формы отходов

Свойства отвержденной формы отходов определяются многими факторами, в частности, технологией получения. При хранении они могут претерпевать изменения, например, вследствие радиационных повреждений, микробиологических процессов, растрескивания и т.д. Основное требование надежности захоронения отходов: скорость годового выноса радионуклидов из трансурановых и высокоактивных форм отходов и их упаковок в хранилище должна быть меньше $1 \cdot 10^{-5}$ общего количества этих радионуклидов в форме.

Количественно охарактеризовать важнейшие свойства отвержденных продуктов возможно на основании данных о скорости выщелачивания, теплопроводности, температуры начала размягчения, кристаллизации и плавления (Табл.3).

Табл. 3. Сравнение свойств отвержденных продуктов

Свойство	Кальцинат	Стекло	Керамика	Кермет	Кальцина т в графитов ой матрице
Теплопроводность, кал/(см • с • град)	0,0007	0,002- 0,004	0,0007- 0,05	0,5- 0,05	0,005-0,01
Скорость выщелачивания, г/(см ² .сут)	50—95% по Cs	10^{-5} — 10^{-7}	10^{-5} - 10^{-8}	10^{-5} - 10^{-7}	10^{-4} - 10^{-7}
Верхний предел термич. стабильности, °C	~700	500—900	600-1500	300- 1200	600-1500
Верхний предел радиационной стабильности к α-; β-; γ- дозам, рад	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{12}$
Увеличение объема продукта по отношению к объему кальцината, %	—	20-50	20-80	20-100	30-150

Долговременная устойчивость остеклованных отходов связана с их химической стойкостью при взаимодействии с окружающей средой (в первую очередь – с грунтовыми водами) в условиях захоронения. Химическое взаимодействие стекла с водой приводит к образованию на поверхности слоя измененного по составу и микроструктуре материала. Схематическое изображение поперечного сечения поверхностного слоя стекла, прокорродировавшего в водной среде, представлено на Рис.22. Хорошо видны три основные области: внутренняя зона (диффузионный слой), примыкающая к области стекла, не подвергшейся изменению, наружная зона осаждения и зона геля между ними. Эти зоны структурно и/или композиционно отличаются от исходного стекла и образуются в результате взаимосвязанных процессов.

добавляемых для поддержания кристаллизации фаз, включающих радиоактивные элементы.

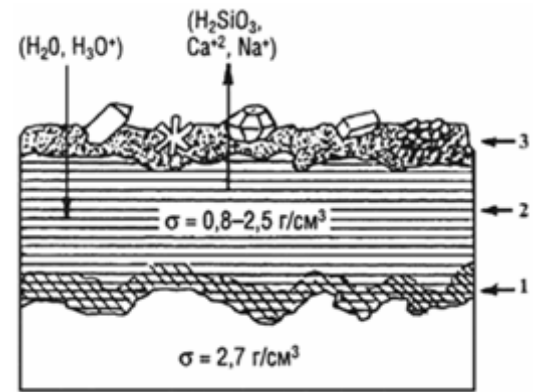


Рис. 22. Поверхностные слои выщелоченного стекла:
1, 2, 3 – диффузионный, гелевый и осажденный слой с аморфными и кристаллическими частицами соответственно

Известны следующие механизмы коррозии стекла.
Ионный обмен/диффузия. При контакте стекол с водными растворами происходит диффузия воды в матрицу стекла. Этот диффузионный процесс сопровождается реакцией ионного обмена с щелочными ионами. При этом растворимые элементы (Li, Na, B) извлекаются из стекла и заменяются водородом. В результате образуется слой, обедненный щелочью и примыкающий непосредственно к неизмененному стеклу (диффузионный слой или зона реакции).

- 2) Гидролиз. Ионный обмен является начальной стадией коррозии, по мере которой увеличивается концентрация гидроксидов в растворе, которые воздействуют на первичные связи Si-O стекла, приводя к разрушению (деполимеризации) его структуры.
- 3) Матричное растворение. Обширный гидролиз частично гидратированного стекла с высвобождением кремния носит название матричного растворения, или растворения решетки (травления). Реакции гидролиза, происходящие в деалкализованном слое, связывают процессы ионного обмена и матричного растворения, при этом происходит трансформация части диффузионного слоя в гель кремнезема. Если скорость ионного обмена равна скорости матричного растворения, то толщина диффузионного субслоя достигает постоянного значения. Высвобождаемое некоторое количество SiO₂, транспортируется через гель в раствор. Слой обедняется мобильными видами веществ. Растворение стекла может быть конгруэнтным, т.е. все компоненты стекла экстрагируются в раствор в тех же отношениях, в каких они присутствуют в исходном стекле. Но чаще растворение решетки стекла происходит неконгруэнтно (селективно), поскольку процесс растворения происходит в слое уже измененного стекла (т.е. в зоне реакции). Кроме того, различают локальное растворение решетки (питтинг), который происходит из-за наличия в материале различных областей гетерогенности (например, фазового разделения, напряжений и других дефектов).
- 4) Конденсация. Природу структурных превращений и свойств стекол может определять реакция конденсации (реполимеризация), связанная с перестройкой частично гидратированных Si-OH с образованием связи Si-O-Si и высвобождением H₂O.
- 5) Сорбция/образование коллоидов. Высвобождение элементов из стекла приводит к изменению состава раствора, в котором могут протекать процессы сорбции и образования коллоидов. Например, присутствующее в растворе железо (как примесь грунтовой воды или продукт коррозии канистры) может образовывать с перешедшим из стекла кремнием Fe-Si-коллоиды. Образующиеся коллоиды влияют на процессы коррозии, изменяя состояние насыщения раствора и pH. Вещества из раствора и стекла могут сорбироваться и удерживаться поверхностным слоем.
- 6) Осаждение. Состав раствора может изменяться вплоть до насыщения его растворенными компонентами стекла, в результате чего они осаждаются на поверхности. Осаждение также может происходить в результате реакции веществ окружающей среды со стеклом или измененным слоем. Осажденный слой возникает около наружной поверхности слоя геля. Он может состоять как из аморфных, так и кристаллических фаз, содержащих элементы стекла и окружающей среды.
- 7) Эрозия происходит вследствие комбинации химических и механических эффектов, которые могут иметь место при очень высокой скорости течения в растворах, содержащих абразивные компоненты.
- 8) Выветривание. При воздействии на стекло среды, содержащей пар или радиоактивные газы, такие, как CO₂, или при непостоянном (прерывистом) контакте с водой, говорят о механизме выветривания. Этот вид коррозии стекла характерен для природных и старинных стекол, а также для остеклованных отходов открытого хранения.
- 9) На сохранность застеклованных отходов влияют такие факторы, как
- 10) Время. Кинетику коррозии стекол можно описать уравнением:

$$Q = at^{1/2} + bt,$$

где Q – количество щелочного компонента, экстрагированного из стекла; t – время реакции; a, b – эмпирически определяемые константы, зависящие от состава стекла. Первый член учитывает вклад диффузии в высвобождение щелочных ионов в процессе ионного обмена, второй – вклад растворения решетки стекла в экстракцию щелочных ионов и кремнезема.

1) Температура. Поскольку хранилище радиоактивных отходов является термоизолятором, теплота, генерируемая ими в результате радиоактивного распада, ведет к росту температуры канистры. Равновесная температура в хранилище зависит от загрузки отходами, их возраста и теплового содержания, параметров канистр, используемых компонентов системы изоляции, геологии места и времени после захоронения. В течение термального периода, длящегося 300 - 500 лет, температура канистр с отходами может быть достаточно высока: 90 – 250°C. Считается, что 90°C – это максимальная температура на поверхности канистры, содержащей отходы оборонной промышленности. Скорость выноса всех элементов увеличивается с повышением температуры раствора. Так, скорость выщелачивания натрия из боросиликатного стекла при повышении температуры от комнатной, до 280°C увеличивается от 10⁻⁷ до 10⁻¹ г/(см².сут).

2) pH – раствора играет критическую роль в определении химической прочности стекол. Между коррозией боросиликатного стекла и pH раствора имеется параболическая зависимость. Минимальное изменение стекла происходит в растворах с pH в интервале 6-8,5, где коррозия контролируется диффузией компонентов. Этот интервал pH свойственен многим грунтовым водам.

3) Состав раствора Наиболее вероятными коррозионно-активными флюидами в захоронении являются грунтовые воды, состав которых связан с геологией места захоронения. Изучение выщелачивания остеклованных отходов в силикатном растворе, имитирующем грунтовую воду потенциального хранилища и

содержащем силикаты и гидроксиды железа показало, что образованные в нем поверхностные слои имеют большую склонность к растворению по сравнению со слоями, образованными в деионизированной воде.

4) Геология захоронения. Глубина выщелачивания стекол, после выдержки в течение года при 90°C в гранитной среде в присутствии бентонита, увеличивается в 5 раз, а в присутствии гранита уменьшается в 2 раза. Ускоряющее воздействие глины ослабевает со временем, приближаясь к значениям для чистой воды. Наличие кальция в грунтовой воде уменьшает вынос многих радионуклидов из стекла из-за замещения кальцием щелочных элементов в структуре стекла.

5) Материал упаковки. Металлический контейнер, в который упакована форма отходов, обеспечивает герметичность в течение длительного времени и контролируемое высвобождение радионуклидов после его разрушения, т.е. контейнер является следующим после стекла барьером для выноса радионуклидов в окружающую среду. Такие металлы, как Cu, Sn, Ti не влияют на выщелачиваемость стекла, Al и Pb значительно уменьшают скорость выщелачивания благодаря образованию в поверхностном слое стойких фаз.

6) Скорость течения потока. При разработке сценариев хранения в геологическом могильнике радиоактивных отходов нельзя игнорировать вероятность их взаимодействия с протекающей грунтовой водой. Скорость выщелачивания элементов или потери массы стекла в проточных условиях выше, чем в статических условиях. Увеличение скорости выщелачивания с повышением скорости течения потока имеет тенденцию к снижению и, при высоких скоростях потока становится независимой от скорости течения воды.

7) Отношение площади поверхности стекла к объему выщелачивателя, SA/V . На отношение SA/V в хранилище влияют свойства всех элементов системы изоляции отходов по удержанию воды от контакта со стеклом. Геология захоронения также определяет величину этого параметра: хранилище в солевых формациях более сухое по сравнению с хранилищем в гранитах. Обычно чем выше значение SA/V , тем выше скорость выщелачивания.

8) Давление. Давление на форму отходов является функцией глубины хранения и геологии среды. Его может оказывать как горная порода, так и гидросфера. В этих условиях важную роль играют механические характеристики отвержденных отходов, в частности, прочность на сжатие. На ранней стадии (до 1 мес.) при температуре 90°C давление вплоть до 10 Мпа (около 10^7 Н/м^2) не оказывает заметного влияния на стойкость боросиликатного стекла и механизм его выщелачивания. Давление 10 Мпа соответствует гидростатическому давлению, действующему на глубине 100 м, кроме того, это давление соответствует верхнему пределу давления, при котором сохраняется целостность оборудования хранилища.

Важной задачей является прогнозирование поведения остеклованных отходов в условиях реального захоронения в течение большого периода времени (10^3 - 10^5 лет), по истечении которого форма отходов становится безопасной. Для экстраполяции результатов экспериментов, длящихся от нескольких часов до нескольких лет, на такой длительный период времени используются термодинамические и кинетические модели поведения стекла. Один из подходов к долгосрочному прогнозированию коррозионного поведения остеклованных отходов состоит в изучении природных аналогов. Возраст природных стекол – от сотен тысячелетий до миллионов лет, в течение которых они выдерживали перепады температуры и воздействие окружающей среды. При неопределенности многих деталей истории, само длительное существование и обширное распространение говорит об их высокой стойкости.

Важное место в процессе старения остеклованных отходов занимают девитрификация (расстекловывание) отходов и радиационное повреждение, вносящее свой вклад в физические и химические аспекты стойкости этих материалов. Введение в расплав стекла оксидов отходов может сдвигать области стеклообразования, границы стабильных и метастабильных фаз на диаграмме состояния системы, изменять параметры кристаллизационной способности стекол (температурный интервал кристаллизации, ее верхнюю температуру, скорость роста кристаллов). Самопроизвольная кристаллизация в стеклах считается нежелательным процессом. Она возникает при введении оксидов отходов в количествах, превышающих пределы их растворимости. Кроме того, кристаллизация стекла может произойти, если стекла не закаляются или при закалке стекла происходит медленное охлаждение в его толще. Девитрификация может происходить и в процессе хранения остеклованных отходов. Свойства отвержденных отходов при их хранении изменяются и под воздействием теплоты, возникающей при ядерном распаде, радиационном повреждении, причем эти процессы по-разному протекают в гомогенных и негомогенных материалах.

Негомогенность в стеклах на микроструктурном уровне реально существует всегда. Дисперсия фазы с размером зерен 0,5 – 5 мкм, образующиеся на стадии кальцинации и плавления стекла с радиоактивными отходами, в процессе варки стекла укрупняются и осаждаются, причем образующийся осадок по своим свойствам заметно отличается от массы расплава. Эта седиментация дисперсных фаз изменяет физические свойства расплава, что осложняет технологический процесс остекловывания отходов.

Скорость выщелачивания элементов из частично девитрифицированных боросиликатных стекол по сравнению с гомогенными увеличивается в 3 - 5 раз. Общее количество закристаллизованного материала в остеклованных отходах после длительного хранения будет небольшим, в наихудшем случае даст 5 - 10

кратное увеличение скорости выщелачивания. Ускоренная коррозия идет по границам зерен (на границе раздела кристалл/аморфная фаза).

Весьма важна проблема влияния внутренней радиоактивности материалов на их долговременные характеристики ядерных отходов, т.к. в течение нескольких сотен лет после захоронения остеклованные отходы будут подвержены воздействию спектра радиации. Радиация может воздействовать на стабильность стекол посредством индуцированного повреждения твердого тела и образования новых фаз в структуре стекла, что увеличивает подвергаемую воздействию эффективную площадь поверхности. Переданная твердому телу энергия расходуется на разрыв межмолекулярных связей и смещение атомов, в результате возникают вакансии, междоузельные атомы, свободные электроны, дырки и валентно ненасыщенные координационные группы. Радиация также воздействует на воду, воздух и водяной пар, окружающие захороненное стекло, приводя к образованию разнообразных коррозионных радиолитических продуктов, включая азотную и карбоксильную кислоты, перекись водорода и радикалы типа HO_2^\cdot и O_2^\cdot . Эти радиолитические продукты влияют на стабильность стекла. Аккумулирующиеся в остеклованных отходах радиационные эффекты, приводящие к структурным и химическим изменениям на атомном уровне, могут стать причиной изменения объема, запасенной энергии, твердости и изломостойкости стекла, а также скорости выщелачивания, что необходимо учитывать при размещении ядерных отходов.

5. ТРАНСМУТАЦИЯ АКТИНИДОВ

Как уже упоминалось, помимо плутония, в ядерных реакторах нарабатываются и трансплутониевые элементы. При этом больше всего возникает минорных актинидов: нептуний, Np, америций, Am, и кюрий, Cm. Некоторые изотопы этих элементов весьма опасны, из-за осуществляемых в них процессов самопроизвольного деления, обеспечивающих возможность цепного процесса, что позволяет изготавливать небольшие по объему ядерные заряды, удобные для террористов. Например, одно время при создании новых видов оружия пристальное внимание уделяли изотопу ^{245}Cm из-за его уникальных делящихся свойств, позволяющих изготавливать на его основе не атомные бомбы, а снаряды, мины и даже пули. Однако выяснилось, что особых преимуществ у кюри по сравнению с плутонием нет (в частности, из-за низкой плотности кюрия 13 кг/см^3 по сравнению с $19,6 \text{ г/см}^3$ для плутония): по стоимости и производительности кюрий уступает плутонию в несколько раз. Тем не менее, необходимо принимать строгие меры по предотвращению накопления и распространения минорных актинидов.

Превращение изотопов плутония и долгоживущих актинидов в короткоживущие радионуклиды или даже в стабильные изотопы посредством облучения в реакторе или на ускорителе можно рассматривать как заманчивую идею, позволяющую решить проблему их обезвреживания. Для ее осуществления необходимо разработать способ извлечения из высокоактивных отходов фракции актинидов и иметь в наличии высокопоточный реактор или ускоритель. Еще перспективнее – вообще отказаться от каких-либо процессов выделения, в том числе - процесса химического отделения плутония. Есть современные технологические схемы быстрых реакторов, которые выжигают топливо, включая ^{238}U , на 50 - 60% без его переработки. Существует процедура, когда отделяется легкая часть топлива, а тяжелая – без разбивки на компоненты – вновь возвращается в активную зону реактора. Изучены непрерывные режимы, при которых на вход подается ^{238}U , а на выходе возникает прогоревшее более чем на половину топливо. В замкнутом цикле нет выброса в окружающую среду долгоживущих элементов трансурановой группы и нет выделения плутония в чистом виде.

Под реакторной трансмутацией понимают «пережигание» наиболее опасных радионуклидов в поле интенсивного нейтронного облучения. При этом уничтожаемые элементы не обязательно вводить в топливо: достаточно через реактор пропустить трубу, по которой направить компоненты перерабатываемого твэла или пульпу РАО. Этот процесс переработки ОЯТ возможен поскольку добавление нескольких процентов ВАО в реактор не ухудшает заметно его характеристики. Трансмутация подходит лишь для радионуклидов с высоким сечением захвата нейтронов. Следует сразу указать, что существуют изотопы, которые принципиально нельзя переработать данным методом.

Трансмутация как метод обезвреживания радиоактивных отходов включает в себя не только их ядерное сжигание, но и комплекс иных мер, в том числе радиохимических. Принципиальными вопросами трансмутации малых (минорных) актинидов в области радиохимии, непосредственно влияющими на перспективы реализации этого метода, являются потери минорных актинидов при будущей переработке облученных мишеней и частота их рециклирования, определяющая дозовые нагрузки на оборудование и персонал. Указанные параметры зависят от ядерно-физического способа сжигания актинидов, поэтому их оценка может служить экономически обоснованным аргументом при выборе того или иного направления трансмутации.

Несмотря на множество концепций трансмутации и предлагаемых для их реализации устройств, основная физическая задача заключается в выборе нейтронного спектра - преимущественно быстрого или теплового, хотя в рамках каждого из этих подходов жесткость спектра может заметно изменяться. Сегодня наиболее реальными считаются два пути - сжигание нежелательных нуклидов в специализированных быстрых реакторах при условии повышения жесткости нейтронного спектра по сравнению с энергетическими или создание устройств с высокой плотностью потока тепловых нейтронов. Технически первый вариант является более простым и экономически выгодным, так как основан на усовершенствовании уже существующих быстрых реакторов. Привлекательность же высокопоточных тепловых выжигателей состоит в возможности попутной трансмутации ряда долгоживущих продуктов деления, в основном ^{99}Tc и ^{129}I . При этом ^{99}Tc может быть почти полностью переведен в стабильный ценный платиноид рутений.

С точки зрения радиохимии два этих способа различаются главным образом по степени выгорания мишеней, поступающих на переработку. Фактором, лимитирующим выгорание, является радиационная стойкость реакторных материалов, лежащая для большинства из них в пределах флюенса $10^{23} - 10^{24} \text{ см}^{-2}$. Достигнутое в настоящее время выгорание топлива быстрых реакторов не превышает 20%. Однако содержащие минорные актиниды мишени являются гораздо более опасным объектом по сравнению со стандартным топливом и будут облучаться более жестким нейтронным спектром. Поэтому в проектируемых быстрых трансмутационных реакторах планируемое выгорание актинидных мишеней не превысит 5%. В устройствах с плотностью теплового потока более $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ при флюенсе 10^{23} см^{-2} выгорание может составлять свыше 90% хотя необходимость столь высокой степени выжигания минорных актинидов за одну

кампанию является дискуссионной. Это связано с экспоненциальным падением скорости сжигания нуклидов при увеличении выгорания, для поддержания которой требуются дополнительные организационно-технические меры, а также с относительно высокой стоимостью нейтронов, часть из которых будет бесполезно затрачиваться на активацию образовавшихся продуктов деления.

Полные потери минорных актинидов (МА) за счет собственно рециклирования мишеней составят:

$$W = \frac{w}{[(1-q)(1-w)]^{-1} - 1} * 100\%$$

где q - относительное количество сжигаемых за один топливный цикл МА, w - их относительные потери при переработке. (При учете неустраняемых при любых методах обращения с МА потерь w при их выделении из отработавшего топлива энергетических реакторов следует рассматривать величину $W + w = \frac{w}{1 - (1-q)(1-w)}$

однако такой подход не совсем корректен). Так, при $w = 10^{-3}$ (коэффициент извлечения МА потерь 99,9%) для выгорания $q = 0,05$ (быстрый реактор) и $q = 0,9$ (высокопоточный тепловой реактор) полные потери W составят 1,9% и $1,1 \cdot 10^{-2} \%$ соответственно, при $w = 5 \cdot 10^{-3}$ (коэффициент извлечения 99,5%) - 8,6% и $5,5 \cdot 10^{-2} \%$ соответственно, т.е. будут отличаться примерно в 150-200 раз.

Элементарный состав облученных мишеней, поступающих на переработку, зависит от их выгорания. Мишени с малым выгоранием из быстрых реакторов будут содержать сравнимые количества Np , Pu , Am , Cm , в то время как радиохимическая переработка мишеней, облученных в высокопоточном тепловом реакторе, может быть ориентирована практически лишь на кюрий, что в некоторой степени упрощает задачу.

При больших выгораниях в окружающую среду будут попадать в основном изотопы Cm , более активные по сравнению с ^{237}Np , который будет преобладать в потерях МА при малых выгораниях. Однако миграционная способность ^{237}Np в биосфере высока и его вклад в дозовую нагрузку при внутреннем облучении человека является достаточно значимым среди других минорных актинидов.

Количество циклов облучения, необходимое для полного сжигания начальной загрузки МА при малых w составляет $\approx 1/q$, а необходимые перерабатывающие мощности в радиохимической промышленности при годовой наработке актинидов m составят m/q . В 1996 г в мире на атомных станциях произведено 263 ГВт/год электроэнергии, что соответствует наработке примерно 6 т изотопов Np , Am , Cm . Для радиохимического обеспечения трансмутации их в быстрых реакторах при $q=0.05$ потребовалось бы рециклировать в год 120 т МА, в высокопоточных тепловых при $q=0.9$ - менее 7 т. Следовательно, необходимые экономические затраты и соответствующие дозовые нагрузки на работников этой сферы отличались бы в данном случае почти в 20 раз.

Таким образом, трансмутация плутония и минорных актинидов в быстрых реакторах, несмотря на относительно более низкую техническую проблемность, является радиохимически и экологически намного менее выгодной по сравнению с их сжиганием в высокопоточных тепловых.

Для существующей и перспективной крупномасштабной ядерной энергетики известны операции трансмутационного топливного цикла, позволяющие максимально приблизиться к радиационно-миграционной эквивалентности между долгоживущими и высокоактивными отходами и использованным природным ураном. Соизвлечение с ураном и расщепление радия и тория, достаточно высокие коэффициенты отделения U , Pu , минорных актинидов (Am , Cm , Np , Cf , Pa) для сжигания, Tc и йода для трансмутации, Sr , Cs для полезного использования и длительная (200 - 400 лет), контролируемая выдержка долгоживущих высокоактивных радиоактивных отходов перед окончательным захоронением являются основными операциями трансмутационного топливного цикла. Возможно передача актинидов в быстрые энергетические или специализированные реакторы-трансмутаторы для сжигания в качестве топлива. Хотя метод трансмутации принципиально осуществим, современный уровень техники недостаточен для его успешной реализации. В существующих ядерных реакторах метод трансмутации не удастся осуществить полностью, так как наряду с процессами деления протекают и процессы захвата нейтронов с образованием тяжелых элементов с большими периодами полураспада. По-видимому, такой способ обезвреживания α -излучателей из отходов мог бы стать целесообразным при облучении в реакторе с плотностью потока нейтронов $10^{16} - 10^{17}$ нейтр./ (cm^2/c) или в термоядерных реакторах. Однако такие реакторы пока не существуют.

6. УНИЧТОЖЕНИЕ РАО ЯДЕРНЫМ ВЗРЫВОМ

Уничтожение РАО подземными ядерными взрывами не проходит прежде всего по политическим причинам в связи с договором по нераспространению ядерного оружия и запрещением его испытаний. Невозможно доказать, что ядерный взрыв будет использован только в мирных целях. Идея трудно осуществима и по практическим соображениям: из-за сложностей транспортировки заметного количества РАО на единственное сейчас возможное в России место подземных взрывов - на территорию Северного ядерного полигона России (о. Новая земля).

Таким образом, изъятые из обращения радионуклиды можно разделить на два вида: находящиеся на хранении и в захоронениях. Основная идея хранения – радионуклиды должны находиться в форме, удобной для переработки их будущими поколениями. Поэтому они представляют собой ненарушенные сборки (например, отработанные ТВЭЛы ядерных реакторов) либо в легко перерабатываемой отвержденной форме. Основные проблемы здесь – предотвращение перегрева хранимых объектов из-за собственного излучения, разрушения из-за термодинамической нестабильности или коррозии со стороны внешних флюидов. Основная идея захоронения – радионуклиды не должны наносить вред окружающей среде и не должны быть легко извлечены и переработаны в оружейные материалы. В этом случае используются термически стойкие и трудно растворимые отвердители, делящиеся материалы смешиваются с сильными гамма-излучателями (часто – изотопами опасного элемента), что делает сам контакт с ними опасным мероприятием, а переработка возможна только на сложном промышленном оборудовании с применением манипуляторов или роботов.

Теоретически существующая возможность изготовления из отработанного ядерного топлива ядерного оружия создает угрозу его распространения. Поэтому сейчас предлагается прекращения оборота высокообогащенных радиоактивных материалов, для чего необходимо обеспечить его безопасное хранение. На 2000 г. в России хранилось 14000 т отработанного топлива. В США – в пять раз больше. При этом проблему отработанного ядерного топлива увязывают с проблемой нераспространения ядерного оружия и экологической реабилитацией загрязненных регионов. С этой целью с американской организацией «Траст по нераспространению ядерного оружия» (NPT) разработан проект, в соответствии с которым предлагается организовать на территории России временное хранение 10 тысяч тонн иностранного топлива. Эксперты подсчитали: в течение 10 лет будет выручено 15 млрд долларов при себестоимости менее 4 млрд. При этом не менее 20% прибыли пойдет на решение проблем экологии.

7. ВЫВОД ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЯДЕРНЫХ УСТАНОВОК

Заключительная часть ядерного топливного цикла включает в себя такие этапы, как вывод из эксплуатации ядерных установок, демонтаж оборудования, его переработка с рециклированием материалов и захоронением отходов, дезактивация и рекультивация территории, восстановление биосистемы в окружающей среде и т.п. По мере истощения ресурса ядерных установок заключительная стадия ЯТЦ становится все более актуальной, но следует помнить, что консервирование, демонтаж, очистка элементов конструкций АЭС, промышленных реакторов, радиохимического оборудования от радионуклидов, дезактивация деталей конструкций, помещений и окружающей территории, переработка конструкционных материалов (например, переплавка и очистка стали) представляет собой сложную и до сих пор не имеющую адекватного решения задачу. Поэтому реализация концепции «зеленой лужайки», т.е. снос предприятия ядерной индустрии и восстановление на его месте исходной природной среды обитания, потребует существенных усилий ученых и инженеров, а также больших затрат.

Радиационная опасность остановленных промышленных реакторов обусловлена активацией быстрыми нейтронами металлоконструкций (с образованием радиоактивных нуклидов кобальта, железа и марганца), азота (с образованием углерода-14) и лития (с образованием трития). Кроме того, в результате многочисленных аварий, имевших место при эксплуатации первых реакторов, в графитовых кладках находится относительно большое количество продуктов деления урана, попавшего в графитовые кладки при сверлении разрушившихся тепловыделяющих элементов, частично с образованием карбидов. Особую опасность представляют углерод и тритий, которые могут активно участвовать во всех биологических процессах и практически не выводятся из организма человека. Аварии и длительная эксплуатация реакторов привели к накоплению дефектов графитовых кладок реакторов типа РБМК (растрескивание, усадка и распухание блоков, искривление колонн).

К сожалению, в настоящее время отсутствуют способы оценки несущей способности конструкций энергетических атомных реакторов в период 30-50 лет. Следствием этого является невозможность определения срока службы металлоконструкций ввиду неопределенности их состояния и, соответственно, отсутствие оптимальных вариантов укрепления металлоконструкций, что ведет к задержке работ по снятию с эксплуатации. Кроме того, не разработаны способы демонтажа и обращения с образующимися при этом отходами разного уровня и разных видов радиоактивности. При выполнении работ по снятию с эксплуатации промышленных реакторов необходимо учитывать следующие обстоятельства: - все остановленные реакторы расположены в местах с большим количеством грунтовых вод и являются активными их загрязнителями, т.е. необходимо определение требований с последующей разработкой технических решений по предотвращению выноса радиоактивности; - на территории реакторных заводов имеются захоронения и хранилища радиоактивных отходов разных типов; - при разборке графитовых кладок реакторов А, АИ, и АВ-2 (ПО «Маяк») необходимо учитывать, что кладки имеют большие каверны, заделанные пастой на основе бакелитового лака

Серьезную проблему представляет утилизация атомных кораблей (в первую очередь – атомных подводных лодок) и их реакторов.