

ЛЕКЦИЯ 1.

ВВЕДЕНИЕ

Предмет и задачи радиохимии

Термин "радиохимия" был впервые введен в 1910 г. Камероном, который определил ее как раздел науки, изучающей природу и свойства радиоактивных элементов и продуктов их распада. Это определение отвечало уровню развития науки того времени.

Современное определение радиохимии:

Радиохимия – это область химии, которая изучает физико-химические закономерности поведения радиоактивных элементов и изотопов, методы их выделения и концентрирования.

В настоящее время выделяют 4 основных раздела в радиохимии:

1. Общая радиохимия.
2. Химия ядерных превращений.
3. Химия радиоактивных элементов.
4. Прикладная радиохимия.

Общая радиохимия занимается изучением физико-химических закономерностей поведения радиоактивных изотопов и элементов. Радиоактивные изотопы и элементы во многих случаях получают и применяют в недоступных для взвешивания количествах. Например, при плотности загрязнения почвы Cs-137 1 Ки/км^2 массовая концентрация его составляет $3,9 \cdot 10^{-12} \%$, то есть в 100 г почвы содержится $3,9 \cdot 10^{-12} \text{ г Cs-137}$. В связи с этим концентрирование радиоактивных элементов и изотопов начинается с ультраразбавленных систем, в которых физико-химические закономерности могут отличаться от обычных. К этому разделу радиохимии относится изучение радиоактивных изотопов в ультрамалых концентрациях в растворе, газе и твердой фазе, распределение их между фазами в процессах соосаждения, адсорбции, ионного и изотопного обмена.

Химия ядерных превращений включает в себя радиационную химию, химию атомов, получающихся в результате ядерных превращений – "горячих" атомов, а также получение и выделение радиоактивных изотопов.

Химия радиоактивных элементов – включает в себя изучение радиоактивных элементов и радиоактивных изотопов в природе и в том числе радиохимический анализ природных объектов.

Прикладная радиохимия включает синтез меченых соединений и применение радиоактивных изотопов в науке и промышленности.

В процессе изучения радиохимии мы с вами основное внимание уделим 2-м разделам: общей радиохимии и химии радиоактивных элементов. Главная задача которая стоит перед вами в процессе изучения радиохимии – научиться выполнять радиохимический анализ природных объектов.

Объектами исследований в радиохимии являются радиоактивные вещества. Радиоактивные вещества содержат радиоактивные изотопы, которые характеризуются ограниченным временем существования и ядерным излучением, что делает радиоактивные вещества неустойчивыми и создает специфические особенности в методах исследования, применяемых в радиохимии. Радиоактивные и не радиоактивные изотопы данного элемента имеют одинаковое строение электронной оболочки, вследствие этого они химически почти идентичны. Их физико-химические свойства могут несколько различаться вследствие разницы масс изотопов.

Радиоактивные вещества практически отличаются от не радиоактивных только ядерным излучением. Радиоактивное излучение дает возможность использовать в радиохимии специфические методы измерения количества вещества и в то же время заставляет применять особую технику безопасности в работе, т.к. радиоактивное излучение вредно для здоровья человека. Современные методы измерения радиоактивности превосходят по чувствительности все другие методы и позволяют иметь дело с количествами вещества, недоступными в других областях исследований.

Краткий очерк истории развития радиохимии

Возникновение радиохимии как науки связано с открытием первых естественных радиоактивных элементов и изучением их свойств.

Выдающиеся исследования Марии и Пьера Кюри заложили основы новой области знаний, возникшей на границе физики и химии. По мере изучения явлений радиоактивности и свойств радиоактивных веществ отчетливо начали вырисовываться и обособляться два тесно взаимосвязанных направления исследований в этой области.

Одно из них - чисто физическое - изучало природу и свойства радиоактивности, законы радиоактивных превращений и т.д. Развитие этого направления привело к возникновению ядерной физики.

Другое направление первоначально ставило своей основной задачей исследование химической природы радиоактивных веществ и привело к созданию радиохимии.

В истории развития радиохимии прослеживаются **два периода: ранний (1898 - 1933) и современный (по настоящее время)**. Все достижения раннего периода связаны с открытием и изучением естественной радиоактивности, естественных радиоактивных элементов и радиоактивных нуклидов. Объекты изучения радиохимии в этот период - родоначальники радиоактивных рядов и продукты их самопроизвольного распада.

Ранний период включает два этапа:

1 этап (1898 - 1913) характеризуется возникновением и становлением радиохимии как науки, открытием собственных объектов изучения – естественных радиоактивных элементов и естественных радиоактивных нуклидов.

Важнейшими событиями этого этапа являются: 1) Открытие первых естественных радиоактивных элементов – Ra и Po (М. и П.Кюри, 1898); установление природы явления радиоактивности и основных законов радиоактивного распада (1900-1903).

2) Установление закономерностей изменения химической природы элементов в результате радиоактивного распада; формулировка закона сдвига (1909-1912г - Ф.Содди, К.Фаянс); открытие и изучение явления изотопии (Ф.Содди, А.Флэк, 1911 - 1913). 3) Размещение радиоактивных элементов в периодической системе (Ф.Содди, К.Фаянс); формирование представлений о естественных радиоактивных рядах.

2 этап (1913 - 1934) характеризуется сосредоточением внимания на проблеме специфики поведения ничтожно малых количеств радиоактивных элементов при различных физико-химических процессах и особенно при образовании в растворах твердых фаз. Важнейшими событиями этого этапа явились:

1) Формулировка правил, определяющих поведение ничтожно малых количеств радиоактивных элементов (радионуклидов) при выделении твердых фаз (носителей) из растворов, содержащих эти элементы (1913 - 1926).

2) Установление количественных закономерностей, управляющих процессами сокристаллизации ничтожно малых количеств радиоактивных нуклидов; закон Хлопина (1924 - 1933); разработка термодинамической теории изоморфной сокристаллизации и адсорбции радиоактивных нуклидов (А.П.Ратнер, 1933).

3) Открытие явления радиоколлоидообразования и исследование электрохимического поведения радиоактивных нуклидов (1913 - 1933).

4) Открытие и исследование процессов изотопного обмена (Д.Хевеши, 1920).

Результатом исследований, выполненных на этом этапе развития, явилась разработка методологических основ радиохимии и возникновение ее важнейших разделов.

Современный период развития радиохимии начинается с 1933 г. Все достижения этого периода связаны с открытием искусственной радиоактивности процессов деления тяжелых ядер и изучением трансурановых элементов. Эти открытия были сделаны на основе использования радиохимических методов исследования, развитых в первом периоде.

Особенности радиохимии

Основные особенности радиохимии, отличающие ее от других разделов химии, вытекают из общего свойства всех объектов ее изучения - радиоактивности. **Это свойство делает неприменимым одно из фундаментальных положений классической химии - неизменяемость природы химического элемента.**

Наиболее важные аспекты явления радиоактивности, обуславливающие особенности радиохимии:

- 1) ограниченность времени существования подавляющего большинства радиоактивных элементов и нуклидов;
- 2) принципиально другая природа процессов, происходящих в радиоактивных нуклидах, и обусловленные этим огромные масштабы энергетических изменений;
- 3) изменение химической природы элемента в результате радиоактивных превращений.

1 - обуславливает исключительную важность фактора времени.

2 - по мере увеличения концентрации радиоактивных нуклидов все большее число атомов оказывается в области высоких энергий (треки излучений). Эти атомы могут изменять химическое состояние в результате радиационно-химических превращений. Начиная с некоторой критической концентрации радиоактивного элемента, такие превращения становятся настолько значимыми, что вызывают вполне ощутимые изменения состояния и поведения элемента и системы в целом. (Критическая концентрация зависит от вида и энергии его излучения). В таких системах происходят своеобразные физические и химические явления. К физическим явлениям относятся: свечение и саморазогревание радиоактивных веществ и их растворов, газовыделение и повышение давления, эрозия и разрушение стенок сосудов и приборов и т.д. Химические изменения, происходящие под действием излучений, включают изменение степени окисления, химические формы, дисперсности и др.

Радиационно-химические процессы часто делают невозможным получение правильной информации о свойствах и поведении радиоактивных элементов.

Необходимость проведения исследований с ничтожно малыми количествами вещества влечет, в свою очередь, за собой целый ряд следствий и прежде всего подверженность радиоактивных элементов сильнейшему влиянию процессов, которые при работе с весовыми количествами веществ не играют сколько-нибудь заметной роли (адсорбция, коллоидообразование).

При очень малых количествах изучаемых веществ адсорбционные емкости поверхностей приборов, посуды и частиц случайных загрязнений часто превышают массы исследуемых элементов. С другой стороны, необходимость проводить исследования с ничтожно малыми количествами радиоактивных элементов исключает возможность выделения их соединений в виде самостоятельных твердых фаз. Это приводит к необходимости применения специальных веществ - носителей, которые используются как при разделении и выделении, так и при работах, связанных с получением и изучением свойств соединений этих элементов.

При очень малых концентрациях радиоактивных веществ невозможно также прямое установление ряда фундаментальных характеристик химического элемента, таких как атомная масса, порядковый номер и т.д. Поэтому в радиохимии исключительно важное значение приобретают косвенные методы их определения. В отличие от объектов классической химии чистота радиоактивного элемента (нуклида), достигнутая в момент его получения, не остается постоянной. Возможность проведения радиационно-химических исследований с чрезвычайно малыми количествами вещества определяется очень высокой чувствительностью методов детектирования радионуклидов.

1. ХИМИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

1.1. Классификация радионуклидов

Радионуклиды и сопутствующие им ионизирующие излучения существовали на Земле задолго до зарождения на ней жизни – это так называемые природные или естественные радионуклиды. В биосфере Земли содержится свыше 80 радионуклидов естественного происхождения. Радиоактивными являются все встречающиеся в природе элементы с $Z > 83$.

Естественные радиоактивные элементы распространены на Земле в ничтожных количествах и содержатся в твердых породах земной коры, в воздухе, в воде, а также в

растительных и животных организмах. Они вошли в состав Земли с самого ее образования. Их можно разделить на две категории: первичные и космогенные. Первичные подразделяются на две группы. **Первая группа** включает 43 радионуклида **трех семейств (рядов) радиоактивных элементов:**

1. **Семейство урана-238**, родоначальником которого является ^{238}U ($T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ лет);
2. **Семейство урана-235**, родоначальником которого является ^{235}U ($T_{1/2} = 7,13 \cdot 10^8$ лет);
3. **Семейство тория**, родоначальником которого является ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,41 \cdot 10^{10}$ лет).

Радиоактивные семейства - цепочки элементов, самопроизвольно образующихся один из другого в результате радиоактивного распада. Конечными продуктами распада в каждом семействе является свинец, соответственно семействам ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . Радионуклиды этой группы называют также тяжелыми естественными радионуклидами. В природе ранее существовало четвертое радиоактивное семейство **нептуния** – ряд ^{237}Np ($T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ лет), все члены которого в естественных условиях уже распались.

Вторая группа первичных радионуклидов состоит из 24 долгоживущих (период полураспада от $1,3 \cdot 10^9$ до $1,4 \cdot 10^{21}$ лет) радиоактивных изотопов таких химических элементов, как K, Ca, Rb, Sn и др.

В облучении человека и других организмов заметную роль играет калий-40 и радиоактивный газ радон, который состоит из нескольких изотопов (Rn-220, Rn-222 и др.). В природном калии содержится 0,0118% радиоактивного K-40. Изотопы радона являются промежуточными продуктами в рядах распада урана и тория. Согласно оценке Научного Комитета по действию атомной радиации (НКДАР) ООН, радон вместе со своими дочерними продуктами радиоактивного распада ответственен примерно за 3/4 годовой индивидуальной эффективной эквивалентной дозы облучения, получаемой населением планеты от земных источников радиации. Большую часть этой дозы человек получает с вдыхаемым воздухом, особенно в непроветриваемом и подвальном помещениях.

Космогенные радионуклиды образуются в основном в атмосфере в результате взаимодействия космического излучения (нейтронов, протонов и др.) с ядрами атомов O, N, Ar, а затем поступают на земную поверхность с атмосферными осадками. В среднем между процессом образования и радиоактивным распадом этих нуклидов установилось равновесие и запас их в биосфере держится на одном уровне, испытывая лишь изменения, связанные с вариациями скорости образования. Эта группа представлена 20 радионуклидами с периодами полураспада от 37,3 мин (^{38}Cl) до $7,4 \cdot 10^5$ лет (^{26}Al). Наиболее значимые в радиологическом плане радионуклиды этой группы – ^3H , ^7Be , ^{14}C , ^{22}Na , ^{24}Na , ^{26}Al . К этому перечню можно было бы космогенные изотопы ^{32}P , ^{35}S , ^{54}Mn , ^{59}Ni , несколько изотопов кобальта и железа, однако содержание их в природе незначительно, и они не играют большой роли в биосферных процессах.

Радионуклиды искусственного происхождения образуются в результате деятельности человека по использованию атомной энергии, испытаний и применения ядерного оружия, ядерного синтеза с помощью специальных установок и источников излучений, т.д.

Широкомасштабное загрязнение биосферы радионуклидами началось 16 июня 1945 года с взрыва первой в истории человечества атомной бомбы в США. Всего ядерные державы провели более 400 испытательных взрывов на земле, в воде и в атмосфере (не считая подземных). В результате радиоактивными веществами была загрязнена вся планета и естественный фон изменился повсеместно.

С развитием атомной энергетики мы приобрели новый, чрезвычайно опасный фактор загрязнения окружающей среды – техногенные радиоактивные элементы, которые поступают в биосферу либо “вполне легально”, под маркой радиоактивных отходов, либо в результате аварийных ситуаций на атомных реакторах. Чернобыльской катастрофе предшествовали три крупные радиационные аварии (в СССР, Великобритании и США).

К искусственным источникам относится также промышленное производство, связанное с радиоактивными элементами, медицинское оборудование, имеющие источники ионизирующих излучений (например, рентгеновские установки).

Искусственные радионуклиды получают и используют в таких количествах, что возникающее при этом излучение имеет интенсивность, в миллионы раз превосходящую

интенсивность естественных источников излучения. Искусственные радионуклиды по различным причинам попадают в окружающую среду, повышая тем самым радиационный фон. Кроме того, они включаются в биологические системы и поступают непосредственно в организм животных и человека. Все это создают опасность для нормальной жизнедеятельности организмов.

Искусственными радионуклидами являются: йод-131, цезий- 134 и 137, стронций-89 и 90, церий-141 и 144, рутений- 103 и 106, плутоний-239 и др.

1.2. Естественная радиоактивность

Уран и торий были известны задолго до открытия радиоактивности, они широко распространены в природе, содержатся в рудах, горных породах, почвах, воде рек и морей, в животных и растительных организмах. Периоды полураспада ряда природных изотопов урана и тория столь велики, что они сохранились в земной коре с момента ее образования.

Изотопы урана и тория являются родоначальниками трех семейств радиоактивных элементов.

Все остальные естественные радиоактивные элементы встречаются в природе как продукты радиоактивного распада урана и тория. В старых, не подвергшихся действию тех или иных химических реагентов минералах и рудах имеет место радиоактивное равновесие, при котором соотношение радиоактивных изотопов различных элементов отвечает закону радиоактивного равновесия.

В результате процессов разрушения горных пород, их выветривания, происходит миграция радиоактивных элементов и нарушается радиоактивное равновесие. Радиоактивные элементы, отделенные от материнского элемента – урана и тория, постепенно распадаются. Короткоживущие – быстро исчезают, и остаются лишь такие, как ^{230}Th , ^{231}Pa и ^{226}Ra . Долгоживущие радиоактивные элементы образуют вторичные отложения, например, черные глины и водные источники, содержащие радий.

Радий содержится в почвах, в воде морей и рек. Вследствие широкой распространенности радия в природе в водоемах и воздухе содержатся продукты его распада – изотопы радона (эманации) – радон, торон и актинон. Во взвешенном состоянии в воздухе или в растворенном состоянии в воде имеются продукты распада эманации: изотопы таллия, свинца, висмута, полония и астата.

Из почвы природные радиоактивные элементы попадают в растения, а из растений в животные организмы. Содержание урана в растениях составляет 10^{-5} – $10^{-8}\%$, радия – 10–12%. Содержание радия в животных организмах порядка $10^{-13}\%$.

В радиоактивных семействах и, следовательно, в рудах урана и тория есть изотопы элементов с порядковыми номерами 85 и 87.

Кроме урана, тория и продуктов их распада в природе найдены радиоактивные изотопы таких химических элементов, как, например, калий, кальций, рубидий, олово и др. (табл. 5.1).

Следовательно, многие химические элементы обладают радиоактивностью. Среднее содержание их в земной коре составляет около 0,1%. Поэтому в растениях и животных наряду с небольшим содержанием урана, тория, радия и продуктов их распада содержатся радиоактивные изотопы других химических элементов, например значительные количества радиоактивного изотопа калия ^{40}K .

Т а б л и ц а 5.1. **Природные радиоактивные изотопы нерадиоактивных химических элементов**

| Изотоп | Содержание изотопа в естественном элементе, % | Период полураспада, лет | Тип распада | Изотоп | Содержание изотопа в естественном элементе, % | Период полураспада, лет | Тип распада |
|-----------------------|---|-------------------------|-------------|------------------------|---|-------------------------|-------------|
| $^{40}_{19}\text{K}$ | 0,0118 | $1,3 \cdot 10^9$ | β^- | $^{138}_{57}\text{La}$ | 0,089 | $7 \cdot 10^{10}$ | α |
| $^{48}_{20}\text{Ca}$ | 0,179 | $2 \cdot 10^{16}$ | β^- | $^{142}_{58}\text{Ce}$ | 11,7 | $5,1 \cdot 10^{15}$ | α |

| | | | | | | | |
|-----------------|-------|------------------------|-----------|-----------------|-------|---------------------|--------------------|
| $^{50}_{23}V$ | 0,24 | $>3 \cdot 10^{15}$ | э. з. | $^{144}_{60}Nd$ | 23,87 | $5 \cdot 10^{15}$ | β^- |
| $^{87}_{37}Rb$ | 27,85 | $6,16 \cdot 10^{10}$ | β^- | $^{150}_{60}Nd$ | 5,60 | $5 \cdot 10^{10}$ | β^- |
| $^{96}_{40}Zr$ | 2,80 | $6,2 \cdot 10^{16}$ | β^- | $^{147}_{62}Sm$ | 15,07 | $6,7 \cdot 10^{11}$ | α |
| $^{113}_{48}Cd$ | 12,30 | $\sim 2 \cdot 10^{17}$ | β^- | $^{176}_{71}Lu$ | 2,60 | $2,4 \cdot 10^{10}$ | β^- |
| $^{113}_{49}In$ | 4,23 | $>10^{15}$ | β^- | $^{180}_{73}Ta$ | ? | $1 \cdot 10^{12}$ | β^- или э.з. |
| $^{115}_{49}In$ | 95,77 | $6 \cdot 10^{14}$ | β^- | $^{180}_{74}W$ | 0,126 | $2,2 \cdot 10^{17}$ | α |
| $^{124}_{50}Sn$ | 6,11 | $1,5 \cdot 10^{17}$ | β^- | $^{187}_{75}Re$ | 62,93 | $4 \cdot 10^{12}$ | β^- |
| $^{123}_{51}Sb$ | 42,75 | $>10^{14}$ | э. з. | $^{190}_{78}Pt$ | 0,006 | $5 \cdot 10^{11}$ | ? |
| $^{123}_{52}Te$ | 0,88 | $>10^{13}$ | э. з. | $^{192}_{79}Pt$ | 0,78 | $\sim 10^{15}$ | ? |
| $^{130}_{52}Te$ | 34,11 | $1,4 \cdot 10^{21}$ | β^- | $^{209}_{83}Bi$ | 100 | $2,7 \cdot 10^{17}$ | α |

1.2.1. Характеристика естественных радиоактивных элементов и изотопов

Уран. Открыт Клапротом в 1789 г. Особое значение приобрел после открытия Ганом и Штрассманом деления его ядер (U^{235}) под действием нейтронов.

Природный уран состоит из 3-х изотопов: U-238, на его долю приходится 99,2739%, продукт его распада U-234 – 0,0057% и актиноуран U-235 – 0,7204%. Первый и последний являются родоначальниками радиоактивных семейств. Их периоды полураспада $T_{1/2}$ составляют: U-238 – $4,5 \cdot 10^9$ лет, U-235 – $7,1 \cdot 10^8$ лет.

Уран довольно широко распространен в природе (38 место по распространенности). Среднее содержание в земной коре $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ (масс). Основная масса урана находится в изверженных горных породах, почва содержит $1,2 \cdot 10^{-8}$ – $9,3 \cdot 10^{-6}\%$. Лишь ничтожная часть урана сосредоточена в рудах.

Уран в свежем срезе – блестящий металл, напоминающий по внешнему виду сталь. Менделеев поместил его в Периодической системе в 6 группу. В природе существует в 2-х степенях окисления +4 и +6. Уран – активный химический элемент, он реагирует практически со всеми химическими элементами кроме инертных газов. На воздухе покрывается окисной пленкой.

Глобальные техногенные потоки U^{238} в биосфере в 1982 г. составляли: при функционировании топливных циклов на ядерном и органическом топливе – $\sim 1,5 \cdot 10^{14}$ Бк, за счет использования фосфорных удобрений – $1 \cdot 10^{14}$ Бк. Запас U^{238} в пахотном слое сельскохозяйственных площадей – $1,4 \cdot 10^{17}$ Бк, в пресных материковых водах – $7 \cdot 10^{17}$ Бк.

Методы определения в биологических объектах: 1. Спектрофотометрический; 2. Нейтронно-активационный анализ по U^{239} после облучения надтепловыми нейтронами.

Торий открыт Берцелиусом в 1828 г. и назван именем скандинавского бога войны Тора. Радиоактивность Th была обнаружена в 1898 г. М. Кюри и независимо от нее Шмидтом. Торий сравнительно широко распространен в природе (содержится в земной коре 13 г/т) – $8 \cdot 10^{-4}\%$ (масс), в основном в виде долгоживущего изотопа ^{232}Th . В семействе ^{232}Th обнаружен ^{228}Th , в семействах U^{238} и U^{235} найдены изотопы ^{234}Th , ^{231}Th , ^{230}Th , ^{227}Th . Период полураспада ^{232}Th равен $1,4 \cdot 10^{10}$ лет.

Th – рассеянный элемент и известно сравнительно небольшое число его руд, главной из которых является монацитовый песок. В своих соединениях Th имеет максимальную степень окисления +4. Он химически активный металл.

Торий – металл серебристо-белого цвета, по механическим свойствам напоминает мягкую сталь, легко поддается механической обработке.

Определение – аналогично определению урана.

Только радионуклиды рядов $^{238}_{92}U$ и $^{232}_{90}Th$ реально вносят вклад в облучение человека. Они поступают к человеку с пищей и при вдыхании. Концентрация их активности в основных продуктах питания показана в табл.5.2. Выкуривание 10 сигарет в день удваивает поступление $^{210}_{84}Po$.

Т а б л и ц а 5.2. Концентрация радионуклидов рядов урана в основных продуктах питания и воздухе

| Продукты | Удельная активность нуклида, мБк/кг | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------|
| | $^{226}_{88}\text{Ra}$ | $^{210}_{82}\text{Pb}$ | $^{210}_{84}\text{Po}$ |
| Молочные | 5 | 40 | 60 |
| Мясные | 15 | 80 | 60 |
| Зерновые | 80 | 100 | 240 |
| Листовые овощи | 50 | 30 | 30 |
| Корнеплоды и фрукты | 30 | 25 | 30 |
| Рыбные | 100 | 200 | 5000 |
| Вода | 0,5 | 10 | 5 |
| Воздух, мкЗв/м ³ | 0,5 | 500 | 50 |

Среднегодовые поступления этих нуклидов в организм человека и создаваемые их облучением дозы представлены в таблице 5.3.

Т а б л и ц а 5.3. Среднегодовые поступления радионуклидов рядов урана в организм человека и создаваемые ими дозы облучения

| Нуклид | Среднегодовые дозы | | | |
|------------------------|--------------------|------------|-----------------|------------|
| | пищеварение | | дыхание | |
| | поступление, Бк | доза, мкЗв | поступление, Бк | доза, мкЗв |
| $^{226}_{88}\text{Ra}$ | 19 | 4,18 | 35 | 0,01 |
| $^{210}_{82}\text{Pb}$ | 32 | 27,5 | 3500 | 7,7 |
| $^{210}_{84}\text{Po}$ | 55 | 11,5 | 350 | 0,35 |

Поступление (Бк) — это активность, проходящая через организм. Часть ее выводится обратно с калом, мочой, выдыхаемым воздухом, не участвуя в формировании эффективной эквивалентной дозы.

Радий был открыт М.Кюри в 1898 г. Важнейшим представителем радиоактивного ряда U²³⁸ является изотоп ^{226}Ra T_{1/2}=1620 лет. Он содержится во всех рудах. Известно 14 изотопов с массовым числом 213, 218-230. Определение – радиохимический, спектрометрический анализ (по гамма-излучению).

Калий. Состоит из трех изотопов K³⁹, K⁴⁰, K⁴¹. K-40– радиоактивный изотоп с T_{1/2}=1,3·10⁹ лет, β,γ – излучатель. Содержание в природе K – 0,0118%. Методы выделения из природы K-40 не разработаны. Определение K-40 – спектрометрически. K-40 вносит в настоящее время наибольший вклад в радиоактивность земной коры и вод океана. Содержание калия в организме человека составляет 0,18 %. Годовая эффективная эквивалентная доза от $^{40}_{19}\text{K}$ в организме равна 165 мкЗв. Основная часть дозы формируется β-излучением.

Все радионуклиды с T_{1/2}<10⁸ лет существовавшие ранее в земном веществе к настоящему времени распались. Количество оставшихся радионуклидов значительно уменьшилось со времени образования земного вещества; ^{40}K – примерно в 12 раз, ^{235}U – в 30 раз.

Хозяйственная деятельность человека: добыча урановых и ториевых руд, различная их переработка, применение минеральных удобрений (особенно фосфорных), использование угля, а также отходов промышленных предприятий приводят к перераспределению естественных радионуклидов в биосфере.

Радон. Радон $^{222}_{86}\text{Ra}$ является α-излучателем (E_α = 5,49 МэВ) с периодом полураспада T_{1/2} = 3,824 сут. Представляет собой инертный газ. Облучение радоном играет основную роль в облучении человека естественными радионуклидами.

Радон в дозе 49 Бк/(м³ · ч) поступает из строительных элементов (21 %), земли под зданием (56 %), наружного воздуха (20 %), воды (2 %), при сжигании газа (1 %). Перенос радона в пористом материале происходит вследствие наличия градиента концентрации и

давления (обдув здания ветром, отопление). Концентрация радона в помещениях равна 40 Бк/м³, вне их – 10 Бк/м³. Среднегодовая эффективная доза от вдыхания радона и его продуктов составляет 870 мкЗв. Доза от вдыхания торона $^{220}_{86}\text{Ra}$ равна примерно 70 мкЗв. Например, доза, получаемая населением Украины за всю жизнь в результате облучения естественным радоном, в 75 раз превышает общее облучение от всех техногенных источников, включая аварию на Чернобыльской АЭС (4,5 мЗв).

1.2.2. Космогенные радионуклиды. Понятие об ядерных реакциях

Земля постоянно подвергается действию космического излучения. Различают первичное и вторичное космическое излучение. В состав первичного космического излучения входит около 90% протонов высоких энергий, порядка 9% ядер гелия (альфа-частиц), и около 1% составляют более тяжелые ядра, нейтрино, фотоны и т. д. Энергетический спектр первичного космического излучения имеет огромный диапазон вариаций – от 1 до 10¹⁴ МэВ. Известны случаи регистрации частиц с энергиями 10¹⁹–10²⁰ МэВ. Максимальная интенсивность излучения приходится на область энергии около 300 МэВ. Частицы с энергиями, не превышающими 400 МэВ, генерируются на Солнце в период вспышек. Их поток носит название *солнечного первичного космического излучения*. Более высокоэнергетическая составляющая называется *галактическим первичным космическим излучением*. Считают, что оно образуется в основном при вспышках сверхновых звезд. Частицы с энергиями больше 10¹² МэВ возникают скорее всего за пределами нашей Галактики. Возраст первичного космического излучения, т.е. время, прошедшее от возникновения частиц до поступления их в земную атмосферу, был рассчитан по находящимся в его составе радионуклидам – ¹⁰Be и ³⁶Cl – и имел величину от 2,5·10⁶ до 33·10⁶ лет (Лаврухина, 1972). Интенсивность потока галактического излучения составляет 2–4 частицы/(см²·с). Исследования радионуклидов в метеоритах показали, что плотность потока галактического излучения с точностью до двух раз оставалась постоянной в течение последнего миллиарда лет. Однако в пределах этого интервала имеются циклические вариации.

Солнечное космическое излучение с энергией $E_c \leq 400 \text{ МэВ}$ (1–40 МэВ в период вспышек) имеет весьма большую интенсивность потока (10⁶–10⁸ частиц/(см²·с). Иногда при вспышках испускаются частицы в несколько гигаэлектрон-вольт. Соотношение галактической и солнечной компонент космического излучения зависит от 11-летнего солнечного цикла. Плотность потока галактического излучения достигает минимума в период вспышек, когда солнечная компонента максимальна.

Плотность потока первичного космического излучения связана с геомагнитным полем. Поэтому она выше на полюсах, чем на экваторе.

Частицы и фотоны, возникающие при взаимодействии первичного космического излучения с атомами атмосферных газов, носят название вторичного космического излучения. Частицы высоких энергий первичного космического излучения вызывают ядерные реакции расщепления с образованием нейтронов, протонов, пионов и каонов. Многие из вторичных частиц обладают достаточной энергией, чтобы вызвать новые ядерные реакции и создать новые вторичные частицы. Такие реакции носят каскадный характер и называются *ливнями*. Пионы распадаются с образованием мюонов и фотонов, которые, в свою очередь, вызывают новые ливни. Исходные ядерные реакции с частицами высоких энергий называются *реакциями активации*. При этом образуется большое количество радионуклидов. Энергия вторичных космических частиц в значительной степени расходуется на ионизацию. Средняя скорость образования в воздухе ионов равна 2,1 иона/(с · см³). Максимум ионизации достигается в период минимума 11-летнего солнечного цикла. Плотность распределения ионов связана с геомагнитным полем и зависит от широты, увеличиваясь от экватора к полюсам. Аналогичное распределение имеет и плотность нейтронного потока. В результате неоднородности интенсивности потока вторичных нейтронов и протонов в атмосфере приводит к вариациям скорости образования космогенных радионуклидов в зависимости от геомагнитной широты и высоты.

Интегральный поток нейтронов увеличивается с высотой, а затем падает из-за уменьшения плотности атмосферы и убегания нейтронов из верхних ее слоев. Скорость образования нейтронов, усредненная по всему солнечному циклу, равна 4 нейтрона/(см² · с⁻¹).

Протоны взаимодействуют с ядрами атомов элементов, входящих в состав атмосферы, вызывая многочисленные ядерные реакции, сопровождающиеся испусканием других элементарных частиц, в частности нейтронов. В результате у поверхности Земли на уровне моря около 80% общего количества частиц приходится на долю мюонов. Нейтроны также составляют значительную долю потока частиц у поверхности Земли.

Радионуклиды, образующиеся в результате ядерных реакций, индуцируемых космическими лучами, называются *космогенными*. Бомбардирующими частицами служат частицы первичного и вторичного космического излучения, мишенями – ядра атомов, входящих в состав атмосферного воздуха, прежде всего азот, кислород и аргон.

Помимо реакций активации наиболее распространены ядерные реакции на протонах и нейтронах. При этом образуются изотопы различных химических элементов. Основные характеристики наиболее распространенных космогенных радионуклидов даны в табл. 5.4.

Примерно 70% космогенных радионуклидов образуется в верхних слоях атмосферы и лишь около 30% — в тропосфере. Последующее поведение космогенных радионуклидов обусловлено процессами обмена между стратосферой и тропосферой, перемещением воздушных масс в тропосфере, а также обменом между атмосферой и другими геосферами. Космогенные радионуклиды, за исключением благородных газов, после своего образования быстро окисляются. Радиоуглерод и тритий сохраняются в виде свободных оксидов ¹H³HO и ¹⁴CO₂. Остальные оксиды сорбируются на аэрозолях и удаляются из атмосферы при конденсации влаги и последующем вымывании из атмосферы осадками либо за счет гравитационного «сухого» осаждения. Тритий поступает из атмосферы с осадками. Космогенные ¹⁴CO₂, изотопы Ar, Kr и Xe покидают атмосферу значительно медленнее, путем молекулярного обмена на границе атмосферы и гидросферы. Представление о скорости образования космогенных радионуклидов и распределении между основными обменными резервуарами Земли могут дать лишь цифры, полученные до начала ядерных испытаний в атмосфере (табл. 5.4). Ядерные взрывы резко повысили концентрацию радионуклидов в атмосфере.

Для включившихся в биологический цикл космогенных радионуклидов характерны определенные равновесные концентрации в живых организмах.

Углерод-14. Радиоактивный изотоп углерода ¹⁴C образуется в основном в верхних слоях земной атмосферы под действием быстрых нейтронов на природный азот по реакции ¹⁴N(n,p)¹⁴C. Ядра ¹⁴C распадаются с испусканием β-частиц с максимальной энергией 156 кэВ. Период полураспада углерода-14 равен 5730 ± 30 лет.

В атмосфере образуется 3,4 · 10²⁶ атомов ¹⁴C в год. Между его образованием и распадом всегда существовало равновесие, благодаря которому постоянно поддерживалась удельная активность углерода, свойственная живой материи.

Т а б л и ц а 5.4. Основные характеристики космогенных радионуклидов Земли

| Радионуклид | Основные реакции образования | T _{1/2} | Тип распада; E _{излуч.} , МэВ | Продукт распада | Скорость образования, атомов (см ² · с) | Равновесное количество на Земле, г |
|------------------|---|---------------------------|--|------------------|--|------------------------------------|
| ³ H | ¹⁴ N (n, t) ¹² C ¹⁶ O (p, t) ¹⁴ C | 12,26 года | β- 0,018 | ³ He | 0,25 | 3500 |
| ⁷ Be | ¹⁴ N (n, 3p) ⁷ Be ¹⁴ N (p, 4p4n) ⁷ Be ¹⁶ O (p, 5p5n) ⁷ Be | 53 дн. | β - 0,48 | ⁷ Li | 8,1 · 10 ⁻² | 3,2 |
| ¹⁰ Be | ¹⁴ N (p, 4pn) ¹⁰ Be ¹⁶ O (p, 5p2n) ¹⁰ Be | 1,5 · 10 ⁶ лет | β - 0,55 | ¹⁰ B | 4,5 · 10 ⁻² | 4,8 · 10 ⁸ |
| ¹⁴ C | ¹⁴ N(n,p) ¹⁴ C ¹⁶ O (p, 3p) ¹⁴ C | 5730 лет | β - 0,156 | ¹⁴ N | 2,5 | 7,5 · 10 ⁷ |
| ²² Na | ⁴⁰ Ar (расщепл.) | 2,6 года | β ⁺ 0,54 | ²² Ne | 8,6 · 10 ⁻⁵ | 1,9 |

| | | | | | | |
|------------------|---|----------------------|-----------------|------------------|-----------------------------------|------------------|
| | ^{22}Na | | К-захват | | | |
| ^{26}Al | $^{26}\text{Mg} (p, n) ^{26}\text{Al}$ | $7,4 \cdot 10^5$ лет | $\beta^+ 1,17$ | ^{26}Mg | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | $1,1 \cdot 10^6$ |
| | $^{28}\text{Si} (p, 2pn) ^{26}\text{Al}$ | | К-захват | | | |
| ^{32}Si | ^{40}Ar (расщепл.) ^{32}Si | 500 лет | $\beta^- 0,1$ | ^{32}P | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | 1400 |
| ^{35}S | ^{40}Ar (расщепл.) ^{35}S | 87,1 дн. | $\beta^- 0,167$ | ^{35}Cl | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | 4,5 |
| ^{36}Cl | $^{40}\text{Ar} (p, 2p3n)$ ^{36}Cl | $3,1 \cdot 10^5$ лет | $\beta^- 0,714$ | ^{36}Ar | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^6$ |
| ^{39}Ar | $^{40}\text{Ar} (n, 2l) ^{39}\text{Ar}$ | | | | | - |
| | $^{39}\text{K} (n, p) ^{39}\text{Ar}$ | 270 лет | $\beta^- 0,565$ | ^{39}K | $5,6 \cdot 10^{-3}$ | - |
| | $^{38}\text{Ar} (n, \gamma) ^{39}\text{Ar}$ | | | | | - |
| ^{53}Mn | $^{53}\text{Fe} (p, 2p) ^{53}\text{Mn}$ | $2 \cdot 10^6$ лет | К-захват | ^{53}Cr | $< 10^{-7}$ | - |
| | $^{56}\text{Fe} (p, \alpha) ^{53}\text{Mn}$ | | | | | |
| ^{59}Ni | $^{59}\text{Co} (p, n) ^{59}\text{Ni}$ | | | | | - |
| | $^{60}\text{Ni} (p, pn) ^{59}\text{Ni}$ | $8 \cdot 10^4$ лет | К-захват | ^{59}Co | $< 10^{-7}$ | - |
| ^{81}Kr | $^{82}\text{Kr} (p, 2n) ^{81}\text{Kr}$ | | | | | - |
| | $^{80}\text{Kr}(n, \gamma) ^{81}\text{Kr}$ | $8,1 \cdot 10^5$ лет | К-захват | ^{81}Br | $1,5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-5}$ | - |

В смеси природных изотопов углерода на долю ^{14}C приходится $1,8 \cdot 10^{-10}$ %, что соответствует 0,23 Бк/г. В живых организмах происходят процессы обмена веществ, благодаря которым поддерживается равновесная концентрация ^{14}C .

После смерти организма обмен с окружающей средой прекращается, и запасы ^{14}C больше не пополняются. Археологи, находя останки древних растений, животных или человека, могут по соотношению ^{14}C и общего содержания углерода в найденных пробах установить возраст этих останков.

Очевидно, при отборе проб для углеродного датирования важно в любом случае обеспечить изоляцию отбираемых проб от контакта с современным углеродом (всегда присутствующим в воздухе газообразным диоксидом углерода), так как незначительная примесь современного углерода в исследуемой пробе может существенно исказить результаты датирования. До 1850 г. радиоактивность сохранялась на уровне 13,5 распадов в минуту на 1 г углерода с некоторыми отклонениями от этой величины. Однако, по крайней мере дважды, после 1850 г. существовавшее равновесие подвергалось нарушениям.

Первый раз это произошло в связи с интенсификацией использования ископаемых горючих материалов в качестве источников энергии (каменный уголь, нефть, природный газ), что привело к выбросу в атмосферу все больших количеств диоксида углерода, не содержащего радиоактивный углерод в силу древнего происхождения этих горючих материалов (соединения с «мертвым углеродом»). Эти выбросы снизили содержание углерода-14 в диоксиде углерода атмосферы (эффект Зюсса). Величины отклонений могут меняться в зависимости от места и интенсивности выбросов и процессов обмена в атмосфере.

Второе нарушение природного баланса связано с разработкой и испытаниями ядерного оружия. Во время ядерного взрыва испускаемые нейтроны реагируют с ядрами атомов атмосферного азота, образуя радиоактивный углерод таким же образом, как и в природных реакциях. При взрыве ядерного боеприпаса мощностью 1 Мт образуется $3,2 \cdot 10^{26}$ атомов ^{14}C . Испытания ядерного оружия вызвали, следовательно, увеличение содержания углерода-14 в атмосфере, и это дополнительное количество было названо «избыточным ^{14}C ». С началом испытаний термоядерного оружия и с включением углерода-14 в биологический цикл удельная активность ^{14}C в живых организмах повсеместно стала заметно повышаться. На рис.1 представлено изменение удельной активности углерода-14 во французских винах во второй половине XX века. Максимум удельной активности ^{14}C соответствует максимуму интенсивности испытаний ядерного оружия в атмосфере в начале 1960-х гг.

После подписания ведущими ядерными державами Договора о запрещении испытаний ядерного оружия в трех средах удельная активность ^{14}C в окружающей среде стала экспоненциально снижаться. Как видно из рис. 1, Чернобыльская авария существенно не повлияла на скорость изменения удельной активности ^{14}C в странах Западной Европы. Однако значительные локальные изменения концентрации ^{14}C после этой аварии наблюдались на Украине.

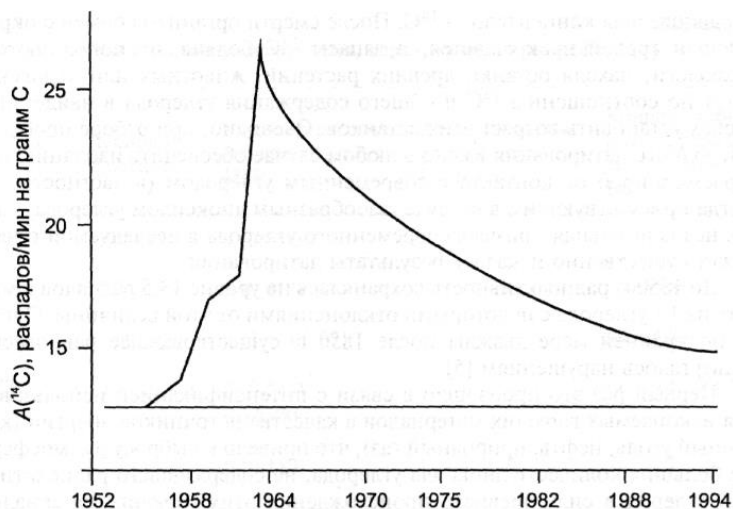


Рис. 1. Изменение удельной активности ^{14}C во французских винах во второй половине XX века. Горизонтальная линия – природный уровень удельной активности ^{14}C

Бериллий -7 и бериллий -10. ^7Be образуется в атмосфере под действием быстрых протонов по реакции $^{14}\text{N}(p,2\alpha)^7\text{Be}$. Скорость его образования в воздушном столбе с площадью основания 1 см^2 составляет ~ 3000 атомов/сут. Его концентрация в приземном слое воздуха составляет в среднем 12 атомов/л воздуха. Он входит в состав соединений BeO и $\text{Be}(\text{OH})_2$. Эти молекулы диффундируют в атмосфере до тех пор, пока не сорбируются аэрозольными частицами или захватываются дождевыми каплями.

Средняя удельная активность ^7Be в дождевой воде равна 0,7 Бк/л. Удельная активность снега составляет примерно 0,2 Бк/л талой воды.

Бериллий-10 образуется в основном в стратосфере по реакции скалывания из ядер кислорода. Скорость образования ядер ^{10}Be в стратосфере $0,08\text{ ат}/(\text{см}^2\cdot\text{с})$. Бериллий-10 относится к долгоживущим радионуклидам, его период полураспада равен $1,6\cdot 10^6$ лет, он испускает β -излучение с максимальной энергией 550 кэВ.

Среднее время пребывания ^{10}Be в атмосфере составляет примерно 1 год. На поверхность Земли он поступает с осадками. Выпадение ^{10}Be неравномерно по широте, наибольшее количество выпадает в средних широтах. В северном полушарии наибольшие концентрации бериллия-10 в дождевой воде приходятся на период с середины мая до середины августа, а минимальные – с октября до середины января.

Удельная активность ^{10}Be в почвах очень низка, что затрудняет его определение. В океане разбавление ядрами ^9Be происходит в меньшей степени и удельная активность ^{10}Be в донных осадках океана выше, чем в почвах. Для определения возраста по ^{10}Be измеряют атомное отношение $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$. В океан ^{10}Be поступает в основном из атмосферы, а ^9Be приносится реками и с эоловой взвесью (пылью). ^{10}Be может поступать и с суши в растворенной и взвешенной формах. В океане основная часть ^{10}Be накапливается в прибрежных регионах, и только сравнительно небольшая доля поступает в открытый океан.