

## 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИОНУКЛИДОВ

Подавляющее большинство радионуклидов, с которыми можно встретиться в природных условиях, находятся в ультрамалых количествах. Кроме  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$ , ни один из них не достигает рудных концентраций. В природных водах радионуклиды, за исключением  $^{238}\text{U}$ , образуют ультраразбавленные системы. Поведение радионуклидов при низких ( $10^{-7}$  моль/л) концентрациях и при макроконцентрациях существенно различается. Определяющими могут быть не только (не столько) химические свойства элемента, но и физико-химическое состояние радионуклидов (дисперсность, состав частиц, их заряд, химические связи в веществе, степень окисления), а также особенности среды. Энергетика процессов ядерных превращений также накладывает свой отпечаток на геохимические особенности радионуклидов.

### 2.1. Поведение изотопных частиц

**Изотопные частицы это атомы, ионы и молекулы, отличающиеся по изотопному составу.**

Под **общехимическим** поведением изотопных частиц понимают характер и условия протекания реакций, в которых участвуют такие частицы, а также качественный и количественный состав соединений, образующихся при определенных условиях. Известно, что свойства элемента в целом прежде всего определяются структурой внешних и внутренних электронных оболочек. Резкое различие свойств элементов одного и того же периода обусловлено неодинаковым числом электронов во внешних оболочках атомов. Близкие, хотя и различающиеся свойства элементов одной и той же подгруппы данной группы периодической системы определяются одинаковым числом электронов на внешней электронной оболочке и неодинаковой структурой внутренних электронных оболочек. **Изотопы одного и того же элемента характеризуются полной идентичностью строения как внешних, так и внутренних электронных оболочек. Помимо структуры электронных оболочек, свойство элемента определяется также энергетическим состоянием электронов его атома. Причиной различного энергетического состояния электронов изотопных атомов, у которых заряд ядра одинаков, может быть лишь различна масса ядер.**

Расчет энергии электронов  $E$  для случая неподвижного ядра водородоподобного атома можно сделать с помощью уравнения Шредингера. Расчеты свидетельствуют, что отношение энергий электронов для изотопов водорода с атомными массами 1 и 3 составляет 0,99963, а для изотопов техния (98 и 99) оно равно 0,999999.

**Следовательно строение электронных оболочек изотопных атомов и энергетическое состояние электронов на этих оболочках практически одинаковы. Это определяет идентичность общехимических свойств изотопов всех без исключения элементов периодической системы.**

**Термодинамическое** поведение изотопных частиц можно охарактеризовать константами равновесия однопипных реакций, происходящих с их участием. Константы равновесия можно определить как экспериментально, так и расчетным путем. Расчет  $K_p$  основан на использовании фундаментальных соотношений химической и статистической термодинамики. Если отношение констант равновесия двух однопипных реакций, происходящих с участием двух изотопных частиц равно 1, то это свидетельствует об идентичности термодинамического поведения изотопных частиц.

Рассчитанные значения констант равновесия свидетельствуют, что отношение значений  $K_p$  существенно отличаются от 1 лишь для изотопов водорода. Для углерода и более тяжелых элементов значения отношений практически равны 1.

**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 постоянном давлении и температуре.  $K_1$  и  $K_2$  - константы скоростей этих реакций. Отношение  $K_1/K_2$  характеризует степень близости или различия кинетического поведения изотопных частиц. Рассчитанные отношения констант скоростей при  $298^\circ\text{K}$  однотипных реакций частиц, включающих различные изотопы, свидетельствуют (табл.5.16), что отношение  $K_1/K_2$  отличается от 1 лишь для реакций с участием атомов наиболее легких элементов:

Т а б л и ц а 5.16. **Отношения констант скоростей**

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

### **Выводы:**

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.

## **2.2. Изотопный обмен**

### **2.2.1. Основные определения. Виды изотопного обмена**

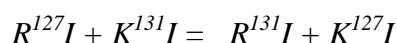
**Изотопным обменом** называется перераспределение атомов изотопов данного элемента внутри молекулы, между различными молекулами или фазами, которое не ведет к другим изменениям качественного и количественного молекулярного состава системы.

На возможность протекания подобных реакций еще в 1886 г. указал Д.И.Менделеев: "В состоянии химической неизменности уже существует обмен между однородными атомами разнородных частиц... Если даны две частицы  $AB$  и  $AB_1$ , то  $A$  из первой может переходить во вторую частицу и обратно". Наблюдение за процессом изотопного обмена стало возможным лишь с открытием радиоактивных изотопов.

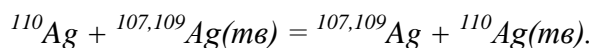
**Различают гомогенный и гетерогенный обмен.** Первый протекает в одной фазе, второй связан с наличием нескольких фаз. *Гомогенный обмен* представляет собой химическую реакцию. По механизму он делится на обмен, протекающий посредством диссоциации, ассоциации, других физико-химических процессов и электронных переходов.

*Гетерогенный обмен* связан с движением вещества внутри фаз и через границы раздела фаз. Он может быть чисто физическим процессом обмена изотопными атомами или молекулами между фазами или протекать по механизму, аналогичному механизму гомогенного обмена. Гетерогенный обмен целесообразно разделить на два вида: обмен, протекающий при непосредственном контакте обменивающихся фаз, и обмен, протекающий при отсутствии непосредственного контакта обменивающихся фаз через промежуточное пространство - третью фазу.

Примером реакции гомогенного изотопного обмена может служить обмен атомами йода между йодистым алкилом и йодистым калием в спиртовом растворе:



Примером гетерогенного обмена является обмен серебром между металлическим серебром и его ионами в растворе:



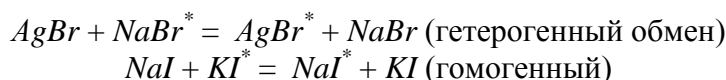
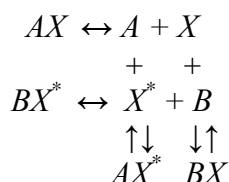
Изотопный обмен может быть простым и сложным. При простом обмене все атомы данного элемента вступают в обмен с одинаковой скоростью. В сложном обмене участвуют атомы данного элемента, находящиеся в различном энергетическом состоянии или положении в молекуле, в результате чего скорость обмена не одинакова для таких атомов.

### 2.2.2. Механизмы изотопного обмена

Известны следующие механизмы изотопного обмена:

#### 1. Изотопный обмен посредством диссоциации.

Если два соединения или соединение в двух фазах подвергаются электролитической или термической диссоциации, в результате которой образуются одинаковые частицы (ионы, молекулы, атомы), содержащие разные изотопы данного элемента, то между такими соединениями или фазами протекает изотопный обмен. Схема обмена посредством диссоциации в общем виде выглядит следующим образом:



#### 2. Изотопный обмен посредством ассоциации

Если два соединения данного элемента образуют ассоциат (комплексное соединение, димерную молекулу и т.п.), то при обратимости реакции между такими соединениями протекает реакция изотопного обмена:



Примером реакций такого типа может служить обмен атомами брома между бромистым алюминием и бромистым алкилом:



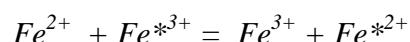
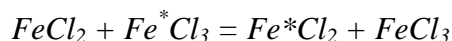
#### 3. Изотопный обмен посредством других обратимых химических процессов

К обмену через обратимые процессы можно отнести любой межфазовый обмен, например обмен изотопами ртути между ее парами и жидкостью и т.д.

#### 4. Изотопный обмен посредством электронного обмена

Перемещение электронов от изотопных атомов, находящихся в соединениях данного элемента разной степени окисления, приводит к перераспределению изотопов без фактического перемещения атомов из одного соединения в другое.

Например:



Причиной протекания самопроизвольных процессов идеального изотопного обмена является увеличение энтропии системы.

С физической точки зрения увеличение энтропии при изотопном обмене соответствует переходу системы из более упорядоченного состояния (каждый изотоп находится в составе определенной химической формы) к менее упорядоченному (каждый изотоп распределен между обеими обменивающимися формами, что соответствует смешению изотопов).

#### 2.2.3. Причины протекания реакций изотопного обмена

Предположим, что самопроизвольный процесс изотопного обмена



протекает в идеальной закрытой системе при постоянных температуре и давлении. Известно, что изобарно-изотермических условиях могут протекать лишь процессы, приводящие к уменьшению изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса).

Обозначим через  $G_1, G_2 \dots G_k$  значения свободных энергий системы в разные моменты времени  $t_1, t_2, \dots, t_k$  протекания процесса обмена ( $t_k$  - время достижения равновесия системы).

Очевидно,  $G_1 > G_2 > \dots > G_k$ .

Поскольку  $G = H - TS$ , то  $(H_1 - TS_1) > (H_2 - TS_2) > \dots > (H_k - TS_k)$  (2.2)

Изменение энтальпии системы в результате реакции (2.1) может происходить за счет энергетических изменений вследствие разрушения начальных и образования конечных связей:

а)  $AX = A + X - H_1$

б)  $BX^* = B + X^* - H_2$

в)  $A + X^* = AX^* + H_1$

г)  $B + X = BX + H_2$

Энтальпии реакций (а), (б) и (в), (г) равны и противоположны по знаку, поскольку энергии связей изотопных атомов совпадают. Тогда для реакции (2.1)

$$\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}} = (H_1 + H_2) - (H_1 + H_2) = 0$$

Таким образом, для реакции идеального изотопного обмена изменение энтальпии системы равно 0, и неравенство (2.2) может быть записано следующим образом:  $TS_1 < TS_2 < \dots < TS_k$  или  $S_1 < S_2 < \dots < S_k$ .

Это означает, что причиной протекания самопроизвольных процессов идеального изотопного обмена является увеличение энтропии системы. При этом уменьшение свободной энергии при переходе от начального к конечному состоянию  $G = G_k - G_1 = -TS_k + TS_1 = -T \Delta S$

С физической точки зрения увеличение энтропии при изотопном обмене соответствует переходу системы из более упорядоченного состояния (каждый изотоп находится в составе определенной химической формы) к менее упорядоченному (каждый изотоп распределен между обеими обменивающимися формами, что соответствует смешению изотопов).

### 2.3. Распределение радионуклидов между двумя фазами

Ионы радионуклидов находятся в растворах в ультрамалых концентрациях. Поэтому с веществами, способными давать с данным радионуклидом малорастворимые соединения, произведения растворимости никогда не будут достигнуты и самостоятельная твердая фаза не сможет возникнуть. Однако если в растворе присутствуют ионы макроэлемента, сходного с радионуклидом по химическим свойствам, в концентрации, достаточной для осаждения, будет происходить процесс совместного осаждения макро- и микрокомпонента, или процесс *соосаждения*. Соосаждение с образованием кристаллических осадков, где микрокомпонент распределяется по всему объему кристаллов, называется *сокристаллизацией*. Процесс осаждения микрокомпонента на поверхности твердой фазы макрокомпонента (включая внутреннюю поверхность) называется *адсорбцией*.

Макроэлемент при соосаждении называется *носителем*. Если носителем является нерадиоактивный изотоп того же элемента, что и радионуклид, такой макрокомпонент называют *изотопным носителем*. Например, макроконцентрации  $^{86}\text{Sr}$  или природной смеси изотопов стронция будут изотопным носителем для радионуклида  $^{90}\text{Sr}$ . В том случае, когда происходит соосаждение радионуклида с другим элементом, близким ему по химическим свойствам, элемент называется *неизотопным носителем*. Примером может служить соосаждение  $^{90}\text{Sr}$  с Ca или  $^{226}\text{Ra}$  с Ba. Сокристаллизация описывается законом Гана: «Микроколичества радиоактивного элемента кристаллизуются с макроэлементом, если оба образуют изоморфные или изодиморфные кристаллы с одинаковым противоионом». Уравнение, выражающее сокристаллизацию при термодинамическом равновесии, имеет вид

$$\frac{x}{y} = D \cdot \frac{x_0 - x}{y_0 - y},$$

где  $x$  и  $y$  – количества микро- и макрокомпонентов в твердой фазе;  $x_0$  и  $y_0$  – начальные количества микро- и макрокомпонентов в растворе;  $D$  – коэффициент кристаллизации. Если  $D > 1$ , то радионуклид накапливается в кристаллах; если  $D < 1$ , то радионуклид находится преимущественно в растворе; при  $D=1$  отношения микро- и макрокомпонентов в осадке и растворе равны.

Для термодинамически неустойчивых систем справедливо логарифмическое уравнение

$$\ln \frac{x_0 - x}{x_0} = \lambda \ln \frac{y_0 - y}{y_0},$$

где  $x$  – коэффициент кристаллизации. При логарифмическом распределении твердая фаза не гомогенна. Концентрация микрокомпонента плавно растет от центра к периферии при  $x < 1$  и падает, если  $x > 1$ . В случае установления равновесия коэффициент кристаллизации  $X$  достигает своего максимального значения, равного  $D$ .

### 2.4. Адсорбция радионуклидов

Как указывалось выше, адсорбционное соосаждение заключается в переносе вещества из раствора на поверхность твердой фазы, носящей название *адсорбента*. Адсорбция может происходить на твердой фазе с сильно развитой поверхностью: на мелкокристаллических осадках, коллоидах и т. д. Адсорбция играет огромную роль в гипергенной и техногенной геохимии радионуклидов.

В случае адсорбции на полярных кристаллах адсорбционные явления классифицируют по местонахождению сорбированных ионов. Если последние находятся в поверхностном слое кристаллической решетки — во внутренней обкладке двойного электрического слоя, то такая адсорбция называется *первичной*. Если адсорбционный ион входит в состав внешней обкладки двойного слоя — находится в растворе у границы раздела фаз, такая адсорбция называется *вторичной*. Первичную адсорбцию подразделяют на потенциалообразующую и обменную. Потенциалообразующая адсорбция имеет место для весовых концентраций ионов. Первичная обменная адсорбция происходит благодаря кинетическому обмену между ионами поверхности кристалла и раствора.

Вторичная адсорбция также делится на два вида: обменную и ван-дер-ваальсову. Для микроконцентраций радионуклидов имеют значение лишь первичная и вторичная обменные адсорбции.

Адсорбция на ионных кристаллах происходит в соответствии с законом Гана: «Радионуклид адсорбируется на полярном кристалле в том случае, если поверхность кристалла имеет заряд, противоположный заряду иона радионуклида. При этом адсорбция тем сильнее, чем менее растворимо и диссоциировано соединение радионуклида с противоположно заряженным ионом решетки».

Из определения ясно, что первичная адсорбция ионов возможна, если они способны входить в данную кристаллическую решетку (образовывать твердые растворы с осадком, давать смешанные кристаллы и т. д.). Таким образом, первичная адсорбция может быть выражена как распределение вещества между раствором и поверхностью осадка:

$$\frac{x_0 - x}{x_0} = D_a \frac{mS}{\sigma CV},$$

где  $x$  — количество грамм-ионов микрокомпонента на поверхности осадка;  $x_0$  — его количество в системе;  $x_0 - x$  — количество грамм-ионов микрокомпонента в растворе;  $D$  — коэффициент распределения;  $m$  — масса осадка;  $S$  — удельная поверхность осадка;  $\sigma$  — поверхность, занимаемая 1 г-ионом стабильного элемента;  $V$  — объем раствора;  $C$  — молярная концентрация макрокомпонента (обмениваемого иона) в растворе.

Если первичная обменная адсорбция происходит лишь на поверхности решетки, то при гомогенном распределении микрокомпонента кинетика адсорбции должна отвечать закону мономолекулярной реакции:

$$C - C_\infty = A + K_e^{-\lambda t},$$

где  $C$  и  $C_x$  — концентрации микрокомпонента в растворе в момент времени  $t$  и при достижении равновесия соответственно;  $A$ ,  $K$  и  $\lambda$ . — константы.

Чаще обменная адсорбция является более сложным процессом. Обменная адсорбция протекает быстро на поверхности твердой фазы. За ней следует вторая стадия — медленный переход сорбированного микрокомпонента внутрь твердой фазы — внутренняя адсорбция. В этом случае кинетика адсорбции выражается равенством

$$C - C_\infty = K_1^{-\lambda_1 t} + K_2^{-\lambda_2 t}.$$

Вторичная обменная адсорбция, которая происходит во внешней части двойного электрического слоя, экспоненциально зависит от заряда иона. Действительно, эксперименты показали, что при прочих равных условиях адсорбция на отрицательно заряженных кристаллах AgI зависит от заряда иона:  $Ra^{2+} : Ac^{3+} : Th^{4+} = 7,0 : 75,2 : 100$ . Адсорбция происходила во внешнем слое, так как катионы не изоморфны с AgI.

## 2.5. Состояния радионуклидов в растворах при ультрамалых концентрациях

Состоянием радионуклида в любой системе называется вся совокупность форм нахождения, образуемая радионуклидом. В ультраразбавленных растворах радионуклиды могут находиться в ионном состоянии, образовывать истинные коллоиды или псевдоколлоиды. В сильноокислой среде большинство радионуклидов образует истинные растворы. Уменьшение кислотности раствора приводит к образованию коллоидных частиц, причем каждому элементу соответствует определенное значение pH начала гидролиза. Для элементов III группы коллоиды начинают появляться при pH 7, для IV и VI групп — при pH 3,5–5, для V группы — при pH 1–2. Изотопы щелочных и щелочноземельных элементов образуют только истинные растворы.

При переходе металла в коллоидное состояние в связи с образованием малорастворимых гидроксидов будет наблюдаться следующая зависимость между pH перехода и концентрацией радиоактивных ионов в растворе  $[Me^{n+}]$ :

$$pH = (1/n) \lg L_p [Me(OH)_n] - \lg K_{H_2O} - (1/n) \lg [Me^{n+}],$$

где  $n$  — число гидроксильных групп;  $L_p [Me(OH)_n]$  — произведение растворимости гидроксида металла;  $K_{H_2O}$  — ионное произведение воды. Изменение  $Me^{n+}$  на  $n$  порядков влечет за собой изменение pH перехода в коллоидное состояние на  $n$  единиц.

Присутствие в растворе ионов (например,  $OH^-$ ), образующих с радионуклидом малорастворимые соединения, способствует образованию истинных коллоидов. Напротив, если в растворе находятся вещества, способные к образованию растворимых комплексных соединений с радионуклидом, это будет препятствовать образованию радиоколлоидов. При этом могут разрушаться имеющиеся коллоидные частицы за счет снижения концентрации свободных ионов в растворе, нарушения равновесия между частицей и растворенными ионами и десорбции ионов с коллоидной частицы. Например, в растворе  $^{210}Po$  при добавлении ионов хлора будут возникать комплексные ионы  $PoCl_6^{2-}$  и коллоиды не образуются. Присутствие электролитов в растворе может привести также к перезарядке коллоидных частиц и изменению соотношения форм радионуклида. Ионы радионуклидов, адсорбированные на коллоидных частицах других веществ, образуют так называемые псевдоколлоиды.