

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
Химический факультет
Кафедра радиохимии

Профессор
И.Н.Бекман

РАДИЙ

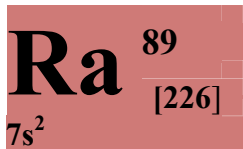
Учебное пособие

Москва
- 2010 –

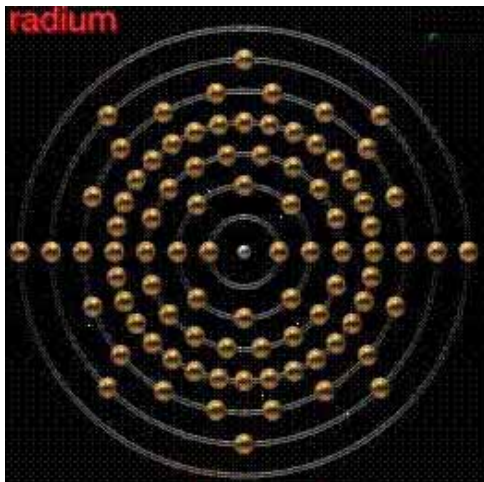
Содержание

1. ИСТОРИЯ РАДИЯ	2
1.1 Открытие радия	2
1.2 История развития производства радия	14
1.3 Радий в России	17
1.3.1 Начало научных исследований	17
1.3.2 Первые уран-радиевые рудники в России	21
1.3.3 Первые радиевые заводы	22
2. РАДИЙ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ	32
2.1 Геохимия радия	32
2.2 Радий в горных породах	33
2.3 Радий в морской воде и глубоководных осадках	35
2.4 Радий в приповерхностных водах суши	36
2.5 Радий на нефтяных промыслах	40
2.6 Радий в пресноводной растительности	40
2.7 Радий в почвах	41
2.8 Радий в наземных растениях	42
2.9 Загрязнения в местах добычи радия	44
3. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИЯ И ЕГО ИЗОТОПОВ	45
4. ПРИМЕНЕНИЕ РАДИЯ	50
4.1 Радий в медицине	51
4.2 Светосоставы	57
4.3 Радиевые вечные часы	59
4.4 Генераторы нейтронов	59
4.5 Радиевый стандарт	60
5. СВОЙСТВА РАДИЯ	60
6. РАДИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ	63
6.1 Металлический радий	63
6.2 Соединения радия	64
6.3 Комплексообразование радия	70
6.4 Состояние и поведение микроколичеств радия в жидкой и твёрдой фазах	72
7. ВЫДЕЛЕНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО РАДИЯ	74
8. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАДИЯ	77
8.1 Идентификация изотопов радия и качественное определение радия	77
8.1.1 Радиометрические методы	77
8.1.2 Физико-химические методы	83
8.2 Количественное определение радия	85
8.2.1 Радиометрические методы	85
8.2.2 Весовые методы	94
8.3 Методы отделения радия от сопутствующих элементов.	96
8.3.1 Осаждение неорганическими и органическими реагентами	97
8.3.2 Хроматографическое отделение радия	102
8.3.3 Экстракционное определение радия	108
8.3.4 Электрохимическое отделение радия	109
8.3.5 Отделение радия методом возгонки	111

8.4 Определение радия в природных и промышленных объектах	112
8.4.1 Анализ руд и остатков от переработки руд	112
8.4.2 Определение радия в образцах с низкой удельной активностью	118
8.4.3 Анализ смеси изотопов радия	122
9. РАДИОЛОГИЯ РАДИЯ	124
9.1 Поступление, распределение и выведение радия из организма	125
9.2 Благотворное действие радия и его излучения на человека	127
9.3 Токсическое действие	129
9.4 Санитарно-гигиенические аспекты	131
9.5 Техника безопасности при работе с радием	132
10. ЭКОЛОГИЯ РАДИЯ	133
10.1 Мониторинг радия в природных средах	133
10.2 Радий в питьевой воде	136
10.3 Радиевые промыслы, хранилища радионуклидов и отходы	139



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 М. Кюри, П.Кюри и Г.Бемоном из урановой смолки. Эти исследователи идентифицировали новый элемент в бариевой фракции, получаемой при переработке урановой смоляной руды. Методом дробной кристаллизации хлоридов радия и бария, выделенных из 1 т остатков урановой обманки, было получено 90 мг хлорида радия высокой чистоты. Это позволило определить атомную массу радия и изучить его оптический 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.

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																		
1	1 H																2 He	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	* 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	** 103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
*Lanthanoids	* 57 La 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb																	
**Actinoids	** 89 Ac 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No																	

1. ИСТОРИЯ РАДИЯ

1.1 Открытие радия

История радия начинается с открытия Анри Беккерелем явления радиоактивности (1896).

Начало работ Беккереля связано с последовавшими за открытием лучей Рентгена исследованиями действия фосфоресцирующих и флуоресцирующих веществ на фотографические пластинки. Первые рентгеновские трубки не имели металлического антикатада, и источником лучей Рентгена была флуоресцирующая под ударами катодных лучей стеклянная стенка трубки. Поэтому возник вопрос: не сопровождается ли всегда флуоресценция, какова бы ни была вызывающая её причина, испусканием лучей Рентгена. После того, как Анри Пуанкаре высказал эту мысль, было сделано много попыток получить при помощи фосфоресцирующего сернистого цинка или подвергнутого действию света сернистого кальция фотографические оттиски сквозь чёрную бумагу. Конечный результат этих опытов был отрицательным.

Анри Беккерель производил такие опыты с солями урана, т.к. некоторые из них обладают свойством флуоресцировать. Он получил фотографические оттиски света сернистого кальция (фосфоресцирующий кристалл двойной соли сульфата уранила и калия, $K_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)_2]$) фотографические оттиски сквозь чёрную бумагу. Дальнейшие опыты показали, однако, что наблюдаемое явление никак не связано с флуоресценцией. Оказалось, что освещение соли не является необходимым условием и что на фотографические пластинки действуют и уран и все его, как флуоресцирующие, так и нефлуоресцирующие, соединения, причём наиболее сильно действует металлический уран. Беккерель обнаружил затем, что соединения урана, в течение нескольких лет находившиеся в полной темноте, продолжают действовать на фотографические пластинки сквозь чёрную бумагу. Тогда он пришел к заключению, что уран и его соединения испускают особые глубокопроникающие лучи. Эти лучи обладают способностью проходить сквозь тонкие металлические экраны. Проходя через газы, урановые лучи ионизируют их, и делают их проводниками электричества. Излучение урана самопроизвольно и постоянно, оно не зависит от таких внешних условий, как освещение и температура. Беккерель назвал эти лучи урановыми, вскоре их стали называть беккерелевыми.

В отличие от рентгеновского, открытого в 1895 Вильгельмом Рёнтгеном, излучение Беккереля не результат возбуждения от внешнего источника энергии, например светом, а внутреннее свойство самого урана.



Склодовская-Кюри (Skłodowska-Curie), Мария (7.11.1867-4.07.34) – французский физик и химик. Нобелевская премия по химии, 1911, Нобелевская премия по физике, 1903 (совместно с Анри Беккерелем и Пьером Кюри). Помимо двух Нобелевских премий, Кюри была удостоена медали Бертелло Французской академии наук (1902), медали Дэви Лондонского королевского общества (1903) и медали Эллиота Крессона Франклиновского института (1909). Она была членом 85 научных обществ всего мира, в том числе Французской медицинской академии, Петербургской АН (1907), почётный член АН СССР (1926), получила 20 почётных степеней. С 1911 г. и до смерти Кюри принимала участие в престижных Сольвеевских конгрессах по физике, в течение 12 лет была сотрудником Международной комиссии по интеллектуальному сотрудничеству Лиги Наций. В 1911 кандидатура М.Кюри была отвергнута на выборах во Французскую академию наук большинством в один голос. Обнаружила радиоактивность тория (1898). Вместе с мужем – П.Кюри открыла полоний и радий (1898). Ввела в науку термины радиоактивность, распад, трансмутация и период полураспада. Получила (1910 совместно с А.Дебьёрном) металлический радий, исследовала его свойства. Разработала методы радиоактивных измерений, впервые применила радиоактивное излучение в медицинских целях. Автор монографий «Радиоактивность» (1935), «Радиология и война» (1920) «Биография Пьера Кюри» (1923) и др.

Кюри (Curie) Пьер (1859-1906) – французский физик, один из создателей учения о радиоактивности. Открыл (1880) и исследовал пьезоэлектричество. Исследования по симметрии кристаллов (принцип Кюри), магнетизму (закон Кюри, точка Кюри). Братья (Пьер и Поль) Кюри создали пьезоэлектрический кварцевый балансир - предшественник основного узла современных кварцевых часов. Совместно с женой М.Склодовской-Кюри открыл (1898) полоний и радий, исследовал радиоактивное излучение. Установил биологическое действие излучений. Ввёл термин радиоактивность.



Электропроводность воздуха или других газов, вызванная действием уранового излучения, по своей природе похожа на электропроводность, возникающую в них под действием лучей Рентгена. В обоих случаях ионы имеют одинаковую подвижность и одинаковый коэффициент диффузии. Как и в случае рентгеновских лучей, по измеренной в определенных условиях величине тока насыщения можно определить интенсивность уранового излучения.

16.12.1897 М.Кюри начала изучать лучи Беккереля. Уже 5.02.1898 к этой работе присоединился П.Кюри, который участвовал в измерении и обработке полученных результатов. Во второй половине февраля 1898, измеряя интенсивность излучения различных минералов, солей и металлического урана, они нашли, что наибольшей активностью обладает урановая смоляная руда, затем металлический уран и, наконец, его соединения.



Если Беккереля в основном волновали свойства «урановых лучей» и источник их энергии, то Кюри, будучи скорее химиком, задалась вопросом, является ли уран уникальным в этом отношении и нет ли других элементов с подобными свойствами. Нужно было научиться точно измерять степень радиации. Фотопластинки были слишком грубым инструментом и требовали много времени для экспозиции и последующего проявления. Скорость опадания золотых листочков электроскопа тоже зависела от многих невоспроизводимых факторов.

Для измерения интенсивности излучения различных веществ М.Кюри воспользовалась тем, что лучи Беккереля ионизируют воздух, вследствие чего он начинает проводить электричество. Первоначально измерительный прибор состоял из двух параллельных металлических пластинок, помещённых в сосуд с воздухом, лишённым влаги. Одна пластинка была соединена с гальванической батареей и с землёй, другая – с чувствительным электрометром, также заземлённым. Исследуемое вещество помещали на одну из пластинок, после чего включали

батарею. По мере увеличения разности потенциалов между пластинками, ионизационный ток сначала возрастал, а затем делался постоянным. По величине этого «тока насыщения» можно было судить об интенсивности излучения.

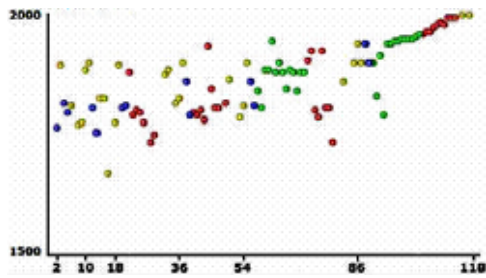


Рис. 1. Годы открытия разных элементов, в том числе - радия (88)

электрические заряды, разные по величине и противоположные по знаку; величина их прямопропорциональна растягивающей силе. Один из этих зарядов компенсирует заряд, приносимый ионизационным током, благодаря чему показания гальванометра становятся независимыми от случайных



явлений. Работать с электрометром было много проще, чем с фотопластинками, и к тому же он позволял не просто констатировать наличие нового излучения, но и довольно точно измерять его интенсивность. Именно этот количественный подход к явлению радиоактивности позволил Марии Кюри пойти дальше других.

Сконструированный П.Кюри электрометр позволял точно измерять очень малые токи, порядка нескольких пикоампер ($\text{пА}=10^{-12}\text{А}$). В приборе использовался пьезоэлектрический эффект - появление на гранях некоторых кристаллов при их сдавливании электрических зарядов (этот эффект используется, например, в кварцевых часах, в пьезозажигалках). Точно дозируя давление на кристалл, можно компенсировать и, таким образом, измерять очень малые токи. Конструкция состояла из двух расположенных горизонтально с небольшим зазором металлических дисков, на которые подавалось напряжение около 100 В. Если между дисками находился только слой воздуха, тока не было, но если на нижний диск насыпали тонким слоем определенное количество какого-либо соединения урана, воздух благодаря ионизации под действием урановых лучей становился проводником, при этом между дисками протекал очень слабый ток, который можно было измерить и таким образом количественно и довольно точно определить мощность излучения.

Из исследований Беккереля следовало, что металлический уран даёт более интенсивное излучение, чем его соединения. Начиная с 1884 Мария Кюри провела систематическое изучение известных тогда элементов и их соединений с целью выяснить, не являются ли они радиоактивными. Она тестировала одно вещество за другим (более 80 элементов) - все, которые она только могла достать, одолжить в химических лабораториях, выпросить в минералогических музеях (она не только аккуратно возвратила образцы владельцам, но и выразила им благодарность в своей публикации). Из всех веществ, не содержащих уран, активность проявили только соединения тория. Аналогичными исследованиями занимались и другие ученые. Несколько раньше и независимо от неё радиоактивность тория обнаружил немецкий физик Герхард Карл Шмидт (1865-1949), но он вскоре прекратил эти исследования.

Неожиданными оказались количественные результаты измерений. Так, взятый у Муассана металлический уран (он был получен восстановлением оксида углём и содержал примесь углерода) дал ток 23-24 пА; природный монацит (смешанный фосфат редких земель и тория) - 5 пА; чрезвычайно редкий минерал самарскит (смесь оксидов редкоземельных элементов, U, Fe, Nb, Ta и Ti) - 11 пА; чёрный торит ThSiO_4 (обычно содержит примесь урана) - 14 пА, а прозрачные оранжевые кристаллы оранжита (невыветренный силикат тория) - 20 пА; чёрный оксид урана U_2O_5 - 27 пА; урановая смоляная руда (урановая смолка) из разных источников (она образует минералы уранинит или настуран примерного состава UO_2) - от 16 до 83 пА; жёлтый минерал отенит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (10-12)\text{H}_2\text{O}$ - 27 пА; редкий природный минерал хальколит (торбернит) красивого зелёного цвета $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (8-12)\text{H}_2\text{O}$ - 52 пА; жёлтый минерал карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - 62 пА.

Результаты не соответствовали содержанию в минералах известных радиоактивных элементов - урана и тория. Так, хальколит, в котором масса урана составляет лишь 50%, оказался вдвое активнее, чем чистый уран, синтезированный собственноручно М.Кюри искусственный хальколит (двойной фосфат меди — уранила) показал небольшую активность, которая приблизительно соответствовала содержанию в этой соли урана. Стало ясно, что в природных минералах, которые проявили наибольшую активность, содержится, помимо урана, какой-то другой, неизвестный элемент. *«Активность этих минералов не представляла бы ничего удивительного, - записала Мария в лабораторном журнале, - если бы была пропорциональна количеству содержащегося в них урана или тория. Но это было не так. Некоторые из этих минералов проявили активность в три или четыре раза большую, чем надлежало по расчету для урана. Я тщательно проверила этот поразительный факт и не могла больше сомневаться в его правильности... Аномальная активность хальколита, обусловлена не его химическим составом; минерал, конечно, содержит в слабой пропорции элемент более активный, чем уран...»*. Не последнюю роль, возможно, сыграла и «подсказка» самого Беккереля: когда-то в беседе с Пьером Кюри он высказал предположение о том, что обнаруженная им радиоактивность урана может быть связана с какими-то очень активными примесями в этом элементе.

Все известные элементы были уже изучены и не обладали нужным свойством. Химический анализ радиоактивных минералов соответствовал их формуле, это означало, что нового элемента в этих минералах исключительно мало, поэтому этот элемент (возможно, не он один) должен быть очень активным!

Вещества, испускающие лучи Беккереля, назвали радиоактивными, а новое свойство вещества, обнаруженное по этому лучеиспусканию, - радиоактивностью (М. и П. Кюри – первая совместная публикация, 1898). Впоследствии Кюри писала по этому поводу: «Я назвала радиоактивностью способность испускать такие лучи и создала новый термин, принятый с тех пор в науке». На латыни *radius* - палочка, спица в колесе, а также радиус круга и луч; *radiare* - испускать лучи, сиять; в английском слово *radiant* (излучающий) появилось еще в 15 в., т. е. термин, введенный Кюри, должен был означать самопроизвольное («активное») излучение некоторыми веществами.

Существуют и другие легенды относительно мотивов выбора термина для нового явления. Мария Склодовская-Кюри хорошо знала творчество своего соотечественника, поэта Адама Мицкевича, пламенного борца за освобождение Польши. Его друг, Томаш Зан, организовал в Вильно, где Мицкевич служил учителем, «Общество лучистых». Он считал, что от каждого добродетельного человека исходят лучи, благотворно влияющие на окружающих. Общество вскоре было запрещено и превратилось в подпольную «Организацию филаретов» (*филарет* – любящий добродетель). За участие в ней Мицкевич и его друзья были подвергнуты репрессиям.

В стихотворении «Четыре тоста» Мицкевич писал:

Как наша прожила б планета,
Когда люди жили бы на ней,
Без теплоты, магнита, света
И электрических лучей?
Что было бы? Пришла бы снова
Хаоса мрачная пора.
Лучам – приветственное слово
А солнцу – громкое Ура!

Эти строфы побудили М.Кюри выбрать названия *радиоактивность* и *радий*.

Другая версия гласит, что слово *радий* происходит слова *rad*, которое по-польски означает то же, что и по-русски: рад, доволен. У Кюри были основания остаться довольной результатами первого этапа работы, она так *радий* и назвала.

Всё это, однако, сказки.

Измерения подтвердили, что интенсивность излучения соединений урана возрастает с увеличением содержания в них урана. То же наблюдается и для соединений тория. Следовательно, радиоактивность этих элементов является атомным свойством. Напротив, нельзя считать радиоактивным такое вещество, как фосфор, потому что он ионизирует воздух, только будучи в своем бесцветном видоизменении. Находясь же

в красном видоизменении или в одном из своих соединений, вроде фосфата натрия, фосфор ионизации не производит. Сульфат хинина, ионизирующий воздух при нагревании или охлаждении, также не радиоактивен, образование ионов в этом случае происходит только при изменении температуры. Следовательно, основной признак радиоактивности состоит в том, что она является самопроизвольным явлением и представляет собой атомное свойство. Эти соображения играли важную роль при открытии радия.

Итак, Мария Кюри сделала предположение, что урановая смоляная руда, в основном U_3O_8 , хальколит и аутоунит содержат небольшие количества сильно активного вещества, отличного от урана и тория и всех других известных в то время простых тел, и решила извлечь это вещество из минералов методами обычного химического разложения. Анализы этих минералов, делавшиеся обычно с точностью от 1 до 2%, не исключали возможности найти в них новый элемент в пропорции этого порядка. Опыт подтвердил гипотезу о существовании новых сильно радиоактивных элементов, но содержание их в минералах оказалось небольшим, и для извлечения одного из них в чистом виде потребовалось несколько лет.

Первые поиски гипотетического радиоактивного элемента были произведены в урановой смоляной руде совместно Марией и Пьером Кюри.

Опыты были начаты с традиционного качественного анализа минерала по схеме, которую предложил немецкий химик-аналитик К.Р. Фрезениус ещё в 1841 и по которой многие поколения студентов в течение почти полутора веков определяли катионы так называемым сероводородным методом. Вначале у неё было около 100 г минерала; затем американские геологи подарили Пьеру Кюри еще 500 г. Проводя систематический анализ, Мария Кюри каждый раз проверяла отдельные фракции (осадки и растворы) на радиоактивность с помощью чувствительного электрометра, изобретенного её мужем.

Радиоактивные свойствами вещества при такого рода исследованиях использовали следующим образом: измеряли активность исходного продукта, подвергали химическому разделению и, измерив активность всех полученных продуктов, выясняли, осталось ли радиоактивное вещество полностью в одном из них или же оно распределилось между ними и в какой пропорции. (Первые же сделанные химические операции показали, что обогащение активным веществом осуществимо. Для измерения активности твёрдые, хорошо высушенные продукты, измельчённые в порошок, наносились на пластины в одинаковых условиях.) Этот метод сравним со спектральным анализом по линиям высокой и низкой частоты. Он даёт возможность не только обнаружить присутствие радиоактивного вещества, но и отличить один радиоактивный элемент от другого, так как эти элементы разнятся между собой по качеству излучения и по продолжительности их жизни.

Марии Кюри помогал один из руководителей химического практикума в Школе физики и промышленной химии Густав Бемон.

Прежде всего минерал был растворён в азотной кислоте. Затем жидкость выпарили досуха, остаток растворили в воде и пропустили через раствор ток сероводорода. При этом выпал чёрный осадок, который мог содержать нерастворимые сульфиды свинца, висмута, меди, мышьяка, сурьмы и некоторых других металлов. Хотя уран и торий остались в растворе, осадок был радиоактивным. Мария Кюри обработала его сульфидом аммония, чтобы отделить мышьяк и сурьму, - они в этих условиях образуют растворимые тиосоли, например $(NH_4)_3AsS_4$ и $(NH_4)_3SbS_3$. Раствор не обнаружил радиоактивности и был отброшен. В осадке остались сульфиды свинца, висмута и меди. Его снова растворили в азотной кислоте, добавили к раствору серную кислоту и выпарили на пламени горелки до появления густых белых паров SO_3 . При этом летучая азотная кислота полностью удаляется, а нитраты металлов превращаются в сульфаты. После охлаждения смеси и добавления холодной воды в осадке оказался нерастворимый сульфат свинца $PbSO_4$ - активности в нём не было. К отфильтрованному раствору добавили крепкий раствор аммиака. Опять выпал осадок, на этот раз белого цвета; он содержал смесь основного сульфата висмута $(BiO)_2SO_4$ и гидроксида висмута $Bi(OH)_3$. В растворе же остался комплексный аммиакат меди $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ярко-синего цвета. Белый осадок, в отличие от раствора, оказался сильно радиоактивным. Поскольку свинец и медь были уже отделены, в нём остались висмут и примесь нового элемента.

Мария Кюри снова перевела белый осадок в тёмно-коричневый сульфид Bi_2S_3 , высушила его и нагрела в вакуумированной ампуле. Сульфид висмута при этом не изменился (он устойчив к нагреву и лишь при $685^\circ C$ плавится), однако из осадка выделились какие-то пары, которые осели в виде чёрной плёнки на холодной части ампулы. Плёнка была сильно радиоактивной и, очевидно, содержала новый химический элемент - сосед висмута в периодической таблице. Это и был полоний - следующий после урана и тория радиоактивный элемент, вписанный в Периодическую таблицу. Вскоре выяснилось, что полоний при нагревании легко возгоняется - его летучесть примерно такая же, как у цинка.

В лабораторном журнале супругов Кюри символ «Po» (вписанный рукой Пьера) впервые появляется 13.07.1898. Супруги Кюри не спешили назвать чёрный налёт на стекле, который даже нельзя было взвесить, новым элементом. Одной радиоактивности было мало. Коллега и друг супругов Кюри французский химик Эжен Анатоль Демарсе (1852-1903), специалист в области спектрального анализа (в 1901 году он открыл европий), исследовал спектр испускания чёрного налета и не обнаружил в нем новых линий, которые могли бы свидетельствовать о присутствии нового элемента. Спектральный анализ - один из самых

чувствительных методов, значит, в налёте этого вещества было очень мало. Тем не менее в статье, опубликованной 18.07.1898, супруги Кюри написали: *«Мы думаем, что вещество, выделенное нами из урановой смолки, содержит неизвестный пока металл, являющийся по аналитическим свойствам аналогом висмута. Если существование нового металла будет подтверждено, мы предлагаем назвать его полонием, по родине одного из нас»* (*Polonia* на латыни - Польша). Это единственный случай, когда ещё не идентифицированный новый химический элемент уже получил название! Одновременно мадам Кюри послала заметку *«О новом радиоактивном веществе, содержащемся в урановой смолке»* в Варшаву своему кузену Иосифу Богускому, и это сообщение было опубликовано на польском языке почти одновременно с публикацией на французском в Париже. Однако выделить весомые количества полония первооткрыватели смогли не сразу - его в урановой руде было слишком мало: в урановых рудах равновесное отношение урана к полонию составляет $1,9 \cdot 10^{10}$, а в равновесии с граммом радия находятся 0,2 мг полония. Это значит, что в урановых минералах радия почти в 20 млрд раз меньше, чем урана, а полония еще в 5 тыс. раз меньше. из 1000 тонн урановой руды можно добыть всего 40 мг. Лишь в 1910, переработав много урановой руды, удалось получить образец, содержащий 0,1 мг полония (элемент 84, основной изотоп ^{210}Po). Выделить полоний в чистом виде им не удалось.

Полоний оказался первым естественным радиоактивным элементом, открытым радиометрическим методом. Но супруги Кюри в первой публикации еще неточно описали его химические и физические свойства. Это дало повод немецкому химику В. Марквальду заявить в 1902 об открытии «радиотеллура». Он так охарактеризовал это открытие: *«Я назвал это вещество «радиотеллуром» временно, поскольку все химические свойства требовали того, чтобы его поместить в шестой группе на еще не занятое место элемента с несколько большим атомным весом, чем вес висмута... Элемент является более электроотрицательным, чем висмут, но более электроположительным, чем теллур; также его окись должна иметь скорее основные, чем кислотные свойства. Все это соответствует радиотеллуру... Для этого вещества можно было бы ожидать атомный вес около 210»*. В 1904 г. была проведена активная научная дискуссия в нескольких журналах, в ходе которых большинство ученых выступило за приоритет супругов Кюри в открытии этого элемента, названного ими полонием.

Первым в периодическую систему полоний поместил Ф. Содди в 1912. Очень долго учёные могли работать только с микроколичествами соединений полония, лишь в 1946 был получен металлический полоний.

В первом исследовании урановой смолки супруги Кюри упустили важное обстоятельство. Оказалось, что если из азотнокислого раствора осадить сульфат бария (потом его перевели в растворимый хлорид), он обнаруживает радиоактивность. Стало очевидным, что это ещё один радиоактивный элемент - на этот раз аналог не висмута, а бария. Для концентрирования этого элемент, был использован метод многократной перекристаллизации - тот самый, с помощью которого ранее были разделены очень близкие по свойствам редкоземельные элементы. В данном случае он был основан на разной растворимости солей бария и радия. Так, в 100 г воды при 20° С растворяется 35,7 г хлорида бария, а хлорида радия - почти в два раза меньше, поэтому если из раствора выделить в осадок 1/3 хлорида бария, то хлорида радия выделится 2/3. По этому методу (он называется фракционной кристаллизацией) раствор хлоридов частично выпаривают до образования кристаллов, в которых доля радия выше, чем в растворе. Эти кристаллы снова растворяют и повторяют все сначала. Таким образом, доля радия в выпадающих кристаллах постепенно растёт. Раствор, обедненный радием, не выбрасывают, а подвергают дробной кристаллизации. Кроме бария и радия (и урана) исходный минерал содержал довольно много свинца, кремния, тантала, протактиния, железа, тория, актиния, полония, и все эти элементы следовало предварительно отделить от бария (с ничтожной примесью радия). Этот метод требует очень большого числа операций, но другого способа выделить новый элемент не было. На каждой стадии соответствующую фракцию с помощью электрометра проверяли на радиоактивность и таким образом контролировали степень обогащения.

В дальнейшей работе с помощью дробной кристаллизации хлористого бария, полученного из сульфата бария, содержащего неизвестный носитель радиоактивности, был выделен новый химический элемент с порядковым номером 88, названный Кюри радием (*radius* – луч).

Постепенно супруги Кюри (с помощью Бемона) получили препарат бария, который был в 60 раз активнее, чем чистый уран, после ещё нескольких перекристаллизаций - уже в 900 раз более активный, Но опыты пришлось прекратить: последняя, самая активная, фракция была такой маленькой, что дальше работать с ней было уже невозможно - для выделения нового элемента нужны были не граммы, и даже не килограммы руды, а тонны.

26.12.1898 была опубликована статья *Пьера Кюри, Марии Кюри и Густова Бемона, О новом сильно радиоактивном веществе, содержащемся в урановой смолке*, в которой сообщалось, что был исследован спектр обогащенного препарата, который был в 60 раз активнее урана, и в нём обнаружена едва заметная новая линия в ультрафиолетовой области (длина волны 381 нм), эта же линия была отчетливо видна

в последнем образце, в 900 раз более активном, чем уран. Интенсивность спектральной полосы была пропорциональна радиоактивности препаратов, что служило хорошим доводом приписать её новому радиоактивному элементу - радю. Попытки определить атомную массу нового элемента (без этого химии не признали бы его за новый элемент, а не радиоактивный изотоп бария) дали значение, почти не отличающееся от бария. Вывод в статье был однозначным: *«В новом веществе все ещё очень велико содержание бария. Поэтому радиоактивность радия должна быть огромной»*.

С этой радиоактивностью не все было в порядке. Так, 13.07.1899 П.Кюри отметил в лабораторном журнале непонятный факт - препарат сульфата радия, активность которого в начале года составляла от 150 до 200 единиц, в середине июля показывал уже 600. На той же странице - аналогичная запись М.Кюри - карбонат радия с активностью 1200 вдруг через полгода показал активность 3000. Объяснить это супруги не могли, лишь впоследствии Дорн показал, что из радия образуются другие короткоживущие радиоактивные элементы, так что только α -активность радия должна примерно через три недели увеличиться вчетверо. Но при одном условии: препарат должен находиться в закрытом сосуде, так как первый продукт превращения радия - газообразный радон.

Проба содержащего радий хлористого бария, активность которого в 60 раз превышала активность оксида урана, была подвергнута Демарсэ спектральному анализу. который вместе со спектром бария обнаружил новую линию с длиной волны 3815\AA ($381,47\text{ мкм}$). При исследовании пробы хлористого бария, активность которого в девятьсот раз превышала активность окиси урана, он же ученый наблюдал две другие новые линии, а линия 3815\AA усилилась.

Таким образом, в подтверждение первоначальной гипотезы Пьер и Мария Кюри пришли к заключению, что в урановой смоляной руде присутствуют два новых радиоактивных элемента: полоний и радий, первый из которых по своим химическим свойствам должен быть сходен с висмутом, а второй - с барием. Одновременно было указано, что полоний может быть отделен от основной массы висмута такими химическими методами, как дробное осаждение сульфидов или основных азотнокислых солей, а радий от бария - дробной кристаллизацией хлоридов в водном растворе или дробным осаждением их спиртом. В принципе эти операции концентрирования активных веществ должны были привести к их полному отделению.

Определение атомной массы даже самого активного препарата давало значение, мало отличающееся от атомной массы бария (137). Это означало, что концентрация радия в урановой смолке очень мала. Значит, для выделения нового элемента нужно будет переработать много дорогого минерала, которого у Кюри в нужном количестве не было, и сколько его потребуется, не знал никто. В статье от 26.12.1898 было примечание, в котором говорилось, что *«профессор Венского университета мосье Зюсс любезно согласился уговорить австрийское правительство выслать в Париж 100 кг отходов от переработки урановой смолки на шахтах Иоахимсталея»*. Быстро выяснилось, что 100 кг - это мало. По предложению геофизика Эдуарда Зюсса, прославившегося своим исследованием Альп и своим фундаментальным трудом «Лик Земли», президента Австрийской академии наук, австрийское правительство, которому были подчинены Иоахимстальские урановые рудники, подарило супругам Кюри тонну шлаков урановой смоляной обманки - бесплатно. Получатели должны были оплатить только перевоз. Большее количество они могли получить без ограничений за небольшую плату. Десять тонн отходов, т.е. «хвостов», оставшихся после выделения урана из руды (уран шёл в основном на изготовление специальных стёкол), оплатил миллионер барон Эдмон Ротшильд.

Урановую смолку добывали в Богемии (латинизированное название Чехии), вблизи знаменитых серебряных шахт Иоахимсталея (ныне - город в Чехии Яхимов). Урановую руду сплавляли с содой при доступе воздуха. Плав обрабатывали сначала водой - уран при этом переходил в раствор в виде карбонатного комплекса, затем разбавленной серной кислотой — получался сульфатный комплекс урана. Соединения урана использовали для производства дорогого богемского уранового стекла и глазури по фарфору. Остаток руды после извлечения урана, который содержал весь радий, выбрасывали, и постепенно скопились целые горы отходов, которые сваливали в ближайшем сосновом лесу.

Супруги Кюри в конечном счёте получили 11 тонн хвостов (грязно-коричневая масса, смешанная с иголками сосен богемских Рудных гор, так как материал находился в отвалах под открытым небом), первую порцию которых свалили в сарай. Руководитель школы, в которой преподавал Пьер, разрешил им использовать пустующий сарай на территории школы, деревянный барак, который раньше был прозекторской медицинского факультета. Пол был земляной. Стекланная крыша повреждена. Для отопления служила железная печь с проржавевшей трубой. Вентиляции не было. Помещение с асфальтовым полом подходило по размерам, но имело много недостатков. Зимой его едва ли можно было прогреть. Летом под стеклянной крышей было невыносимо жарко. Через щели в крыше на рабочие столы капала вода от снега и дождя. Опасные места отмечались особо, чтобы под ними не устанавливать приборов.

Работа предстояла огромная - химическая переработка (вручную) многих тонн материала; она заняла четыре года. Оба физика производили все работы собственноручно при помощи немислимо примитивных средств. Они трудились, по свидетельству очевидцев, скорее как рабочие цементного завода, а не как следопыты на охоте за несколькими миллиграммами редкого вещества. Им пришлось почти вручную переработать 11 т руды и провести только одних кристаллизации 10 тысяч. Впоследствии Мария Кюри вспоминала: «...открытие радия было сделано в жалких условиях: сарай, в котором произошло это событие, уже овеян легендой. Но эта романтическая подробность не была преимуществом: она поглотила наши силы и замедлила осуществление открытия...»

Вначале остатки кипятили с большим избытком концентрированного раствора соды - при этом содержащиеся в них не растворимые ни в воде, ни в кислотах сульфаты бария и радия (и частично кальция) переходили в карбонаты:



Раствор Na_2SO_4 сливали, а осадок карбонатов бария и радия уже легко растворялся в разбавленной соляной кислоте:



Раствор отфильтровывали от примесей и добавлением серной кислоты из него снова выделяли сульфаты кальция, бария и радия - их получалось от 10 до 20 кг из тонны исходного вещества. Затем весь цикл повторяли, пока не получались чистые соли бария и радия (примерно 8 кг из тонны), отделённые от более растворимого кальция. Использовали и другие химические приемы, необходимые для отделения радия от следов других радиоактивных элементов. Так, свинец, висмут и сопровождающий его полоний осаждали сероводородом в виде нерастворимых сульфидов. Актиний осаждался вместе с железом, алюминием и редкоземельными элементами с помощью раствора аммиака. Затем методом дробной кристаллизации выделяли все более чистую соль радия. По мере увеличения доли радия выпадающие вначале бесцветные кристаллы со временем под действием собственного излучения желтели, затем становились оранжевыми или розовыми, а после растворения снова дали бесцветный раствор.

М. Кюри много лет спустя призналась, что не уверена, проявила ли бы она такую настойчивость, если бы знала, как мало радия содержится в руде и какая титаническая работа предстоит для получения хотя бы мизерного его количества.

«...Пьер Кюри сосредоточился на исследовании свойств радия, а я продолжала химическую обработку, с тем чтобы получить чистые соли радия. Мне приходилось обрабатывать сразу по двадцати килограммов исходного вещества, из-за чего наш сарай был заставлен большими чанами с осадками и жидкостями; это был изнурительный труд – переносить сосуды, переливать жидкости и часами размешивать железным прутом кипящую массу в чугунном котле. Я извлекала из руды радионесущий барий, который в виде хлорида подвергался фракционной кристаллизации. Радий накапливался в наименее растворимых фракциях, и эта процедура должна была привести к выделению чистого хлористого радия».

Получая все более и более концентрированные препараты радия, они открыли:

- наведенную радиоактивность, вызванную радием;
- влияние излучения на некоторые химические процессы;
- эффект свечения сильно радиоактивных препаратов.

Затем появились помощники и работа пошла быстрее. Весной 1902, после переработки тонны урановых отходов, масса радия (в виде RaCl_2) достигла 0,1 г. Позднее подсчитали, что тонна урановой смолки теоретически содержит 0,17 г радия в виде хлорида. Таким образом, потери оказались сравнительно невелики, если учесть колоссальный объем работы в неподходящих условиях и исключительно малое содержание радия в руде: 34 миллионные доли процента.

Это вдохновило В.Маяковского:

*Поэзия —
та же добыча радия.
В грамм добыча,
в год труды.
Изводишь,
единого слова ради,
Тысячи тонн
словесной руды.*

«Добытчики» радия получали от результатов своей работы также эстетическое удовольствие. Они любовались красивым сиянием, исходившим от лучистого металла и его солей в темном лабораторном сарае. Испускаемый свет был так ярок, что вблизи трубочек, в которых хранилась соль радия, можно было даже разобрать печатный текст.

Марии Кюри удалось получить несколько дециграммов чистого хлорида радия и определить атомный вес этого элемента. Чистота препарата была подтверждена Демарсе с помощью спектрального анализа. Полученного вещества было достаточно, чтобы определить атомную массу радия традиционным методом: точную навеску RaCl_2 растворяли, осаждали нитратом серебра нерастворимый AgCl , который высушивали

и взвешивали. В 28.03.1902 М. и П.Кюри определили, что атомный вес радия равен 225,9 (по современным данным 226,05). (Менделеевым в первом издании своего учебника *Основы химии* предсказал 225). Новый элемент занял своё место во II группе периодической системы как последний член подгруппы щёлочноземельных металлов.

После переработки восьми тонн у М.Кюри был уже целый грамм радия. Активность нового элемента оказалась в миллион (!) раз выше, чем у урана. Под действием его излучения светились алмазы, а бумага и хлопчатобумажная ткань разрушались, на коже появлялись ожоги, а потом язвы. Необычные свойства нового элемента требовали все больших его количеств. К концу 1903 Кюри имели уже 10 тонн отходов из 20, зарезервированных для них при содействии Венской академии наук. Исходного сырья стало так много, что обработать его в сарае было уже невозможно. Пьер Кюри организовал первоначальную обработку отходов на химическом заводе в Ножан-на-Марне - небольшом городке к востоку от Парижа. На нём использовали несколько упрощенную методику Марии Кюри, а детальную кристаллизацию осуществляли не с хлоридами, а с бромидом бария и радия (для них коэффициент разделения оказался выше). Промышленную добычу радия консультировали супруги Кюри и их друг и коллега французский физикохимик Андре Луи Дебьерн (1874-1949), который в 1899 открыл в урановой смолке еще один радиоактивный элемент - актиний. Финансовую помощь пришла из нескольких источников (среди них были и анонимные). Французская академия наук предоставила грант в 20000 франков (около 4000 долл.). Когда в других странах также начались работы по добыче радия, супруги Кюри могли заработать намного больше, чем получили за Нобелевскую премию. Однако они отказались взять патент на свое открытие, хотя цена радия уже достигла 750 тыс. франков за грамм.

М. и П. Кюри щедро дают своим коллегам всяческие разъяснения и практические советы по работе с радием и с другими недавно открытыми радиоактивными элементами. Советы, но не сам радий! Другим учёным, крайне заинтересованным в исследовании нового явления радиоактивности работать не с чем (Кюри всё же делятся радием со своим учителем Беккерелем). Кюри не берут патент на производство радия, ограничивая консультациями. Они предоставляют каждому возможность по их методике наработать себе радий где-нибудь в подходящем сарае. При этом Мария тщательно охраняет свой грамм радия и, в конце концов, завещает его своей лаборатории.

Положение с отсутствием у физиков желанного радия спас немецкий химик профессор Фридрих О. Гизель (1852-1927), из Брунсвика (сейчас Брауншвейг, Нижняя Саксония). Для него, специалиста по хинину, выделение и исследование радиоактивных веществ – своеобразное хобби. Его интерес к радиоактивности явился естественным продолжением его занятий фосфоресценцией и лучами Рентгена. Он занялся выделением высокоактивных веществ из промышленных руд урана примерно в то же время, что и супруги Кюри. Ему, однако, был чужд фанатизм и упорство Кюри. Он модернизировал методику К.Р. Фрезениуса, использованную в слегка модифицированном виде Кюри, перешёл от хлорида к бромиду радия и получил самую чистую на то время соль радия. (В 1898 М.и П. Кюри имели ещё не вполне чистые образцы двух новых радиоактивных излучателей). Радий он выделил раньше М.Кюри.

Гизель использовал следующую методику: для выделения радия из смоляной руды сернокислые соли стронция, бария и радия переводятся кипячением с содой в углекислые, а затем растворяются, всего лучше в бромистоводородной кислоте. При фракционированной кристаллизации бромистых солей радий скопится в первых фракциях, так как он труднее растворяется, чем бромистый барий. Этим путем Гизелю впервые удалось получить свободный от бария бромистый радий, при помощи 9 последовательных кристаллизаций.

Он же первым продемонстрировал отклонение «лучей Беккереля» в магнитном поле, одновременно обнаружив, что его полоний быстро теряет свою способность испускать отклоняемые лучи. В 1906 он окончательно установил, что бета-излучатель в его образце полония был идентичен радю Резерфорда (висмут с $T_{1/2} = 5$ дней). В 1900 он открывает новый радиоактивный элемент, но тут же выясняется, что его накануне (1899) открыл француз А.Дебьерн и назвал актинием.

В 1900 Гизель из содержащей редкие земли фракции урановой смолки получил сильно излучающий раствор. Ему даже удалось (это стоило колоссального труда) освободить этот раствор от многих примесей, получить относительно чистый излучатель – по сути дела, первый препарат актиния. Но этого Гизель не знал: он считал, что открыл новый элемент, и назвал его эманием. Вскоре, однако, была доказана идентичность эмания и актиния, и новый элемент «не состоялся».

В 1902 он обнаружил интенсивное выделение газа из водяного раствора бромида радия. Гизель первым (вместе с Вальхов) указал на физиологическое действие новой радиации. Он открыл явление окраски кристаллов под действием излучения и обнаружил новые линии в оптическом спектре радия. В 1900 Гизель поместил на свою руку и держал на ней в течение 2 час. бромистый барий с радием, завернутый в целлюлозный листик. Лучи, действуя через целлулоид, вызвали легкое покраснение кожи. Важное значение,

с точки зрения привлечения внимания учёных к явлению радиоактивности, имела демонстрация Ф. Гизелем радиоактивных свойств радия и полония на заседании Мюнхенского научного общества в сентябре 1899.

Из письма Гизеля супругам Кюри: *«Уже в прошлом году, когда появилась ваша работа о радии, я имел возможность продемонстрировать на заседании здешнего научного общества фосфоресценцию экранов под действием небольшого радиоактивного препарата. Задолго до этого я обнаружил, что основная масса активного вещества, содержащегося в моем сырье, обладала химическими свойствами вашего полония и должна была представлять собой новый, более активный элемент».*

С начала 1903 изучение радиоактивности во всём мире (а не только во Франции и Германии) получило неожиданно новый толчок благодаря тому, что Ф. Гизель (фирма «Хининфабрик», Брауншвейг) выпустил в продажу по сравнительно умеренным ценам такие чистые соединения радия, как гидрат бромистого радия, содержащий 50% чистого элемента. До этого приходилось работать с соединениями, содержащими самое большее 0,1% чистого элемента!

Э. Резерфорд пишет: *«Благодаря Гизелю, химику хининной фабрики в Брауншвейге, впервые в продаже появились почти чистые препараты радиевой соли. Говорят, не знаю насколько это верно, будто ему удалось выделить радий чуть раньше, чем М. Кюри. Но, поскольку он использовал разработанную ею методику, и его работа явилась прямым следствием работ М. Кюри, он с истинно научным благородством отказался претендовать на приоритет в этом деле. Как бы там ни было, его труд имел важные последствия, так как его заинтересованность в этих веществах привела к тому, что рыночная цена бромида радия составляла 1 фунт стерлингов за 1 мг. Я приобрел 30 мг, и Рамзай сделал то же. Немного позднее радий стоил уже 12 фунтов стерлингов за 1 мг».*

Именно на препаратах радия, купленных (или выпрошенных) у Гизеля были сделаны открытия Э. Резерфорда (открытие радона-220 (торона), цепочка распада радия и тория, закон распада, α - и β и др.), Рамзай и Содди (1903) открыли образование гелия из радия и радона, сняли оптические спектры радона и т.п. Ю. Эльстер и Г. Гейтель первыми высказали мысль о превращении элементов в радиоактивных процессах. Перейдя от урана к высокоактивным препаратам радия, полученным от Гизеля, эти немцы начали работы по влиянию магнитных полей на радиацию. (По дороге выдвинув важный тезис «Атмосферный воздух радиоактивен!», предвосхитив открытие космических лучей). Первый радий (в виде бромистого радия), попавший в Россию так же был куплен Д.И. Менделеевым у Гизеля.

Роль Ф. Гизеля в развитии радиохимии и радиоактивности неоспорима. Но кто об этом помнит сегодня? Никто!

Благодаря наличию в продаже препаратов радия Гизеля, учёные разных стран кидаются отыскивать новые радиоактивные элементы, надеясь на новые открытия. Охота за ними дает хорошую добычу: мезоторий, радиоторий, ионий, протактиний, радиосвинец...

По мере увеличения количества добытого радия стало возможным более подробно исследовать его свойства, а также свойства его соединений. Оказалось, что под влиянием собственного излучения как сами бесцветные соединения радия, так и стеклянные сосуды, в которых они хранятся, со временем темнеют. Все соединения радия в темноте испускают голубоватое свечение (светятся возбужденные атомы азота). Пьер и Мария Кюри обнаружили потемнение стекла под влиянием излучения радия (сейчас стекла для очков тонируются тоже с помощью радиации). Гизель обнаружил, что лучи радия окрашивают и природные кристаллы каменной соли (NaCl) и плавикового шпата (CaF₂). Он же показал, что RaBr₂ окрашивает пламя в карминовый цвет (как стронций), а в спектре радия есть линии в красной, сине-зелёной и фиолетовой областях спектра. Радий заставляет фосфоресцировать многие тела, которые сами по себе не способны излучать свет. Так, например, обстоит дело с алмазами. *«Если алмазу, путем воздействия на него радием, придать фосфоресцирующее свойство, то этим можно отличить алмаз от его подделки – страза, который будет светиться очень слабо».* Нельзя оставить какой-нибудь предмет, растение, животное или человека рядом с пробиркой, заключающей радий, чтобы на них тотчас же и заметно не повлияла его активность. Эта «прилипчивость», вносящая погрешности в результаты опытов большой точности, являлась повседневным врагом Пьера и Мари Кюри. *«При исследовании сильно радиоактивных веществ, надо принимать особо тщательные предосторожности, если хочешь ставить продолжительные тонкие опыты. Различные предметы, употребляемые в химической лаборатории, и те, которые необходимы для физических экспериментов, незамедлительно сами становятся радиоактивными и начинают действовать на фотографические пластинки сквозь чёрную бумагу. Пыль, воздух в комнате, сама одежда делаются радиоактивными. Воздух превращается в проводник электричества. В той лаборатории, где мы работаем, эта напасть приобрела такую остроту, что мы уже не в состоянии иметь ни одного вполне изолированного аппарата».*

В 1904 Пьер Кюри в Королевском институте в Лондоне продемонстрировал эксперимент с радием. Ему помогал английский физик и химик Джеймс Дьюар (1842-1923). Эксперимент показывал, что излучение радия и выделяемая им теплота не меняются при охлаждении до температуры жидкого воздуха (около -

190°C) и даже жидкого водорода (-252,8°C). Измерения показали, что сам радий (за счет α -излучения) выделяет в час более 105 Дж/г, а радий вместе с продуктами его распада - почти 590 Дж/ч, причем на долю α -частиц приходится около 89%, на долю β -частиц - 4,5%, остальное даёт γ -излучение.

«Один грамм радия без видимой причины может нагреть за 6 дней 200 гр. воды до 100°C, выделяя при этом в один час 140 малых калорий тепла» - писал В.И.Вернадский. Количество тепла, выделяемого граммом радия, в 250000 раз больше, чем при сгорании такой же порции угля.

Э. Резерфорд писал по этому поводу: *«Супруги Кюри подсчитали, что 1 г радия должен выделять тепло со скоростью около 100 кал/час. Этот эксперимент всех взбудоражил, ибо даже мысль о существовании какого-либо вещества, температура которого выше температуры окружающего воздуха, была нестерпима для старомодных физиков, и тогда всеобщее распространение получило представление о том, что радий обладает своеобразным свойством действовать в качестве термодинамической машины, использующей тепло воздуха. Я был твердо убежден в том, что тепловой эффект неизбежно есть следствие излучения α - и β -частиц и что он уменьшается со временем точно так же, как и активность. Впоследствии мы смогли разобраться в причинах тепловых эффектов радиоактивных тел и показать, что в этом процессе нет ничего загадочного. Мы смогли показать, что теплота при этих радиоактивных превращениях может выделяться в огромных количествах. Эти количества, подсчитанные на единицу массы, оказались в миллионы раз больше тех, которые были получены с помощью химических реакций, и мы смогли показать, что это характерно для всех радиоактивных превращений»*.

В 1910 М.Кюри и Дебьерн впервые получили металлический радий и измерили его спектр. Они использовали метод, примененный ранее для выделения бария. Для этого водный раствор $RaCl_2$ был подвергнут электролизу с ртутным катодом и платино-иридиевым анодом. Образовавшуюся на катоде амальгаму радия нагревали в потоке водорода, постепенно повышая температуру до 700°C (почти до плавления радия), чтобы отогнать ртуть (она кипит при 357°C). Была получена серебристо-белая капелька чистого металла радия массой 0,0085 г. Эта капелька излучала в 3 млн. раз активнее, чем такая же капелька урана. Чистый радий оказался блестящим белым металлом, химически подобным барию и обладающим слабой устойчивостью на воздухе. Он постоянно самопроизвольно испускает тепло, химически действует на фотослой через черную бумагу и делает воздух и другие газы проводниками электричества.

На Международном конгрессе по радиоактивности и электричеству, собравшемся в Брюсселе в 1910, М.Кюри была поручена подготовка международного эталона радия; он был нужен в качестве стандарта радиоактивности. Несмотря на заметное ухудшение здоровья, Мария приготовила эталон в течение одного месяца. Это был первый международный эталон радия – чистый образец хлорида радия, с которым надлежало сравнивать все остальные источники. Он хранится в Международном бюро мер и весов. В последующие годы на основании этого эталона были изготовлены многочисленные вторичные эталоны, которые были переданы в Австрию, Германию, Англию, Францию, США, Канаду, Швецию, Японию, Португалию, Данию, Бельгию, Чехословакию, Венгрию, СССР, Австралию Конгресс, свидетельству английских физиков, дал название единице радиоактивности «кюри» в честь Марии Кюри.

В дальнейшем было показано, что открытый супругами Кюри элемент является продуктом превращений в семействе ^{238}U . Позднее в семействе тория, ^{232}Th , были обнаружены изотопы радия – $MsTh_1$ (^{228}Ra) и ThX (^{224}Ra) и в семействе актиноурана, ^{235}U : AcX (^{223}Ra). О. Ганн и Донат предприняли безуспешные поиски стабильного изотопа радия в рудах бария по спектру. То, что из радия распадаются выделяются три вида лучей и благородный газ радон, было уже вскоре после открытия Кюри обнаружено Резерфордом, Рамзаем, Содди и др. Кюри разработала метод измерения радиоактивных эманаций.

Резерфорд Эрнест (1871-1937), английский физик, один из создателей учения о радиоактивности и строении атома, основатель научной школы, иностранный член-корреспондент РАН (1922) и почетный член АН СССР (1925). Директор Кавендишской лаборатории (с 1919). Открыл (1899) альфа- и бета-лучи и установил их природу. Создал (1903, совместно с Ф. Содди) теорию радиоактивности. Предложил (1911) планетарную модель атома. Осуществил (1919) первую искусственную ядерную реакцию. Предсказал (1921) существование нейтрона. Нобелевская премия (1908).

СОДДИ (Soddy) Фредерик (1877-1956), английский радиохимик, иностранный член-корреспондент АН СССР (1925; иностранный член-корреспондент РАН с 1924). Разработал основы теории радиоактивного распада (1903, совместно с Э. Резерфордом). Ввел (1913) понятие об изотопах. Сформулировал правило радиоактивного смещения (1913, одновременно с К. Фаянсом). Экспериментально доказал (1915) образование радия из урана. Нобелевская премия (1921).

В 1902 Резерфорд и Содди, осаждая аммиаком из водного раствора тория его гидроокись, заметили, что большая часть радиоактивного вещества остаётся в растворе. Они пришли к выводу, что радиоактивность тория в основном обусловлена присутствием непохожего на торий вещества, которому дали название ThX (^{224}Ra). ThX осаждался из раствора вместе с сульфатом бария. Позднее было установлено, что ThX в химическом поведении аналогичен радю и является одним из его изотопов.

Изотоп ^{223}Ra (AcX) был обнаружен Гизелем и Годлевским в препаратах актиния. При осаждении актиния аммиаком в растворе оставалось какое-то радиоактивное вещество, которое по аналогии с ThX было названо AcX. Еще раньше было показано, что при осаждении BaSO_4 из раствора, содержащего Ac, в осадок переходит радиоактивное вещество, активность которого быстро уменьшается со временем. В последующие годы было установлено, что в растворе AcX - двухвалентный катион; было обнаружено также, что он изоморфно сокристаллизуется с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и по многим реакциям подобен радью, а также ThX.

Ещё один изотоп радия - мезоторий MsTh (^{228}Ra) был открыт Ханом. Хан предположил, что между Th и радиоторием RdTh существует одно радиоактивное вещество с периодом полураспада $\sim 5,5$ лет, которое он назвал мезоторием. В последующие годы было установлено, что открытый мезоторий на самом деле состоит из MsTh_1 (период полураспада 6,7 г) и его дочернего продукта MsTh_2 (^{228}Ac).

Немецкие ученые Вальхов и Гизель заявили в 1900 году, что новое вещество действует физиологически, и Пьер Кюри, пренебрегая опасностью, тотчас подверг свое предплечье действию радия. К его радости, участок кожи оказался поврежденным! В заметке для Академии наук он спокойно описывает наблюдаемые симптомы: *«Кожа покраснела на поверхности в шесть квадратных сантиметров; имеет вид ожога, но не болит или болезненна чуть-чуть. Через некоторое время краснота, не распространяясь, начинает становиться интенсивнее; на двадцатый день образовались струпья, затем рана, которую лечили перевязками; на сорок второй день стала перестраиваться эпидерма от краев к центру, а на пятьдесят второй день остаётся ещё ранка в квадратный сантиметр, имеющая сероватый цвет, что указывает на более глубокое омертвление тканей. Добавим, что мадам Кюри, перенося в запаянной стеклянной трубочке несколько сантиграммов очень активного вещества, получила ожоги такого же характера, хотя маленькая пробирка находилась в тонком металлическом футляре. Кроме таких резких воздействий мы за время наших работ с очень активными веществами испытали на себе различные виды их воздействия. Руки вообще имеют склонность к шелушению; концы пальцев, державших пробирки или капсулы с сильно радиоактивными веществами, становятся затверделыми, а иногда очень болезненными; у одного из нас воспаление оконечностей пальцев длилось две недели и кончилось тем, что сошла кожа, но болезненная чувствительность исчезла только через два месяца».*

Анри Беккерель нёс в жилетном кармане пробирку с радием и тоже получил ожоги. Он приходит в восторг и ярость, бежит к Кюри жаловаться на проделки их страшного детища. В заключение он говорит:

– Радий я люблю, но сердит на него! А затем спешно записывает результаты своего невольного эксперимента, которые появятся 3 июня 1901 года в «Докладах Академии наук» рядом с наблюдениями Пьера Кюри.

Далее Пьер изучает действие излучения радия на животных. Он работает вместе с известными учеными-медиками Бушаром и Бальтазаром. Вскоре они пришли к такому заключению: радий, разрушая больные клетки, излечивает волчанку, злокачественные опухоли и некоторые формы рака. Этот вид терапии будет называться «кюри-терапией». Французские врачи-практики (Доло, Викам, Доминичи, Дегре и др.) с успехом применяют первые опыты этого лечения на своих больных. Они употребляют пробирки с эманацией радия, полученные от Пьера и Мари Кюри.

«Действие радия на кожу изучено доктором Доло в больнице Сен-Луи, – запишет М. Кюри. – С этой точки зрения радий лает ободряющие результаты: эпидерма, частично разрушенная действием радия, преобразуется в здоровую».

Терапевтическое значение радия было признано сразу, и цены на радиевые источники резко поднялись. Однако Кюри отказались патентовать экстракционный процесс и использовать результаты своих исследований в любых коммерческих целях. По их мнению, извлечение коммерческих выгод не соответствовало духу науки, идее свободного доступа к знанию. Подобно Рентгену, Кюри отказались от какой-либо патентной защиты разработанных ими методов. *«Радий не должен никого обогатить, – сказала Мария Кюри одной американской посетительнице в 1920. – Это элемент. Он принадлежит всему миру».* Все количество радия, которое она получила за многие годы, было передано лаборатории. Она писала: *«Мой муж и я всегда были против того, чтобы извлекать какие-либо материальные выгоды из нашего открытия. С самого начала мы опубликовали во всех подробностях метод получения радия. Мы не подали заявку на патент и не обеспечили себе какие-либо преимущества у поставщиков. Связанная с радием промышленность могла так быстро развиваться только благодаря подробности наших публикаций».*

В 1921 вместе с дочерьми Кюри посетила Соединенные Штаты, чтобы принять в дар 1 г радия для продолжения опытов. Во время своего второго визита в США (1929) она получила пожертвование, на которое приобрела еще грамм радия для терапевтического использования в одном из варшавских госпиталей.

При посещении США в 1921 М.Кюри подарили 1 грамм радия, который стоил тогда 100 000 долларов, и собранный по подписке капитал, приносящий годовой доход в 3500 долларов. Этот радий она передала своему институту в Париже, а на проценты приобрела радий для Варшавского радиевого

института. В 1929 она снова была в США, и президент вручил ей ещё 1 грамм радия - он стоил уже только 50000 долларов.

Несколько лет спустя вслед за ^{226}Ra были открыты другие естественные радиоактивные изотопы радия. В 1902 Резерфорд и Содди, осаждая аммиаком из водного раствора тория его гидроокись, заметили, что большая часть радиоактивного вещества остается в растворе. Они пришли к выводу, что радиоактивность тория в основном обусловлена присутствием непохожего на торий вещества, которому дали название $\text{ThX} (^{224}\text{Ra})$. ThX , по наблюдениям исследователей, осаждался из раствора вместе с сульфатом бария. Позднее было установлено, что ThX в химическом поведении аналогичен радю и является одним из его изотопов.

Изотоп ^{223}Ra (AcX) был обнаружен Гизелем и Годлевским в препаратах актиния. При осаждении актиния аммиаком в растворе оставалось какое-то радиоактивное вещество, которое по аналогии с ThX было названо AcX . Еще раньше было показано, что при осаждении BaSO_4 из раствора, содержащего Ac , в осадок переходит радиоактивное вещество, активность которого быстро уменьшается со временем. В последующие годы было установлено, что в растворе AcX - двухвалентный катион; было обнаружено также, что он изоморфно сокристаллизуется с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и по многим реакциям подобен радю, а также ThX .

Еще один изотоп радия - мезоторий $\text{MsTh} (^{228}\text{Ra})$ был открыт Ханом. Хан предположил, что между Th и радиоторием RdTh существует одно радиоактивное вещество с периодом полураспада $\sim 5,5$ лет, которое он назвал мезоторием. В последующие годы было установлено, что открытый мезоторий на самом деле состоит из MsTh_1 (период полураспада 6,7 г) и его дочернего продукта $\text{MsTh}_2 (^{228}\text{Ac})$.

В 1899 Ю. Эльстер и Г. Гейтель высказали мысль о превращении элементов в радиоактивных процессах. В 1903 году два английских ученых, Рамзай и Содди, доказывают, что радий непрерывно выделяет небольшое количество газа – гелия. Это первый пример ядерного превращения. Немного позже, и опять в Англии, Резерфорд и Содди публикуют замечательную «*Теорию радиоактивных превращений*». Они утверждают, что радиоактивные элементы, даже когда они кажутся неизменными, находятся в состоянии самопроизвольного распада; чем быстрее процесс их превращения, тем больше их активность.

1903 Эрнест Резерфорд и Фредерик Содди выдвинули теорию, согласно которой радиоактивные излучения возникают при распаде атомных ядер. При распаде радиоактивные элементы претерпевают трансмутацию – превращение в другие элементы. Кюри не без колебаний приняла эту теорию, так как распад урана, тория и радия происходит настолько медленно, что в своих экспериментах ей не приходилось его наблюдать. (Правда, имелись данные о распаде полония, но поведение этого элемента Кюри считала нетипичным). Все же в 1906 она согласилась принять теорию Резерфорда – Содди как наиболее правдоподобное объяснение радиоактивности. «*В частности, можно установить, что радий – потомок урана, а полоний – потомок радия*», – писала Мария Кюри.

В 1913 в Париже организован Институт радия. Он состоял из двух отделений – радиоактивной лаборатории под руководством Марии Склодовской-Кюри и лаборатории биологических исследований и радиотерапии, первым руководителем которого был видный французский медик Клод Рего. Этот институт существует и поныне. В 1922 основан Радиевый институт в Ленинграде, его первым директором был академик В.И. Вернадский. В этом институте, в отличие от парижского, наряду с физико-химическими отделениями и лабораторией, ведущей медико-биологические исследования, есть отдел, занимающийся геохимией радиоактивных элементов и минералов. Третий радиевый институт – преимущественно медицинского, радиологического профиля – основан в Варшаве в 1932. Сейчас он называется Онкологическим институтом и носит имя Марии Склодовской-Кюри. Ещё один радиевый институт работает в Вене. Конечно, во всех этих институтах занимаются не только радием, но и радием тоже.

1.2 История развития производства радия

Радий добывают из урановых руд и радиевых вод. В тонне природного урана - 0,34 г радия. Поэтому в первой половине 20-го века, до того, как обнаружили крупные урановые месторождения, добыча радия из руды была незначительной. Например, из Яхимовских урановых руд до 1931 извлекли 39 г, из рудников США в 1911-1927 годах - 202 г радия. К 1940 году во всем мире было получено около 1 кг этого вещества. В 1916-1920 годах цена грамма радия достигала 175 тыс. долларов. До развития реакторного способа получения радиоактивных изотопов радий имел очень широкое применение, и мировой запас его к 1954 составлял около 2,5 кг (2500 кюри), на границе 20-го – 21-го веков запасы радия в мире составляли около 3 кг.

Как уже упоминалось, очищая уранинит из Яхимова и выделяя радий, М.Кюри разработала для этого нужную технологию и создала самый способ производства. С тех пор как стали известны лечебные свойства

радия, повсюду начались поиски радиоактивных веществ. В нескольких странах возникают проекты промышленного производства радия, в том числе - в Америке и Бельгии.

«По соглашению со мной, – пишет Мари – Пьер отказался извлечь материальную выгоду из нашего открытия; мы не взяли никакого патента и, ничего не скрывая, обнародовали результаты наших исследований, а также способы извлечения чистого радия. Более того, всем заинтересованным лицам мы давали требуемые разъяснения. Это пошло на благо производства радия, которое могло свободно развиваться, сначала во Франции, потом за границей, поставляя ученым и врачам продукты, в которых они нуждались. Это производство до сего времени использует почти без изменений предложенные нами методы получения радия.»

До 1898 не были открыты мощные радиоактивные источники на основе полония и радия. В 1899 их было еще очень трудно достать. Обладателями таких источников были только супруги Кюри в Париже (Франция), Гизель в Брунсвике (Германия) и химическая фирма Де Хаен в Ганновере (Ганновер - административный центр земли Нижняя Саксония, Германия).

Массовая переработка минерального сырья по методике Кюри под руководством Андре Дебьерна была начата Центральным обществом химических продуктов, согласившимся производить всю переработку по себестоимости, без прибыли. В 1902 году Академия наук отпускает супругам Кюри кредит в двадцать тысяч франков «на выделение радиоактивных веществ». В первую очередь были переработаны пять тонн минерала.

В 1904 вблизи Парижа появился первый радиевый завод, производивший препараты радия для врачей, занимающихся лечением злокачественных опухолей. На полупромышленной установке сначала перерабатывались концентраты смоляной руды Иоахимстальского месторождения, затем руды Португалии, карнититовые концентраты из США, позднее - руды с Мадагаскара. Основал этот завод Арме де Лиль, который субсидировал также новый журнал «Радий» – первое издание, целиком посвященное проблемам радиоактивности. Он предлагает Пьеру и Мари помещение при заводе. Супруги привлекают в помощь Ф. Одепина и Жака Дани. В январе 1904 года выходит первый номер обозрения «Радий», посвященного только радиоактивным продуктам. На рынке радий выступает как нечто самостоятельное. У него своя котировка и своя пресса. На бланке с заголовком завода Арме де Лиль вскоре будет печататься большими буквами: «Соли радия – радиоактивные вещества». Адрес для телеграмм: Радий – Ножан-сюр-Марн.

Из Америки в адрес Кюри приходит письмо: в Буффало намечено строительство радиевого завода, и американские технологи просят ученых дать им сведения, необходимые для разработки проекта. Супруги могут, запатентовав свои идеи и, закрепив таким образом право на промышленную добычу радия, извлечь из этого большую материальную выгоду. Кюри отказываются от коммерческих претензий, но отправляют письмо с подробными указаниями, как извлекать радий из руд. Чем скорее начнет работать завод, тем больше людей исцелит радий.

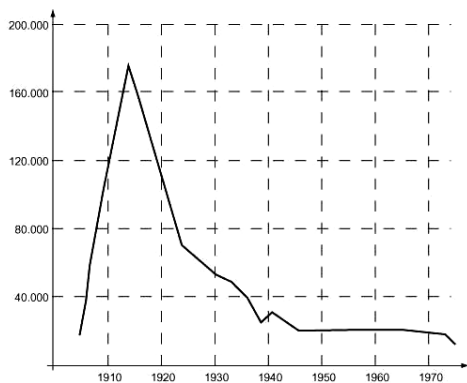


Рис. 2. Цена на радий (в долларах) в разные годы отражала баланс спроса и предложения.

Напомним, что в тонне природного урана максимально возможно количество радия - 0,34 г. Поэтому в первой половине 20-го века, до того, как обнаружили крупные урановые месторождения, добыча радия из руды была незначительной. Например, из Яхимовских урановых руд до 1931 извлекли 39 г, из рудников США в 1911-1927 - 202 г радия. К

1940 году во всем мире было получено около 1 кг этого вещества. В 1916-1920 цена грамма радия достигала 175 тыс. долларов.

В эту эпоху спрос на радий существенно превышает его производство. Радий, регулярно поступающий на рынок, становится самым дорогим веществом на свете. Один грамм радия стоит семьсот пятьдесят тысяч франков золотом. В начале 20-го века цена на радий начала стремительно расти и вскоре значительно превысила стоимость алмазов (в середине 1910-х – почти 180 тыс. долл. за грамм). При тогдашней цене золота (35 долл. за унцию) 1 г радия стоил столько же, сколько 160 кг золота.

Резкое подорожание радия в начале века было связано также с тем, что в конце 1903 австрийское правительство наложило эмбарго на вывоз из Иоахимсталя как самой урановой руды, так и остатков от её переработки и вскоре само построило там завод по добыче радия. К 1910 на нём получили уже 13 граммов радия, и до 1922 этот завод оставался европейским лидером по производству радия. Огромная цена радия стимулировала поиск его руд и добычу на всех континентах. В 1920–1930-е один за другим открывались новые предприятия по переработке урановых руд и добыче радия – как на своем сырье, так и на привозном. Завод в Ножане, организованный еще Пьером Кюри, работал на разнообразном сырье: урановую смолку

ввозили из Венгрии, Швеции, Канады и Колорадо, отенит добывался в самой Франции, а также привозился из Португалии, хальколит – из Богемии, карнотит – из Португалии и Юты (США), а торинит (содержащий уран ThO_2) – даже из Цейлона. Добывали торинит и в Японии. В Лондоне перерабатывали руду, добываемую на шахтах юго-западной оконечности Англии (полуостров Корнуолл), часть этой руды перевозили также на переработку во Францию. На заводе близ Стокгольма радий добывали из собственных урансодержащих сланцев и урановой смолки из Норвегии (которая в 1905 стала независимой). В Австралии радий получали из руд, найденных в южных пустынях.

Официально началом радиевой промышленности считается 1906 - год, когда Иохимстальский (Яхимовский) завод был впервые переведен на производство радия. В это время единственным источником радия в Европе была урановая смолка. (настуран) из Яхимова (Чехия). Производительность яхимовского завода в первые годы была 1 г/год и к 1940 достигла 4 г/год. При содержании в смоляной руде 50% U_3O_8 для получения 1 г радия требовалось переработать 7 т руды. Для получения 1 г. было необходимо 10000 т. дистиллированной воды, 450-500 т. химикатов и 1000 т. угля. Полный цикл операций, начиная с добывания руды и кончая получением очищенного хлорида радия, длился 9 месяцев. С 1909 по 1913 в Яхимове было добыто 7,723 г. радия.

В Табл. 1 приводятся данные по количеству радия, произведенному в Иохимстале.

Табл. 1. Производство радия в Яхимове.

Годы	Количество радия, г	Годы	Количество радия, г
1906-1913	7,8	1925 - 1935	48,76
1913-1929	31,24	1936 - 1940	12,5

Технология Кюри-Дебьерна включала такие стадии, как обогащение руды, химическое разложение рудного концентрата, получение сырого сульфата, перевод сырого сульфата в сырой хлорид, выделение хлористого радия из сырого хлорида методом дробной кристаллизации. В начале 20-го века по этому способу работали радиевые заводы Европы и Австралии. Этот же способ применяли в Яхимове для получения радиевых препаратов из 10 т остатков от переработки урановой смоляной руды. Работа велась под руководством Л.Хайтингера и Л.Ульриха 4 года и дала свыше 3 г радия (считая на металл). Хайтингер и Ульрих (1908) внесли в метод Кюри-Дебьерна небольшие усовершенствования, которые, не изменяя принципиальной схемы процесса, позволили несколько ускорить его и сократить расход реактивов

В США в 1914 в Денвере начал работать государственный завод, перерабатывающий карнотитовые руды месторождения штатов Колорадо и Юта. 1913 по 1922 США становятся основным поставщиком радия на мировой рынок. Радий добывался в штате Колорадо, а его извлечением занималось несколько компаний, лидером была «Стандард Кемикл», которая извлекала радий из карнотитовых руд. Пик добычи пришелся на 1921 – 35 г радия, всего же с 1913 по 1923 США получили 196 г радия. На американских фабриках уран выбрасывался как ненужный балласт или продавался за бесценок: основной целью был радий.

Несмотря на то, что США давали около 80% всего мирового производства радия, в 1923 все предприятия были закрыты, так как не выдержали конкуренции с крупным заводом в Бельгии.

Бельгийский завод (Оолен вблизи Антверпена) с 1923 перерабатывал концентраты смоляной руды из месторождения в провинции Катанга (Бельгийское Конго, владелец рудника бельгийский миллионер Лешьен, один из директоров «Всеобщей бельгийской компании»). Африканская руда оказалась очень богатой: она содержала в среднем 50% оксида урана, и если для получения 1 грамма радия в США надо было переработать 300–400 тонн карнотитовой руды, то заводу в Бельгии для того же требовалось всего 10 тонн. С 1922 по 1933 там было выделено 326 г радия. Пик добычи пришелся на конец 1920-х – 60 г радия в год. В 1925 Бельгийский завод давал 95% всей мировой продукции радия.

Регулярная добыча уран-содержащей руды в США началось в 1898 на базе карнотитовых песчаников Плато Колорадо в Колорадо и Юта, богатых ванадием. Открытие радия сделало руду ценной для извлечения радия. Уран стал побочным продуктом. К 1913 уран-ванадиевая провинция Плато Колорадо обеспечивала почти половину мировой поставки радия. Производство резко уменьшилось после 1923, когда появилось дешевое радиевое сырьё из бельгийского Конго и ванадий из Перу. Горная промышленность возродилась в 1930-ых из-за роста цен за ванадий. Американские урановые руды оказались активно востребованными в ходе Манхэттанского Проекта во время Второй мировой войны. Конец 1940-ых и в начале 1950-ых наблюдался бум добычи урана на западе США. Затем горная промышленность урана в США стала сворачиваться. В 1992 был закрыт последний карьер (Shirley Basin, Вайоминг). Однако рост цены на уран с 2003 вновь увеличили интерес к добыче урана в США.

Бельгийский радий доминировал на мировом рынке до 1936, т. е. до тех пор, пока в Канаде на базе руды, добываемой (с 1932) на побережье Большого Медвежьего озера (ПОРТ-РАДИЙ (Port Radium) - промышленный посёлок в Канаде, близ Сев. Полярного круга; порт на восточном берегу Б. Медвежьего оз. (Сев.-

Зап.территории). В 1933— 1960 - добыча урановых и радиево-серебряных руд), 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 обе фирмы заключили соглашение об объеме производства каждой из них и совместном установлении цен. В отличие от иоакимстальского и бельгийского заводов на заводе в Порт Хоуп применялся метод дробной кристаллизации не хлоридов, а бромидов. Процесс дробной кристаллизации начинался там при соотношении барий : радий, равном 1 : 4-10⁵. Данные о ценах и мировом производстве радия приводятся в **Табл. 2**.

Табл. 2. Мировое производство радия

Годы	Количество, г	Цена, фунты стерлингов за 1 мг	Годы	Количество, г	Цена, фунты стерлингов за 1 мг
1906-1913	7,8	14	1929	60	10
1923	20		1930	60	10
1927	26		1934	525	10

С 1934 США возобновили производство радия. Однако с этого момента нет данных о производстве радия в Бельгии (можно полагать, что около 60 г/год), и потому ниже приводятся данные о производстве радия только в США и в Канаде (см. **Табл. 3**).

Табл. 3. Производство радия (г) в Канаде и США

Годы	Канада	США	Годы	Канада	США
1933	3,02		1937	23,77	3,14
1934	6,1	1,01	1938	70	7,82
1935	7,64	3,33	1939	90	—
1936	15,54	2,76			

Производство радия в Канаде продолжалось до 1954, а в Бельгии – до 1960. С 1930-х весь рынок радия был под контролем бельгийских и канадских компаний. В небольшом количестве радий производили также в Англии, Франции, СССР. В Чехословакии его добывали (в Яхимове) вплоть до 1937.

Общее количество добытого радия увеличивалось быстрыми темпами. Если к 1916 во всем мире было получено 48 г радия, то через 10 лет его было уже 340 г. Постепенное накопление мировых запасов радия, который практически не расходуется (за 10 лет его количество уменьшается за счёт распада менее чем на 0,5%), привело к быстрому снижению цены более чем вдвое к началу 1920-х, а затем еще в несколько раз в последующие десятилетия.

Тем не менее, радий оставался очень дорогим элементом. В начале 20-го века цена радия значительно превышала цену равного количества золота. Самая высокая цена на радий была в 1912 г. (510 тыс. золотых рублей за 1 г). В настоящее время радия накоплено около 3 кг, и больше его практически не добывают. Более того, при переработке урановых руд радий считается вредным побочным продуктом, требующим безопасного захоронения.

1.3 Радий в России

1.3.1 Начало научных исследований

В России явлением радиоактивности заинтересовались сразу после ее открытия. 21.05. 1896 на заседании Физического отделения Русского физико-химического общества (РФХО) профессор Военно-медицинской академии Н.Г. Егоров демонстрировал снимки, полученные с помощью урановых солей. Одним из первых отечественных исследователей, занявшихся изучением физических свойств радиоактивных веществ, стал профессор Петербургского университета И.И. Боргман. (Первые препараты бромистого радия, которые использовали И.И. Боргман и его ученики, обошлись Физическому институту Санкт-Петербургского университета в 1,5 млн руб. за фунт и были выписаны из г. Брауншвейга).



БОРГМАН Иван Иванович (1849-1914) окончил Петербургский университет в 1870 и работал лаборантом на кафедре физики (1875-1883). С 1888 он – профессор Университета, с 1901 – директор Физического института при Университете. Одновременно Боргман преподавал на Высших женских курсах, в Технологическом и Электротехническом институтах. Основные работы Боргмана относятся к изучению электрических и магнитных явлений и тесно связаны с электротехникой. Он автор фундаментального труда «Основания учения об электрических и магнитных явлениях» (1893-1895). Работы Боргмана посвящены изучению природы электрических колебаний и разрядов в газах. Совместно с А.А. Гершуном Боргман открыл влияние рентгеновских лучей на электрический разряд. В 1904 он одним из первых обнаружил радиоактивность русских целебных грязей. Боргман был главой петербургских физиков и воспитал немало известных ученых. Совместно с Ф.Ф. Петрушевским Боргман

являлся создателем Физического института при Университете. В 1906 он был избран членом Государственного совета, но в 1907 вышел из его состава в знак протеста против роспуска 1-й Государственной Думы. Боргман был первым выборным ректором Университета (1905), но ушёл с этого поста в 1910 из-за нарушения полицией прав студенчества. Он был одним из организаторов и активным членом Русского физико-химического общества и в течение 25 лет (1875-1900) состоял редактором физического отдела журнала этого общества. По его инициативе было предпринято неперiodическое издание книг под общим названием «Новые идеи в физике». В 1905 И.И.Боргман, совершенствуя методику измерения активности слаборадиоактивных грязей, одним из первых сталкивается и с эффектом спонтанных движений лепестков электрометра, т.е. с действием космических лучей.

Исследования И.И. Боргмана получили развитие в научных трудах его ученика из Санкт-Петербургского электротехнического института В.К. Лебединского, ставшего позднее одним из основателей Нижегородской радиолaborатории, и преподавателя Военной электротехнической школы И.А. Леонтьева. Эти исследователи одними из первых определили природу гамма-излучения (демонстрация состоялась на заседании физического отдела РФХО, датирована 17.12.1902).

Исследования естественной радиоактивности природных объектов начались в 1904 года на базе физических лабораторий Московского и Санкт-Петербургского университетов и химических лабораторий Томского технологического института, Томского университета, Рижского политехнического института, Управления Кавказских Минеральных вод.

Радиационные исследования были обусловлены спросом и высокой стоимостью радиоактивных горных пород. Первые работы по изучению радиоактивных минералов в России принадлежат горному инженеру И.А. Антипову. В 1900 в коллекциях Геологического комитета при Горном департаменте Министерства государственных имуществ (Санкт-Петербург), он обнаружил радиоактивные образцы, привезенных из Ферганы лаборантом Б.Г. Карповым. Впоследствии с радиоактивными горными породами стали связывать сильную ионизацию воздуха и радиоактивность минеральных источников и грязей.

С 1910 в России создаются специализированные радиологические лаборатории для исследования минеральных источников, целебных грязей, почв и воздуха климатических курортов. Вследствие развития этого направления к началу 1920-х годов в России происходит становление самостоятельной прикладной науки – радиобальнеологии.

В Артиллерийской академии (г. Санкт-Петербург) изучением отклонения в магнитном поле излучения радия занялся профессор А.Л. Корольков. 11.03.1903 на заседании РФХО он сделал доклад по ионизации воздуха лучами Беккереля. В апреле 1903 года с явлением искусственной радиоактивности сталкивается Н.А. Орлов, работавший в физической лаборатории Медицинской академии. Изучая действие лучей радия на металлы, он обнаружил, что алюминиевый кружок, которым закрывался контейнер с радиоактивным препаратом, стал радиоактивным. Причём эта радиоактивность не устранялась даже при химической чистке поверхности. В 1900 году в Новороссийском университете (г. Одесса) явлением радиоактивности начал заниматься профессор Н.Д. Пильчиков. В 1901 году он обнаружил, что препараты радия создают ионизационное поле, которое может деформироваться под действием магнитного поля, и показал, как это может быть использовано для измерения напряженности последнего.

Профессор Московского университета Алексей Петрович Соколов был крупнейшим из русских ученых, занимавшихся радиоактивностью природных объектов в начале XX века. В 1903 году на заседании Русского бальнеологического общества в Пятигорске он впервые в мировой практике отметил важность ионизации и радиоактивности атмосферного воздуха для бальнеологии и климатотерапии. А.П. Соколов исследовал воды Нарзана, Елизаветинского источника (Пятигорск), источника Ессентуки №17, московского водопровода, а также грязи Тамбуканского озера (Пятигорск), Куяльницкого и Хайжтбейского лиманов (Одесса), Сакского и Мойнакского озер (Евпатория), Сергиевских и Столыпинских минеральных вод (Самарская губерния). Почти все образцы оказались радиоактивными. В 1912 году он создал радиологическую лабораторию при Физическом институте Московского университета, куда со всей страны начали поступать образцы минералов, руд, воды различных минеральных источников. Для этого профессор установил контакты с минералогическими учреждениями и краеведами различных районов страны и организовал экспедицию на Урал по поиску радиоактивных минералов под руководством своего ученика и ассистента К.П. Яковлева. А.П. Соколов написал 20 научных работ по вопросам радиоактивности природных объектов. Помимо научно-исследовательской деятельности, он организовал курс радиоактивности в Московском университете и готовил специалистов в этой области. Его ученики (В.И. Баранов, В.А. Соколов, Е.С. Щепотьева) стали одними из первых русских радиологов.

В 1903 профессор физики Московского университета Алексей Петрович Соколов (1854-1928) приступил к изучению радиоактивности вод минеральных источников и лечебных грязей из разных мест России, а также радиоактивности воды из московского водопровода. Летом 1903 он установил, что углекислый газ минерального источника «Нарзан» радиоактивен, а около пятигорского фонтана Юцкого

водопада воздух ионизирован. В дальнейшем А.П. Соколов исследовал радиоактивность других минеральных вод Кавказа, лечебных грязей, воздуха. Он отметил влияние ионизации воздуха на организм человека и впервые в России начал изучение ионизации воздуха и газов минеральных источников. Он утверждал, что изучение радиоактивности воздуха имеет большое значение для бальнеологии и климатотерапии, т. к. ионизация и радиоактивность атмосферного воздуха оказывают влияние на организм человека. В университете А.П. Соколов читал курс «Радиоактивность», но практические занятия по этому курсу ему удалось организовать только через десять лет. А двумя годами раньше он основал радиологическую лабораторию в Москве, где впервые исследовали радиоактивность ферганской руды, из которой в 1921 были получены первые советские концентрированные препараты радия.

Почти одновременно с А.П.Соколовым к изучению радиоактивности природных объектов приступили проф. И.И.Боргман в Петербургском университете и проф. П.П.Орлов в Томском университете. Радиологическая лаборатория, организованная в 1909 П.П.Орловым много лет была центром изучения радиоактивных веществ Сибири. Одесская радиологическая лаборатория, организованная в марте 1910 Е.С.Бурксером, сосредоточила своё внимание на измерениях радиоактивности атмосферы, вод, целебных грязей, минералов и руд Украины, Крыма и Кавказа.



В начале XX века исследования радиоактивности минеральных источников и грязей развернулись и в других районах России.

Профессор Томского университета П.П. Орлов с 1904 года изучал радиоактивности природных объектов Сибири и Алтая: собирал коллекции радиоактивных минералов, изучал воды и минеральные источники Сибири и Алтая. Он проводил свои исследования в химической лаборатории с использованием специального оборудования, выписанного из-за рубежа. В 1917–1926 читал разработанный им курс лекций «Радиоактивные элементы, их свойства и нахождение в природе» на физико-математическом факультете Томского университета.

Минеральные источники Алтая изучал и лаборант Томского технологического института В.С. Титов. В 1907–1908 вместе со студентом В.П. Марковым он определил, что радиоактивность воды и газа Белокурихинских термальных источников в 9 раз больше, чем Нарзана. Минеральные воды Забайкалья изучал доктор И.А. Багашев. В 1905 он опубликовал работу, содержащую описание 165 минеральных источников и результаты 61 анализа их вод, в том числе и на радиоактивность. Много сделал для определения радиоактивности природных объектов Сибири химик-радиолог Л.Н. Богоявленский. В 1920 он, будучи сотрудником Геологического комитета, был направлен в Алтайскую губернию исследовать горячие источники у села Новая Белокуриха. Геологическая карта этого района еще не была составлена, поэтому Богоявленский разработал собственную систему радиационного поиска. Свои измерения он назвал радиометрической съемкой – по аналогии с геодезической и геологической. Этот термин и сама система поиска были приняты и другими исследователями.

Пятигорские, Ессентукские, Железноводские, Кисловодские целебные источники исследовал инженер-технолог Э.Э. Карстенс, работавший в химической лаборатории Кавказских Минеральных Вод (Пятигорск). В отличие от многих других ученых он измерял радиоактивность источников в полевых условиях, а не в лаборатории. Э.Э. Карстенс определил радиоактивность 26 минеральных источников и сгруппировал их по активности. Выпускник Московского университета химик-радиолог В.И. Спицын в 1914–1921 изучал грязи, минеральные породы и источник, в частности, в Кубанской области в местечке Алексеевский Горячий Ключ на Кубани.

В 1910 году при Химическом отделе Одесского отделения Русского технического общества создана Одесская радиологическая лаборатория под руководством химика-радиолога Е.С. Бурксера для исследования на радиоактивность атмосферы, воды, целебных грязей, минералов и руды Украины, Крыма и



Кавказа. Это был один из первых научных радиологических центров, оказавших влияние на развитие исследований в других регионах России. Одесская лаборатория также организовывала экспедиции – на Одесские лиманы, источники Кавказа, в Пензенскую губернию, на Кубань, климатические курорты побережья Азовского моря и Астраханской губернии. «Труды химической и радиологической лабораторий», выпускавшиеся Е.С. Бурксером в 1911–1913, стали первым в России периодическим печатным радиологическим изданием.

К началу 1914 в России существовало четыре радиологические лаборатории, которые в занимались измерениями радиоактивности отечественных природных объектов воздуха, минеральных вод, минералов, горных пород, руд, целебных грязей. Все лаборатории поддерживали постоянную связь с Минералогической лабораторией, организованной в

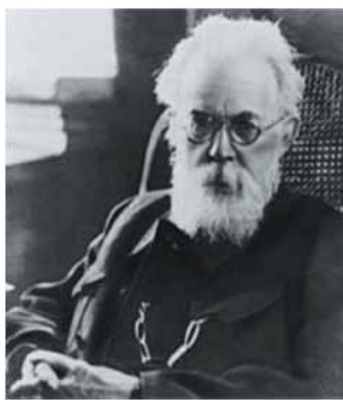
1911 при Геологическом и минералогическом музее Академии наук. В ней В.И. Вернадский вместе с К.А. Ненадкевичем занимались исследованием радиоактивных минералов и руд из Ферганы. В этой лаборатории работали Б.А. Линденер, А.Е. Ферсман, Л.С. Коловрат-Червинский, Б.Г. Карпов, В.Г. Хлопин.

В 1904 в Санкт-Петербурге исследованием радиоактивности некоторых целебных грязей занялся и профессор И.И. Боргман. Заинтересовавшись действием целебных грязей на развитие бактерий, он обратился с просьбой к доктору Е.С. Лондону. Проведя весной того же года соответствующие наблюдения в Институте экспериментальной медицины, Лондон сообщил Боргману о замедляющем действии на развитие бактерий выделяющейся из грязи эманации. Следует отметить, что Е.С. Лондону и С.В. Гольдбергу принадлежат первые в России попытки изучения действия радия на здоровье человека и животных. Известно, что в этих целях в 1903 году С.В. Гольдберг прибинтовывал на 3 часа коробочку с 75 мг бромистого радия к своему левому предплечью, в результате чего на этом месте через несколько дней у него образовался долго не заживавший нарыв. Е.С. Лондон после полумесячной работы с радием получил ожог пальцев и ладоней. Эксперимент с мышами, подвергнутыми излучению радия, привел к их гибели. Из всего этого был сделан вывод о том, что в лечебных целях препараты радия должны использоваться кратковременно и в малых дозах. Итогом проведенных исследований стало издание в 1911 году Е.С. Лондоном первой в мире монографии по радиобиологии «Радий в биологии и медицине».

Из дореволюционных исследований по радю и радиоактивности можно упомянуть следующие. В 1910 Л.С. Коловрат-Червинский составил «Таблицы констант радиоактивных веществ», включавшие все известные к тому времени радиоэлементы (приводились данные о периодах полураспада, типах излучения, величинах пробега α -частиц и коэффициентах поглощения β - и γ -лучей). По предложению В.И. Вернадского образована специальная комиссия по радиевой проблеме. 10 ноября Вернадский представил докладную записку, где обосновал необходимость изучения радиоактивных руд Урала, Сибири и Средней Азии; 23 ноября комиссия одобрила предложения Вернадского. 29 декабря на Общем собрании Академии наук Вернадский произнес программную речь «Задачи дня в области радия». В частности, он говорил: «Перед нами открываются в явлениях радиоактивности источники атомной энергии, в миллионы раз превышающие все те источники сил, которые рисовались человеческому воображению». В 1914 Вл. И. Спицын в лаборатории неорганической и физической химии Московского университета разработал комплекс задач практикума по радиоактивности. В 1917 Вл. И. Спицын впервые в России применил радиоактивные индикаторы для изучения химических свойств веществ (растворимости солей тория в кислотах).

Российская академия наук включилась в работу по изучению радиоактивности минералов в 1907 году (исследования Л.Л. Зайцевой и Н.А. Фигуровского). По предложению академиков А.П. Карпинского, Ф.Н. Чернышева и В.И. Вернадского было принято решение начать систематическое изучение на территории России радиоактивных минералов, кроме того, предполагалось проводить исследования радиоактивности водных источников и воздуха. В 1910 году В.И. Вернадский представил в комиссию Академии наук документ «О необходимости исследования радиоактивных минералов Российской империи», которая положила начало Трудам радиевой экспедиции. Экспедиция начала свою работу в 1914 году. К 1918 было выпущено десять номеров Трудов с отчетами о проделанной работе по поиску радиоактивных руд и измерению радиоактивности природных объектов. В 1911–1913 Академией наук были организованы первые исследования радиоактивных минералов в Забайкалье, Закавказье, Фергане, на Урале, в которых приняли участие В.И. Вернадский, профессор Я.В. Самойлов, К.А. Ненадкевич, В.И. Крыжановский, А.Е. Ферсман (Геологический и Минералогический музеи Академии наук России), Г.И. Касперович (Московский университет), Е.Д. Ревуцкая (Высшие женские курсы, Москва) и другие.

В 1914–1916 В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, В.И. Крыжановский, Е.Д. Ревуцкая, К.А. Ненадкевич, а также Д.И. Мушкетов (Геологический комитет), Д.В. Наливкин (Горный институт), Л.С. Коловрат-Червинский (Минералогическая лаборатория АН), В.А. Зильберминц (Санкт-Петербургский университет) и другие исследователи предпринимали экспедиции на Урал, Кавказ, в Среднюю Азию, Сибирь, Забайкалье, Южное Прибайкалье. В связи с первой мировой войной экспедиции пришлось прервать, собранные материалы были доставлены в Геологический комитет и Минералогическую лабораторию АН. В 1915 году под руководством В.И. Вернадского создана Комиссия по изучению естественных производительных сил России. После Октябрьской революции она развернула большую экспедиционную и научно-исследовательскую работу по изучению полезных ископаемых страны, географическому описанию, составлению почвенной карты и поискам месторождений радиоактивных минералов и руд.



Из ранних послереволюционных работ можно упомянуть следующие достижения. В 1921 В.Г.Хлопин, М.А.Пасвик (жена Хлопина) и И.Я.Башилов получили (из руд Тюямуонских месторождений) первые препараты отечественного радия, а в 1924 В.Г.Хлопин установил теоретические закономерности дробной кристаллизации радиоактивных веществ. 15.04.1921 Государственный ученый совет Наркомпроса учредил при Академии наук Радиевую лабораторию и утвердил В.Г. Хлопина ее заведующим. В Петрограде под председательством М.П. Кристи была образована комиссия по реорганизации Государственного рентгенологического и радиологического института. 23.11.1921 комиссия, в работе которой приняли участие В.И. Вернадский, А.Ф. Иоффе и М.И. Неменов, предложила преобразовать с 1.01.1922 Институт в три самостоятельных научно-исследовательских учреждения: 1) Рентгенологический и радиологический институт – директор М.И. Неменов; 2) Физико-технический рентгенологический институт – директор А.Ф. Иоффе; 3) Радиевый институт – директор В.И. Вернадский.

Радиевый институт создан в 1922 году по инициативе и под руководством академика В.И. Вернадского путем объединения всех имевшихся к тому времени в Петрограде радиологических учреждений: Радиевой лаборатории Академии наук, Радиевого отделения Государственного рентгенологического и радиологического института и Радиохимической лаборатории. В плане научного руководства новому институту были подчинены радиевый рудник и завод в Бондюге (Татарстан). На этом заводе В.Г. Хлопиным и М.А. Пасвик в декабре 1921 года были получены первые в России высокообогащенные препараты радия. Государственный Радиевый институт стал центром, в котором зародилась и проходила становление отечественная атомная наука и техника.

В 1925 на совершенно новую область практического применения препаратов радия указал проф. Л. В. Мысовский. В физическом отделе института были произведены опыты, которые показали, что гамма-лучи радия могут быть применимы для просвечивания толстых металлических отливок с целью обнаружения в них раковин и других дефектов.

Гиредмет - Геологический институт редких металлов - был образован в 1931-м в Москве. Возглавила его В.Глебова. Хотя он не являлся академическим учреждением, его сотрудники, занимавшиеся ураном, получили классическую подготовку в институтах АН и за границей. Так, З.Ершова, первая заведующая Лаборатории N 1 Гиредмета, где и были сосредоточены урановые проблемы, в 30-х годах стажировалась под руководством академика В.Хлопина и И.Башилова, известного геолога и химика, а также в 1937-м - в лаборатории Марии Кюри во Франции. В 1931 году И.Я. Башилов был утвержден в ученом звании профессора и назначен научным руководителем Гиредмета и одновременно заведующим лабораторией радия в этом институте.



Глебова (ур. Шмулевич) Вера Ильинична (1881-1935) – один из организаторов советской радиевой и редкоэлементной промышленности СССР. Окончила университет в Лозанне (1911), работала ассистентом кафедры химии в одном из швейцарских университетов. После 1917 на партийной работе в отрядах Красной гвардии, затем секретарь Енисейского губкома партии. С 1921 – на руководящей работе в ВСНХ. В 1924 организовала в Институте прикладной минералогии Отдел редких элементов. В его составе по предложению Глебовой была учреждена секция редких металлов, которую она же и возглавила. В 1925 Совет труда и обороны принял постановление об организации Треста «Редкие элементы». Председателем правления горно-химического треста была В.И.Глебова. В 1926 году в Москве родилось советское производство редких элементов, в т.ч. из радиоактивного сырья (московский завод «Редэлемент»). Работы в области геологии и промышленного использования редких металлов.

Организатор научно-исследовательского института редких металлов «Гиредмет» (1931) и его первый директор.

1.3.2 Первые уран-радиевые рудники в России

В период завоевания Россией Туркестана конце 19-го века Ферганскую долину пересекала Среднеазиатская железная дорога и начались поиски полезных ископаемых в ее окрестностях (геологическая разведка на Юге Киргизии начата в 1899). Предприниматель В.А.Спечев нашёл при помощи местных жителей рудное месторождение Туя-Муюн и сделал заявку на него как на залежь медных руд. Здесь, в северных предгорьях Алайского хребта, в 35 км к юго-западу от г. Ош в Тюя-Муюне (Ферганская долина) располагалась древняя шахта с медной рудой. Местное население издавна добывало здесь медь, а в средние века рудник активно разрабатывался китайцами. В.А. Спечев собрал в Тюя-Муюне образцы руд, среди которых оказались и урановые минералы. Эти образцы были завезены в Ташкент, а затем при содействии командированного в Туркестан химика из Геолкома Б.Г. Карпова переданы в Горный институт Петрограда, где профессор Иван Александрович Антипов нашёл в двух образцах кальцита налёты чешуйчатого сложения из хальколита или медного уранита. Аналитически уран был тогда же определён Б.Г. Карповым. В 1900 на заседании Петербургского минералогического общества И.А. Антипов сообщил: *«До сих пор урановые соединения встречались в России как величайшая редкость. Минерал, доставленный Карповым, в практическом отношении представляет интерес как богатая урановая руда».*

В 1904 на этом месторождении горный инженер Х.И. Антунович начал разведочные работы. С 1908 работы велись им же организованным «Ферганским обществом для добычи редких металлов». Исследование ферганских урановых минералов продолжил К.А.Ненадкевич, посетивший Тюя-Муюн в 1908-1910 и в 1912 опубликовавший свои исследования. Он показал, что основным носителем урана является водный уранилванадат кальция, $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который он предложил называть тюямунитом. В 1907-1913 Тюя-Муюнское уранованадиевое месторождение эксплуатировалось частным «Ферганским акционерным обществом для добычи редких металлов», имевшем в Петербурге пробный завод для переработки этой руды (построен в 1908). В 1913 в Берлине было учреждено Международное акционерное общество для извлечения туркестанского радия. За время существования Ферганского общества добыто 820 т руды, из них 655 т вывезено в Петербург и переработано на препараты урана и ванадия.

С началом первой мировой войны изучение радиоактивных минералов и руд на юге Киргизии почти прекратилось, хотя в 1915-1916 продолжались экспедиционные исследования под руководством акад. В.И. Вернадского. Только в 1922 сюда была отправлена экспедиция. В её задачу входила как разведка, так и добыча радиевой руды. В её составе было всего 8 специалистов: геологов минералологов, геохимиков. В тяжелых послереволюционных условиях, в окружении банд басмачей, уже в 1922 в Туя-Муюне была организована промышленная добыча руды. Запасы месторождения оценивались в 15-20 г. радия, 60 т. урана, 120 т. меди. Ферганская руда довольно бедна ураном (выдаваемая на поверхность руда содержит 0,5% U_3O_8), но у неё важное преимущество - отсутствие тория, что оказалось важным для установления отечественного эталона радия. О своеобразии Туя-Муюнского месторождения говорит факт, что уран и радий-содержащие минералы получили названия: ферганит, туя-муюнит, алаит, туранит. Было установлено, что месторождение представляет собой систему трубчатых и пещерообразных полостей карстового типа выполненных рудным телом. В ходе экспедиционных исследовательских работ было попутно найдено крупное месторождение сурьмы в районе Шахимардана, здесь уже более 70 лет работает Кадамджайский сурьмяной комбинат. Начальная производительность рудника – 500 т. руды в год. Из неё возможно получить 2 г радия, что обеспечило сырьевую базу для создания отечественного производства радия.

В 1923 рудник был передан для промышленной эксплуатации Объединению Бондюжских химических заводов, в составе которого под руководством И.Я. Башилова, разработавшего технологию извлечения радия из сложных тюямунских руд, был создан радиевый завод. Оработка месторождения велась подземным способом и была прекращена в 1936 из-за обилия подземных вод на глубине 220 м. В наше время гора «Академическая» скрывает лабиринт из выработок древних рудокопов, шахт и штреков радиевого рудника, естественных карстовых полостей. В «Пещеру Ферсмана» ведет одна из штолен рудника.

Всего было здесь добыто около 5 тыс.т. руды с содержанием 1 г. радия в 250-300 т.руды.

С 1927-го года добыча радиоактивных элементов началась и на другом среднеазиатском руднике - Табошар. Крупный рудник (лагерь НКВД) заработал на этом месторождении в 1945.

В начале века в Петербурге, в Минералогической лаборатории, практическим изучением радиоактивных минералов начали заниматься В.И. Вернадский и К.А. Ненадкевич. В 1922 в Петрограде создан Радиевый институт; его директором стал В.И.Вернадский (1863–1945). За год до этого в нашей стране первые препараты радия из отечественной ферганской руды получили радиохимик Виталий Григорьевич Хлопин (в будущем – академик и директор Радиевого Института) и физикохимик и металлург Иван Яковлевич Башилов (1892–1953), предложивший технологию извлечения радия, урана и ванадия (эти элементы содержатся в минерале карнотите).

1.3.3 Первые радиевые заводы

После революции единственным известным к этому времени месторождением урана в России было Среднеазиатское месторождение в Тюя-Муюне. Руда этого месторождения, по данным разных авторов, содержала 0,14–4,52% U_3O_8 . Кроме урана, в руде находились ванадий (1,83–6,37%) и медь (3,10–10,88%). Эта руда перерабатывалась с целью извлечения ванадия, меди и урана, а в остатках содержался практически весь радий. Выработывавшиеся на заводе соединения урана и ванадия экспортировали в Германию; остатки же от обработки руды соляной кислотой, состоящие из сульфатов кальция, бария и радия в смеси с природными силикатами, накапливались на заводских складах. Как извлечь радий из этих остатков – никто не знал.

Здесь надо отметить, что Ферганское общество крайне неохотно допускало специалистов к изучению тюямунитовой руды и способов её переработки. Тем не менее В.А.Богородский (1878—1914) сперва в Москве и Юрьеве (ныне г.Тарту), а затем в Петербурге, в Главной палате мер и весов получил 5 г остатков для исследований. В остатках он нашёл 30,64% сернокислого бария; радиоактивность их была равна 0,3 активности урановой смолки. Богородский предложил метод разложения руды, новизна которого

заклучалась в том, что перевод равновесного сульфата бария в карбонат проводился сплавлением сульфата с содой, а не многократным кипячением с раствором соды (способ Кюри-Дебьерна). Новым было и отделение радия от бария перегонкой. Работая в полукустарных условиях, он сделал полный анализ состава остатков, а затем, в конце 1912 г., выделил препарат, способный светиться в темноте. Ампулу с ним Василий Андреевич постоянно носил при себе, в жилетном кармане, и не расстался с ней даже тогда, когда тяжело заболел и был направлен на лечение в Италию. Там Бороодовский и умер 28.01.1914, возможно, от лучевой болезни.

Ферганское общество пыталось привлечь М.Кюри к изучению туркестанского сырья, но она отказалась и рекомендовала поляка Я. Даньша, который предложил оригинальную технологию переработки радиоактивных остатков. Однако его условия оказались неприемлемыми для владельцев завода. Среди немецких учёных, занимавшихся этим вопросом, был профессор Э.Эблер, который разрабатывал методику получения радиевых препаратов из остатков от извлечения урана и ванадия. В 1914 Э.Эблер и В.Бендер использовали для восстановления сульфатов прокалывание их с углём. Этот способ требует высокой температуры и мало пригоден для сырых сульфатов, содержащих много кремнезёма. Немцы решили использовать результаты опытов Эблера и учредили в Берлине Международное акционерное общество для извлечения туркестанского радия, в которое на правах пайщика вошло Ферганское общество. Его завод в 1913 был закрыт, а имевшиеся запасы сырья были подготовлены к отправке в Германию. Начавшаяся 1-ая Мировая война этому помешала.

В мае 1914 Одесская радиологическая лаборатория, получив от Ферганского общества 500 кг радиоактивных остатков, приступила к опытам по извлечению из них радия. В дальнейшем предполагалось создать первый русский радиевый завод. В лаборатории был получен радиоактивный хлористый барий. Но в 1915 эти работы были остановлены.

В 1917 В.Г.Хлопин и Л.Н.Богоявленский применили к выделению радия из остатков метод Эблера, основанный на восстановлении сырого сульфата до сульфида.

Война сильно затормозила работы по радио в России, что не осталось без последствий. В первые годы войны русская армия почти не использовала светящиеся составы постоянного действия, хотя их производство было налажено за границей и они широко применялись в артиллерии, авиации и подводном флоте. Получением таких составов в 1914 занялся завод Ж. Дана в Жиф (Франция), на котором помощником заведующего производством служил русский инженер Богоявленский, прекрасно знавший методы их получения. Производство первых русских светящихся составов постоянного действия начал в 1917 вернувшийся из Франции Л.Н.Богоявленский, который привёз с собой небольшое количество бромистого радия.

18.03.1918 на заседании Президиума ВСНХ член президиума, заведующий Отделом химической промышленности Л.Я.Карпов, сообщил со слов бывшего у него на приёме инженера Л.Н. Богоявленского, что в Петрограде имеются большие количества радиоактивных остатков и отборной урановой руды. Радиоактивные остатки урано-ванадиевой руды, принадлежащие Ферганскому обществу (содержание радия примерно 2,4 г), были незамедлительно конфискованы и объявлены государственным достоянием. В июне 1918 при Комиссии по изучению естественных производительных сил Академии наук (КЕПС) был создан Технический совет по организации и эксплуатации пробного радиевого завода под председательством В.Г.Хлопина (позднее этот совет заменен Коллегией с включением в её состав представителя Высшего совета народного хозяйства – ВСНХ).

В конце мая 1918 возникла угроза вторжения немецких войск в Петроград. В такой обстановке А.Е.Ферсман, В.Г.Хлопин, А.А.Яковкин, Л.М.Лялин, Л.С. Коловрат-Червинский и К.К. Матвеев 21 мая обратились в Совет Народных Комиссаров с докладом о необходимости незамедлительной эвакуации в глубь России радиевой руды, «так как сырью, пока оно находится в Петрограде, угрожает несомненная опасность вследствие большого интереса к радио, проявленного со стороны Германии». 12.07.1918 руду погрузили в тринадцать вагонов и отправили на Урал, в Березники, в сопровождении заведующего секцией радиоактивных металлов отдела химической промышленности ВСНХ Л.Н.Богоявленского. В конце июля состав с рудой благополучно прибыл на станцию Солеварни. Все бочки с радиоактивными остатками и рудой были помещены в сарай Березниковского содового завода.

Имея опыт обращения с радиоактивными материалами, Леонид Николаевич взялся за организацию Пробного радиевого завода на базе Березниковского содового завода на Урале.

ОАО «Березниковский содовый завод» (БСЗ) на реке Каме (Пермская область) - одно из крупнейших предприятий химической отрасли и старейшее из содовой группы в России. Основан в 1883 на левом берегу Камы в селе Березники Соликамского уезда Пермской губернии. Он принадлежал русско-бельгийскому акционерному обществу «Любимов, Сольве и К° и был первым в России предприятием, которое вырабатывало соду аммиачным способом. Завод

рекомендован Карповым для радиевого производства, поскольку на нём имелись большие запасы соды, необходимой для переработки осадков по способу Кюри-Дебьерна.

Местные советские власти изо всех сил тормозили работы. Уральский областной совнархоз, считая себя независимым, не находил нужным подчиняться распоряжениям центральной власти. Богоявленский писал жалобы во все инстанции. В дело вмешался В.И. Ленин: *«Предписываю Березниковскому заводу немедленно начать работы по организации радиевого завода согласно постановлению Высовнархоза. Необходимые средства отпущены Совнаркомом. Работы должны вестись под управлением и ответственностью инженера-химика Богоявленского, которому предлагаю оказать полное содействие. Предсовнаркома Ленин»*. Новому производству была оказана финансовая поддержка. На строительство радиевого завода Совнарком выделил значительные по тем временам средства – 418850 рублей, в октябре они поступили, и были начаты работы по оборудованию пробного завода. После посещения завода В.Г. Хлопиным, во второй половине декабря 1918 лаборатория начала действовать. Однако 27 декабря Березники были заняты войсками Колчака.

Богоявленский Леонид Николаевич (1881, Торжок - 1943, Ленинград), геофизик и радиолог. Профессор (1935). Организатор производства радия в СССР. Автор технологии изготовления светящихся составов постоянного действия. Основоположник новой отрасли науки - радиометрии и методов радиометрической разведки полезных ископаемых. С 1922 и до конца жизни зав. Радиометрической лаборатории Главной палаты мер и весов, одновременно с 1930 доцент Ленинградского горного института.

Богоявленский Леонид Николаевич (1881-1943) Учился в Киевском политехническом институте (до 1906), в Парижском университете (1910). Защитил диплом в Тулузском химическом институте (1912). Геофизик. Инженер-химик. Работал в Лондоне и Париже на химических заводах. Заведовал отделом (1915) фракционирования солей бария - радия Завода Данна (около Парижа). С 1917 - в России. Работал в области производства светящихся составов. Заведовал секцией радиоактивных веществ и редких металлов отделения химической промышленности ВСНХ. Руководитель Радиевого завода в г. Березники (1918). Провел радиометрическую съемку на Алтае по заданию Геологического комитета (1919-1922). Заведовал радиологической лабораторией Главной палаты мер и весов в г. Петрограде (1922). Доцент Ленинградского горного института (1930).



Леонид Николаевич **Богоявленский** (1881–1943) – личность легендарная. Он учился в Дерптском университете, затем в Киевском политехническом институте. Увлёкся революционными идеями, устраивал сходки, изготавливал взрывчатые вещества, находился под арестом, сидел в тюрьме. Вынужден был уехать во Францию. Учился в Парижском, затем Тулузском университете, окончив который в 1912, получил звание инженера-химика. Некоторое время работал исследователем в одной из фирм в Лондоне, но вернулся во Францию. Был принят на работу в лабораторию Жака Дана в Жифе (близ Парижа), где занимался конечной стадией производства радия. Одновременно заинтересовался светящимися составами длительного действия. В Февральскую революцию Богоявленский вернулся в Россию. Привез с собой подаренный ему французами препарат радия, который использовал в работе по изготовлению светящихся составов. Октябрьская революция привела Леонида Николаевича на работу в Химический отдел Высшего совета народного хозяйства (ВСНХ). Имея опыт обращения с радиоактивными материалами, он занялся организацией работ по получению русского радия. Именно Богоявленский обратил внимание заведующего химическим отделом ВСНХ Л.Я. Карпова на имеющиеся в Петербурге остатки от переработки среднеазиатских урановых руд, содержащие радий. Леонид Николаевич взялся за организацию Пробного радиевого завода на базе Березниковского содового завода на Урале. Преодолев множество преград, не без личной помощи председателя Совнаркома В.И. Ленина, Богоявленский создал промышленную установку и в сентябре 1918 начал переработку радиевого сырья. В декабре этого же года в Березники вступила Белая Армия, но работа, по имеющимся сведениям, продолжалась. Сам Леонид Николаевич у белых подозрений не вызывал. Он производил впечатление интеллигентного, знающего человека, говорящего по-французски, к тому же неплохо играл на фортепьяно и скрипке. В июне 1919 после вхождения в Березники Красной Армии Богоявленский вместе с ушедшими белогвардейцами попал в Сибирь в Томск. Здесь он занимался изучением сибирских радиоактивных минералов (в частности – радоновыми источниками в Белокурихе (Алтай)). В ноябре 1919 в Томск вступила Красная Армия. В 1920–1921 Богоявленский занимался вопросами радиометрической съемки территории Сибири. В процессе работы пришел к убеждению, что открыл предсказанные Ж.Перреном ультра-Х-лучи, исходящие от Земли, Солнца и планет, которые возбуждают распад радиоактивных атомов и влияют на скорость их распада. Позднее, уже работая в Петроградской Радиологической лаборатории Палаты мер и весов, Богоявленский предпринял измерение периода полураспада полония в различных местах территории России. Он предполагал, что период полураспада радиоактивных элементов в разных местах существенно отличается, так как атомы тяжелых элементов неравномерно поглощают ультралучистую энергию, исходящую из центра Земли. Предположения Богоявленского не нашли подтверждения, но они характеризуют неуемность его постоянно ищущей натуры. Л.Н. Богоявленский проявил себя и в других крупных делах. Наряду с В.Г. Хлопиным он многое сделал для создания отечественных эталонов радия. Кроме того, в 1926–1927 он вместе с А.А. Черепенниковым был в составе Северной экспедиции АН СССР, где они обнаружили радий в нефтяных пластовых водах Севера России (район г. Ухта, Республика Коми). Следствием этого исследования явилась организация уникального радиевого промысла. В период

блокады Ленинграда Богоявленский с семьей оставался в осажденном городе, где сначала потерял сына, а в январе 1943 года скончался и сам. Похоронен он в братской могиле у Вечного огня на Пискаревском мемориальном кладбище.

Летом 1919, после изгнания белогвардейцев Красной Армией, Л.Н.Богоявленский ушёл с войсками Белой Армии, бросив радиевое производство на произвол судьбы.

В ноябре 1919 уполномоченный Коллегии Отдела химической промышленности ВСНХ В.Г.Хлопин пригласил на должность заведующего пробным радиевым заводом при Академии наук Ивана Яковлевича Башилова, недоучившегося студента металлургического факультета Петроградского политехнического института. После назначения И.Я.Башилова заведующим заводом Коллегия образовала для поездки в Березники комиссию под председательством Л.С.Коловрат-Червинского. Ознакомившись с состоянием дел на содовом заводе, комиссия пришла к выводу, что выбор места дислокации пробного радиевого завода неудачен: *«Опытный завод более целесообразно установить на одном из наших заводов, обладающем более подходящей аппаратурой и свободными помещениями для производства, для рабочего и служебного персонала. Из приволжских заводов наиболее пригоден Бондюжский, как по своему местоположению, так и в смысле оборудования и наличия опытного рабочего персонала. Перевозка руды водным путём (по Каме) не встретит препятствий».*

ВСНХ решил отправить радиевое сырьё на Бондюжские химические заводы. В мае к бондюжским заводским причалам «Тихие горы» (с 1967 г. Менделеевск) пришёл под разгрузку караван баржей, доставивший туркестанскую руду, радиоактивные остатки, инвентарь и аппаратуру для пробного завода.

Бондюг – село при впадении речки Бондюжанки в Каму. **Менделеевск** расположен на правом берегу Камы и на реке Тойма (приток Камы), в 238 км от Казани, в 170 км от Ижевска, в 1000 км от Москвы.

В этой связи следует вспомнить об известном русском предпринимателе Петре Капитоновиче Ушкове (1839–1897) – основателе комплекса передовых химических предприятий на берегах Камы в селе Бондюги. Его заводы, начало которым было положено в 1868, производили соду, поташ, едкое кали, серную и соляную кислоты, квасцы и другие химические продукты. Здесь же изготавливались керамические изделия, в том числе стойкие к минеральным кислотам. Имя Ушкова занимает почетное место в истории становления отечественной химической промышленности. В 1915–1917 директором Бондюжских химических заводов был один из организаторов советской химической промышленности Л.Я.Карпов (1879–1921). Прошел школу на Бондюжском химическом заводе и будущий заведующий Пробного радиевого завода И.Я.Башилов. Лучшего места, чем химический завод в Бондюгах, для создания первого радиевого завода трудно было придумать.

Строительству радиевого завода в Бондюгах поспособствовал первый красный директор химического завода Лев Карпов, который руководил им в 1915-1917, а после революции был назначен министром химической промышленности. Выбор места был обоснован и тем, что на химзаводе производилась серная кислота, необходимая для переработки урановой руды в радий.

В августе 1920 года в Бондюгу прибыл Иван Башилов и тотчас же приступил к проектированию и сооружению временных установок для испытания отдельных стадий переработки радиевого сырья. В июне 1921 на завод приехал уполномоченный Коллегии пробного завода В.Г.Хлопин. Начались интенсивные работы по переводу остатков руды в карбонаты на полувзаводской установке временного типа. В.Г. Хлопин и его жена М.А.Пасвик работали в полувзаводском масштабе над концентрацией радия из хлоридов, полученных из остатков переработки тюямунской руды, тогда как Башилов вёл работу над технологией самой руды. Из-за большого содержания кремнезёма в остатках, способ Кюри-Дебьерна пришлось модифицировать практически на всех стадиях. Особенно это касалось метода дробной кристаллизации. Дело в том, что этот метод требует выпаривания растворов, содержащих соляную кислоту, чего на пробном заводе нельзя было осуществить из-за отсутствия кислотоупорной аппаратуры, способной выдерживать нагревание, и совершенно недостаточной вентиляции. Поэтому В.Г.Хлопин остановился на методе дробного осаждения, основанном на уменьшении растворимости хлористого бария при увеличении концентрации одного из ионов этой соли, что достигается повышением содержания соляной кислоты. Преимущество этого способа заключается в том, что не требует нагревания и его можно осуществить в гончарных сосудах, покрытых кислотоупорной эмалью, или в деревянных чанах. В процессе дробного осаждения хлористый барий обогащался радием и загрязнялся свинцом (из «кислотоупорной эмали»); его осаждали в виде карбоната, перемешивая раствор обогащённых хлоридов с углекислым барием. После фильтрования барий и радий выделяли из раствора в виде карбонатов, которые действием бромистоводородной кислоты превращали в смесь бромидов. Из неё посредством дробного осаждения бромистоводородной кислотой были получены препараты, содержащие от 0,5 до 2% бромистого радия; они светились в темноте, разряжали электроскоп на расстоянии, возбуждали флуоресценцию платиносинеродистого бария и т.д.



Рис. 3. Пробный радиевый завод в с. Бондюги (ныне г. Менделеевск)

1.12.1921 В.Г.Хлопин и М.А.Пасвик получили первый препарат радия из отечественного сырья. Хлопин пишет: *«За время опытных работ на радиевом заводе было переработано нами около 1,8 т радиоактивных остатков первого сорт. Всего доставлено радия в виде радиоактивных препаратов 4,1 мг и в виде полуфабрикатов около 8 мг при расчёте на металл».*

К началу 1922 И.Я. Башилов разработал и внедрил в заводском масштабе технологию переработки тюямунской руды от ископаемого сырья до получения препаратов радия, урана и ванадия. Им была спроектирована и пущена на Бондюжском пробном радиевом заводе установка, рассчитанная на производство 2 г радия-элемента в год. 11.04.1922 года предложенный И.Я. Башиловым метод был рассмотрен в Комитете по делам изобретений и одобрен Бюро полезности. В течение первых нескольких лет своего существования Радиевый завод выпускал лишь полуфабрикаты, которые для окончательного рафинажа пересылались в специальную кристаллизационную лабораторию Радиевого института.



Хлопин Виталий Григорьевич (1890 -1950) - радиохимик, академик АН СССР (1939, член-корреспондент 1933), Герой социалистического Труда (1949). Окончил Гёттингенский (1911) и Петербургский (1912) университеты. Работал в Радиологической лаборатории Российской АН (1915—21), Радиевом институте АН СССР (с 1922, в 1939-50 директор). Одновременно, с 1924, преподавал в ЛГУ (в 1934-37 профессор), где читал впервые в СССР курс по химии радиоактивных элементов и радиоактивности. Руководил созданием в России первого радиевого завода, где совместно с И. Я. Башиловым получил первые советские препараты радия. Основные труды в области радиохимии. Установил закон распределения микрокомпонента между твёрдой и жидкой фазами; предложил метод определения состава нестойких химических соединений посредством изучения условий сокристаллизации, изучал условия миграции радиоактивных элементов в земной коре и разработал метод определения абсолютного возраста горных пород на основе радиоактивных данных. Открыл и исследовал радийсодержащие воды и изучил распространённость гелия и аргона в природных газах, бора в природных водах. Создал научную школу в области радиохимии. Государственная премия СССР (1943, 1946, 1949). Награжден двумя орденами Ленина, а также медалями.

В 1923 Тюя-Муонское месторождение перешло для промышленной эксплуатации к Объединению Бондюжских заводов. Запасы месторождения составляли 40 г радия, их могло хватить на 20 лет работы завода при годовой производительности 2 г и при условии, что она не будет увеличиваться. Возник вопрос о поиске новых видов радиевого сырья.

Радиевый институт (РИАН) начиная с 1923-го года, стал, согласно постановлению Совета труда и обороны, главным хранителем радиевой руды и самого радия. На этот институт возлагалось научное руководство добычей и учетом радия, а также его хранением. Радиевый институт принимал непосредственное участие не только в изучении радиевых месторождений, но и в выработке методов получения из сырья высокоактивных препаратов.

Бондюжский завод им. Л.Я. Карпова проработал до 1925, его максимальная производительность достигала 1,5 г/год.

1.09.1925 Совет Труда и Обороны принял постановление об организации треста «Редкие элементы», основной задачей которого являлась постановка и развитие радиевого дела в стране. На первых порах в состав треста вошли радиевый рудник в Туркестане, вольфрамовый рудник и молибденовые разработки в Восточном Забайкалье. 10.10.1926 СТО утвердил устав треста под наименованием «Горно-химический трест «Редкие элементы» по добыче и переработке руд, содержащих редкие элементы (РЕДЭЛЕМ)» Всесоюзного объединения "Цветметзолото" ВСНХ СССР (1925 – 1930). Председателем правления треста была назначена В.И. Глебова. В 1926 в Москве начал работать завод редких элементов "Редэле́м", который продолжал переработку тюямунской руды.

К 1924 - 1925 общее количество радия, полученного в СССР, уже было достаточным для практического применения и для исследований в области радиоактивности. Одновременно разрабатывались способы выделения и добычи ванадия, урана и других элементов и методы их химического анализа.

Одним из наиболее интересных новых видов радиевого сырья, в известной мере неожиданным, оказались солёные воды, сопутствующие нефти Ухтинского месторождения и некоторых других нефтеносных районов.

Ухта – одна из рек бассейна Печоры, впадает в её левый приток Ижму у села Усть-Ухта.

Присутствие ископаемых битумов – горной смолы и горючих сланцев – в районе реки Ухты было известно ещё во времена Петра 1. В середине 18-го века на Ухте существовала добыча нефти. Но вскоре это дело заглохло, не выдержав конкуренции с бакинской нефтью. После революции интерес к Ухтинскому нефтяному месторождению был вызван тем, что Советская республика была отрезана от кавказской нефти. В 1921 на территории Печорского края работали 23 отряда учёных различных специальностей. Участники одной из таких экспедиций Л.Н.Богоявленский и А.А.Черепенников совершенно неожиданно обнаружили присутствие радия и мезотория в пластовых водах Ухтинского нефтяного месторождения. Эти воды оказались самым удивительным природным коллектором радиоактивных элементов.

Летом 1926 в Печорском крае на Среднем Тимане работала экспедиция Геологического комитета. Одной из её целей был поиск месторождений гелия - инертного газа, необходимого для воздухоплавания. Известно, что содержащийся в земной коре гелий является продуктом α -распада радиоактивных элементов. Участник экспедиции А.А.Черепенников провёл эманационным методом четыре измерения радиоактивности в естественных и искусственных выходах природных газов и подземных вод. Измерения в полевых условиях неожиданно показали высокую радиоактивность воды из скважины № 1 «Казенная» на территории Ухтинского нефтяного месторождения. Эта скважина пробурена в 1912 «Северным Нефтепромышленным Товариществом по вере А.Г. Гансберг, А.П. Корнилов». При скважине устроили солеварню, а в 1919 после развала нефтепромысла её забросили, и она свободно фонтанировала. Измерения доставленных А.А.Черепенниковым проб воды, выполненные в 1927 Л.Н. Богоявленским, показали, что радиоактивность обусловлена необычно высоким содержанием ^{226}Ra - в среднем $7,6 \times 10^{-9}$ г радия на литр, что соответствует удельной активности 281 Бк/кг. В самых богатых из известных в то время источниках радиоактивных вод в Гейдельберге (Германия) и Иоахимстале (Чехословакия) содержание радия было в десять раз ниже. Открытие А.А.Черепенникова привело к созданию нового направления в советской геологии - радиогеохимии подземных вод.

В 1927 г. А.А.Черепенников продолжил изучение радийсодержащих вод Ухтинского нефтяного месторождения. Воспользовавшись остатками оборудования солеварни А. Г. Гансберга, он провел опыты по осаждению солей радия с помощью серной кислоты и получил 32 кг концентрата с содержанием радия 144 мг на тонну. Это небывало высокая величина: содержание радия в 1 т урана в условиях векового равновесия с дочерними продуктами не может превышать 333 мг, что определено законами радиоактивного распада. В начале XX в. единственным источником получения радия были урановые руды. Руды, содержащие всего 0,5-1 % урана считаются богатыми, а свыше 3 % - очень богатыми. Поэтому открытое месторождение радиоактивных вод было признано перспективным для промышленной добычи радия.

Открытое месторождение радиоактивных вод располагалось на территории Коми - в одном из наиболее труднодоступном районе Европейского северо-востока, покрытом бескрайними лесами и с суровыми климатическими условиями. В этом регионе помимо радия были разведаны богатейшие месторождения нефти и каменного угля, освоение которых занимало видное место в планах социалистической индустриализации страны.

27.06.1929 появилось секретное постановление Политбюро ЦК ВКП(б) № П 86/11сс «Об использовании труда уголовно-заключенных», где Объединенному главному политическому управлению (ОГПУ) предписывалось: «*Расширить существующие и организовать новые концентрационные лагеря (на территории Ухты и других отдаленных районов) в целях колонизации этих районов и эксплуатации их природных богатств путем применения труда лишенных свободы*». Тогда же было создано Управление северных лагерей особого назначения ОГПУ (УСЕВЛОН). 21.08.1929 на реку Ухта из Соловецкого лагеря особого назначения прибыла первая партия Ухтинской экспедиции УСЕВЛОНа под началом С. В. Сидорова. Экспедиция высадилась в устье речки Чибью, на месте заброшенного нефтепромысла Русской нефтяной компании. 13 октября прибыла вторая партия под руководством Я. М. Мороза, помощника начальника экспедиции. Главными задачами экспедиции были разработки месторождений нефти и радиоактивных вод в районе реки Ухта и месторождения каменного угля на реке Воркута.

19.07.1930 Ухтинская экспедиция, в структуре которой был создан радиевый промысел, ввиду важности выполняемых работ была выведена из УСЕВЛОНа и подчинена непосредственно ГУЛАГу ОГПУ. 6.07.1931 Ухтинская экспедиция ОГПУ реорганизована в Ухто-Печорский исправительно-трудовой лагерь (УхтПечлаг или УПИТлаг, начальник - Я. М. Мороз). Оставаясь в составе УхтИжемлага, со 2.07.1940 радиевый промысел подчинялся Главному управлению лагерей горно-металлургической промышленности НКВД СССР (ГУЛГМП). В документах 1953 предприятие именовали объект № 226 МВД СССР. Но с 1932 по 1953 в ходу было еще одно официальное название – «Водный промысел».

«Освоение Гансберга» началось весной 1930. Разведку месторождения проводила ухтинская партия Инцветмета под руководством А.А. Черепенникова, а технологию извлечения солей радия из подземных вод

разрабатывал Горхимтрест. Представителем Горхимтреста был Иван Яковлевич Башилов - химик-технолог, один из основателей радиохимической и редкоземельной промышленности в СССР. Летом 1930 при скважине № 1 «Казенная» начала работу полузаводская установка Горхимтреста. Она проработала восемь месяцев. В то же время при командировке № 1 была создана радиохимическая лаборатория («химлаборатория»). Первым её начальником стал заключенный Илья Исаакович Гинзбург (с 13.10.1929, в 1931 освобожден и оставлен на поселение, в 1932 переведен в Чибью (ныне г. Ухта) и назначен начальником химсектора УхтПечлага). В работах над технологией переработки радиоактивной воды участвовал Ф. А. Торопов (10 лет по статье 588-10, на промысел доставлен спецконвоем из Архангельска 7.10.1930) с 1932 до самой смерти в 1953 работал заведующим радиохимической лабораторией и главным технологом радиевого промысла. Свой вклад внес и Д. Г. Хомяков (прибыл со спецконвоем из Архангельска 27.09.1930, в 1931, будучи заключённым, стал начальником Промысла № 2 и находился на этой должности до 1933, в 1932 освобожден и оставлен на поселение).

Иван Яковлевич Башилов (1892–1953) - доктор техн. н., профессор, советский физико-химик и металлург, один из



организаторов промышленного производства радия в СССР, предложил (1921) технологию извлечения радия, урана и ванадия из отечественного сырья, автор технологии получения радиевых концентратов из радиоактивных вод, получил первые отечественные препараты радия (совместно с В. Г. Хлопиным). Родился 17.11.1892 в городе Кашине. В 1911 с золотой медалью окончил тверскую гимназию и поступил в Санкт-Петербургский политехнический институт. С 1913-1917 состоял в партии социалистов-революционеров, с восторгом встретил Февральскую революцию, довелось участвовать в кремации эксгумированного трупа Григория Распутина. Будучи студентом, начал работать в Комиссии по изучению естественных производительных сил при Академии наук, возглавлявшейся академиком В.И. Вернадским (отдел нерудных ископаемых КЕПС). Учился в Петроградском политехническом институте, в 1919 по предложению В. Г. Хлопина прервал обучение в связи с необходимостью организовать работу экспериментального ("пробного") радиевого завода в г. Бондоге (ныне г. Менделеевск, республика Татарстан), производительностью 1,5 г радия в год, в

1920-1921 руководил этим заводом. В 1924 организовал и возглавлял до 1938 лабораторию редких элементов в Институте прикладной минералогии в Москве (с 1935 Всесоюзный институт минерального сырья). В 1927 для изучения технологии редких элементов он посетил Германию и Чехословакию. Затем был завод Горно-химического треста «Редкие элементы» в Москве, работавший на урановой руде из Тюямуюнского месторождения в Фергане. В 1929 экстерном защитил дипломную работу. В 1929-1930 работал над технологией получения радия на Ухтинском месторождении радийсодержащих вод (автор оригинальной технологии, позволившей извлекать радий из попутных вод Ухты, 1930). В середине 30-х гг. создал опытный радиевый завод на Табошарском месторождении в Таджикистане. В 1930 организовал кафедру химии и технологии редких и рассеянных элементов во 2-м Московском государственном университете (ныне Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова), с 1931 профессор. Одновременно (с 1932) научный руководитель Института редких металлов. В 1932 вышел его учебник по технологии редких элементов. В 1937 без защиты диссертации ему была присуждена ученая степень доктора технических наук.



22.07.1938 арестован по ложному обвинению и 14.03.1939 осужден ОСО НКВД СССР на пять лет. С 22.02 по 6.05.1939 находился в Котласском пересыльном лагере, затем направлен на общие работы, где быстро был доведен до дистрофии и галлюцинаций. В конце лета 1939 профессор был определён, как не способный к тяжелому физическому труду, сторожем на Ухтинский Водный промысел. Там в зеке-доходяге узнали автора технологии, по которой работал радиевый промысел, и в октябре 1939 перевели на работу в химлабораторию. И.Я. Башилов писал во все инстанции, добиваясь защиты и соблюдения законности. Из письма бывшему сокурснику и руководителю большевистского кружка в Политехническом институте, председателю Совета Народных Комиссаров СССР В.М. Молотову, датированного 6.05.1939: *В отношении радия я имею право утверждать, что весь добытый и добываемый в СССР радий получен либо лично мною, либо в основном и главном по новым и оригинальным способам, предложенным и разработанным мною.* Из заявления, направленного 5.05.1942 наркому внутренних дел Л.П. Берии: *...присужденное мне "наказание" я отбываю в лагерях на том самом*

предприятии, первом и пока единственном в мире, которое добывает радий из ископаемых вод по способу, авторское свидетельство на который принадлежит мне. Этот изобретенный мной способ я, подобно ряду других своих изобретений, передал с подробными инструкциями (так же безвозмездно) ГУЛАГу ОГПУ в 1929-1930, и в делах лагеря по сейчас еще сохранились следы моей консультантской работы по постановке дела в первые годы работы этого промысла. В каждом письме Иван Яковлевич подчеркивал ту конкретную пользу, которую мог бы принести на воле, но удалось добиться только сокращения срока на полгода. В январе 1943 И.Я. Башилова этапировали в Москву. Долгая пересылка сопровождалась обычной для ГУЛАГа бесчеловечной неразберихой и едва не закончилась гибелью ученого от пеллагры. После беседы с замнаркома внутренних дел А.П. Завенягиным, состоявшейся 30.06.1943, он был освобожден и направлен на завод № 169 НКВД СССР (Красноярский аффинажный завод). В Красноярске Башилов разработал и в 1944 внедрил технологию аффинажной очистки платины. До этого СССР, являясь монопольным

поставщиком платинового сырья, был вынужден закупать платину за границей. Занимался созданием методов получения редких металлов как легирующих компонентов. Автор ряда монографий по технологии радиоактивных руд и редких элементов: «Технология радиоактивных руд» (1927), «Редкие элементы и их использование» (1930), «Введение в технологию редких элементов» (1932). В 1945 И.Я. Башилов был награжден орденом «Знак почета», в 1946 медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941-1945», а в 1948 стал лауреатом Сталинской премии. Тем не менее, до конца своих дней он находился под надзором органов внутренних дел. Умер И.Я. Башилов 20.08.1953 от инфаркта, реабилитирован Верховным Судом СССР 30.01.1957.

7.11.1931 первый завод по переработке воды вступил в строй. Началась промышленная эксплуатация радиевого месторождения. В 1934 введен в действие завод по переработке радиевых концентратов. На Водном промысле стали получать конечный продукт - кристаллический $RaBr_2$. Для переработки концентратов применяли оригинальный муфельный способ, разработанный под руководством Ф.А. Торопова и С.П. Сударикова (10 лет по статье 58-11). К этому времени уже работали семь заводов по переработке воды и одна индивидуальная установка. Воду добывали из 59 скважин. Самым крупным был химзавод № 1, работавший от 25 скважин. На нём стояло 39 чанов-отстойников, через которые за сутки пропускали 3250 м^3 воды. Обслуживали химзавод 37 работников. Однако в том же году, в связи с интенсивной добычей радиоактивных подземных вод, дебит скважин резко уменьшился и вскоре осталась только одна фонтанирующая скважина. Для подъема воды стали применять глубинные насосы.

В начале XX в. популярностью пользовались бальнеологические курорты, минеральные воды которых содержали в значительных количествах радон и растворимые соли радия. Изначально предполагалось радийсодержащие воды Ухтинского месторождения использовать в медицинских целях. Большие надежды давало то, что содержание радия в них на порядок было выше, чем во всех известных на то время отечественных и зарубежных источниках: Гейдельберг - $14,1 \times 10^{-10}$, Крейнах - $6,9 \times 10^{-10}$, Эссентуки №17 - $0,05 \times 10^{-10}$, а скважина № 1 «Казённая» - $7,6 \times 10^{-9}$ г радия на литр. К освоению месторождения привлекли Государственный центральный институт курортологии (Москва). В качестве его представителя в штате санотдела УхтПечлага числился врач А.А. Титаев (5 лет лагерей). 24.12.1931 А.А. Титаев принял специально построенный питомник для собак и в 1932 приступил к экспериментам по изучению физиологического действия радийсодержащих вод. Начало применения вод для лечения больных датируется 1.05.1932. На состоявшемся 22-24.09.1932 совещании УхтПечлага под председательством начальника ГУЛАГа М.Д. Бермана было принято решение *«проработать вопрос об организации курорта на пром[ысле] № 2 и расширить работы по изучению физиологического действия радия на организм»*. Осенью 1932 район Водного промысла посетили два сотрудника Государственного центрального института курортологии. Отметив в отчете труднодоступность региона и суровость природных условий, они дали положительное заключение о возможности организации здесь курорта союзного значения. После экспериментов на кроликах и собаках и наблюдениях за людьми был сделан вывод, что *«ухтинская вода может сыграть роль серьезного фактора в борьбе за снижение заболеваемости, за поднятие производительности труда рабочего класса и трудового крестьянства»*. К осени 1932 на Водном промысле была построена бальнеолечебница, так называемая физлаборатория, где долгое время под руководством врача А.А. Титаева проводили лечение радиевыми водами. Пациентами были как заключенные, так и члены семей начальственного состава. Радонотерапию широко применяют и в наши дни. По некоторым данным, 85% всего добытого в мире ^{226}Ra было использовано в медицинских целях.

В 40-е годы Водный промысел был одним из самых крупных и высокотехнологичных предприятий в Коми АССР. Годовой выпуск радия устойчиво держался на уровне 16,5-17,5 г. Работали радиохимическая лаборатория, завод по переработке радиевых концентратов, 12 радиохимических заводов и три индивидуальные установки по переработке воды, а также электростанция, завод по изготовлению деревянной оснастки и подсобное сельскохозяйственное предприятие. В эксплуатации постоянно находилось 150 скважин. Производственные объекты предприятия располагались в радиусе 40 км. При заводе по переработке радиевых концентратов и крупных заводах по переработке воды располагались посёлки для вольнонаемного персонала и заключенных. Администрация промысла дислоцировалась в посёлке Водный при заводе по переработке радиевых концентратов.

В конце 40-х гг., в связи с развертыванием в СССР работ по созданию ядерного оружия, появился практически неограниченный источник сырья - отходы урановой промышленности. Первая опытная партия радия (812 мг) из табошарского концентрата была получена в 1946. По-видимому, для его переработки применили способ, разработанный главным технологом Ф.А. Тороповым. Из его описания заявленного в 1938 способа получения радиевых концентратов из радиоактивных руд следует, что в опытах использовали непромышленные образцы руды из Табошара (Таджикская ССР). В связи с появлением нового вида сырья в 1949-1951 завод по переработке радиевых концентратов был реконструирован, после чего объем готовой

продукции многократно возрос. Добыча и переработка воды стали постепенно свертываться. К 1950 были закрыты три химических завода.

В начале 1953 Водный промысел подчинялся Министерству металлургической промышленности СССР, но затем был переподчинен Министерству среднего машиностроения. С этого времени завод радиевых концентратов полностью перешёл на переработку урановых отходов. Заводы по переработке воды были ликвидированы, и из документов исчезло название «Водный промысел». В 1956 закончилась 25-летняя история радиевого промысла на реке Ухта. Выпуск радия был прекращен из-за высокой себестоимости получаемого продукта и введения в практику искусственных радиоизотопов. В 1957 передан из Министерства среднего машиностроения в Министерство электротехнической промышленности. В настоящее время - это ОАО Ухтинский электрокерамический завод «Прогресс», выпускающий электро- и радиотехнические изделия на керамической основе.

До 1952 на Водном промысле было выпущено примерно 271 г радия. В 1954 мировой запас радия составлял 2,5 кг. Таким образом, к началу 50-х гг. почти каждый десятый грамм радия был получен на Водном промысле из подземных радиоактивных вод! Подсчитать количество радия, произведенное в 1953-1956, значительно сложнее из-за существовавшего тогда режима секретности. В акте о передаче промысла от Министерства металлургической промышленности СССР Министерству среднего машиностроения СССР отмечено, что за одиннадцать месяцев 1953 было получено 67257,8 мг радия. Найдена справка о выпуске готовой продукции в 1956: «*Радий 114048 мг*». Это даёт основание полагать, что в 50-е гг. завод № 226 был одним из крупнейших в мире предприятий по выпуску радия!

В работе на отдельном лагерном пункте-10 Ухтижемлага принимали участие заключённые - высококвалифицированные химики и ученые с мировой известностью.

Гинзбург Илья Исаакович (1882-1965) - геохимик, минералог, докт. г.-м. н., профессор, лауреат Сталинской премии (1946) за открытие магний никелевых руд на Южном Урале, заслуженный деятель науки и техники РСФСР. Исследовал древние коры выветривания, развивал геохимические методы поисков. Образование получил во Фрейбергской горной академии (1902-1904) и Петербургском политехническом институте (окончил в 1913), где работал мл. лаборантом. Был секретарем и тов. председателя Киевского отд. Геологического комитета. Перед арестом — геолог-экономист учетно-экономического отдела Геолкома. Арестован 12.12.1928 по обвинению в принадлежности к контрреволюционной и шпионской организации в Геологическом комитете («дело Геолкома»). Виновным себя не признал. Постановлением Коллегии ОГПУ приговорен 9.08.1929 по ст. 58, п. 7 к расстрелу с заменой на 10 лет ИТЛ, направлен в Ухтинскую экспедицию ОГПУ, куда прибыл 13.10. 1929. В период становления Ухтпечлага работал в поисковых и промысловых партиях. В водных природных растворах Ухтинских промыслов открыл радий, предложил технологию его извлечения. Коллегия ОГПУ постановила освободить его из-под стражи, приговор считать условным (освобожден 7.08.1931). В феврале 1932 привезён под надзором в Москву и 1 марта того же года сделал на заседании СОПСа доклад о жидких радиевых рудах Ухты, рассказал о связанных с этим проблемах и перспективах. Постановлением Президиума ЦИК СССР от 27.07.1936 судимость с него была снята. Работал в ГИНе, участник XVII МГК (1937). Последний период жизни работал в ИГЕМе.

Торопов Фёдор Александрович (1884–1953) - выпускник Бернского университета 1912 года. Главный технолог Водного промысла и заведующий центральной заводской лабораторией. В 1902-1907 принимал активное участие в революционном движении, преследовался царским правительством, из-за чего был вынужден эмигрировать за границу. В 1912 окончил Бернский университет (Швейцария), затем с отличием защитил диссертацию «О чёрном серебре», удостоен ученого звания доктор философии. В Кильском университете (Германия) изучал электрохимические процессы в живых организмах. В 1914 вернулся в Россию и поселился в Москве, где заведовал биохимической лабораторией им. Бахметьева в Народном университете им. Шанявского и проводил опыты по изучению анабиоза животных. В 1915-1916 Федор Александрович работал в центральной лаборатории «Русскокраска», выполнял синтезы промежуточных продуктов для получения красителей. В 1916 перешёл на Рубежанский химзавод в Донбассе, где год заведовал цехом получения фенола. В 1917-1923 он - выборный директор, затем главный инженер рубежанских химзаводов. В 1926-1929 - главный инженер треста «Анилокрасочная промышленность», главный инженер заводов «Химуголь» в Харькове. В 1929 Ф.А. Торопов был осужден военной коллегией ОГПУ на 10 лет по статье 588-10. На промысел доставлен спецконвоем из Архангельска 7.10.1930. С 1930 и до самой смерти (в 1953) работал заведующим центральной заводской лабораторией и одновременно главным технологом радиевого промысла. Досрочно освобожден 14.10.1932, судимость была снята постановлением ВЦИК 27.07.1936. Ему, в основном принадлежала разработка всей технологии и контроля основного производства промысла. Благодаря работам Ф.А.Торопова, извлечение радия-мезотория из вод промысла было увеличено почти в два раза (из воды в концентрат до 97%, из концентрата в готовую продукцию до 94 %). В 1951 привлечён к руководству дипломными работами и проектами студентов Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. Ф.А. Торопов в 1943 награжден орденом Ленина, в 1946 удостоен звания заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, а в 1947 стал лауреатом Сталинской премии второй степени. 21.12.1953 он скоропостижно скончался.

И.Я.Башилов - профессор, специалист по технологии получения редких металлов, ученый, изобретший способ извлечения радия из попутных вод, сопровождающих нефть. В 1939 году, несмотря на ходатайства академиков А.Н. Баха и А.Е. Ферсмана, ученый был направлен на общие работы (лесопопал, рытье каналов) в тот самый район, где

располагался построенный по его же проекту завод, который производил светящиеся составы на основе радий-мезоториевой смеси, но пробыл там недолго. Уже к концу лета 1939 года заключенного И.Я.Башилова, нетвердо державшегося на ногах, испытывавшего галлюцинации, как негодного к работе, перевели сторожем на радиевый завод. И лишь в сентябре 1939 года сторожа-«доходягу» допустили к научной работе. Помощь опытного специалиста была остро нужна заводу, который, как вспоминал И.Я.Башилов, до 1940 не справлялся с планом. В 1940 заключенному И.Я. Башилову доверили руководство заводской лабораторией. «Руководящая должность» не принесла ему какого-либо послабления. После многочасовой творческой работы с опаснейшими препаратами он возвращался в барак, и все повинности, включая заготовку на зиму произраставшего в зоне «подножного корма», должен был нести наравне со всеми. К концу 1942 у Башилова был уже обычный лагерный набор болезней – цинга, пеллагра, дистрофия, обострились диабет и гипертония.

Академик В.И.Вернадский записал в дневнике: «Башилов, мне кажется, ученик Хлопина, потом всяческие ему делавший неприятности. Бывший эсер. Он - способный человек, занявшийся технической химией радиоактивных элементов. В конце концов, он был арестован, и если жив, то и теперь в лагере на Ухте - в связи с работой над добычей Ra и MsTh. Башилов - одна из жертв политической полиции - мне кажется, Ягоды».

Евдокимов Викентий Александрович (1894-1981) - химик, геохимик. После окончания (1914) Казанского среднего химико-технического училища служил в армии и работал в Ленинграде по специальности. С 1931 - заключенный в Ухтпечлаге. Как квалифицированного специалиста его перебрасывают с места на место: в пункты добычи радиевых вод, нефти, угля, газа. Он основывает лабораторию по изучению состава природных газов, исследует закономерности распространения инертных газов в бассейне Верхней Ижмы. В 1946-1957 - вед. специалист по газу и зав. газовой лабораторией ЦНИЛ Ухткомбината.

Минкин Николай Николаевич (1891-1968) - геолог, один из пионеров промышленного освоения Коми края. Обучение в ПГИ прервалось призывом в армию (1916), затем гражданской войной (закончил курс в 1923). До 1929 - в Геологоразведочном бюро при Главтопе ВСНХ, в директорате каменноугольной промышленности Урала и Сибири, в Управлении каменноугольной промышленности Подмосковского бассейна; проводил разведку в Подмосковье. В мае 1929 арестован Коллегией ОГПУ за «экономический шпионаж» осужден по ст. 58, п. 6 на 10 лет лагерей. Был в заключении на Соловках и в Архангельске. В Ухтинскую экспедицию ОГПУ переведен по собственному желанию для работы по специальности. В 1931-1936 возглавлял разведку и подсчет запасов угольных месторождений на Воркуте и в Инте, результатом чего было постановление ЦИК СССР от 24.04.1936 о досрочном освобождении. В 1937-1944 - на Яреге (рук. геологоразведочных работ), затем на Водном промысле (главный геолог в период развертывания работ по получению радиевого сырья), в 1951-1956 — в центральных отделах Ухт-комбината. С 1957 на пенсии в Туле.

Коненков Алексей Михайлович (1905-?) - геолог, после окончания геологического отделения МГУ (1930) работал на съемке в Рязанском, Курском, Биробиджанском и других районах, на разведке в Букачачинском угольном районе. Осужден ОСО НКВД в 1935 за контрреволюционную деятельность на 3 года лишения свободы. Срок отбывал в Ухтпечлаге, работал коллектором, а затем геологом на радиевом промысле Чибью и на строительстве ж.д. Усть-Вымь-Чибью.

Разуваев Григорий Алексеевич (1895-1989) - академик, директор Института химии АН СССР в Горьком, заключенный, работавший на радиевом промысле с 1942. Начальник производства завода концентратов Водного промысла. Г.А. Разуваев внёс много усовершенствований в технологический процесс: разработал рецепт переработки забалансовых отвальных гипсов, осуществил получение хлоркальция из отходов производства и др. Защита Разуваевым Г.А. кандидатской диссертации произошла во время командировки в Москву, куда он был послан сопровождать поезд с продукцией завода.

В заключение этого печального раздела добавим, что в закрытии Тюя-Муонского рудника был несправедливо обвинён С.М.Мельников.

Мельников Серафим Михайлович - канд. техн. наук. Значительную часть своей жизни посвятил разведке и промышленному освоению редкометалльных и других месторождений: радиевых и целестиновых в Средней Азии, Никитовского ртутного в Донбассе, Хайдарканского ртутно-сурьмяного и Кадамджайского сурьмяного в Южной Фергане и др. В 1937 будучи гл. инженером Среднеазиатского треста «Редкие металлы», подвергся аресту по обвинению во вредительской деятельности, в частности, в закрытии в результате отработки радиевого рудника Тюя-Муон в Южной Фергане. Около года находился в тюрьме г. Ош (Киргизия), где среди многих обвинений ему было предъявлено «нанесение ущерба делу всеобщей радиофикации страны». Выпущен в 1938 из-за недоказанности обвинения. Впоследствии гл. инженер Главредмета, лауреат Ленинской премии.

Есть и другие позорные страницы в отечественной истории радия. Ещё в 1930-е малограмотный горнорабочий И.Г.Прохоров начал рассказывать и писать в высокие партийные инстанции о своей мифической встрече в 1914 в Восточной Сибири с Марией Кюри, которая якобы лично подтвердила наличие богатых радиево-урановых месторождений в Минусинском уезде Енисейской губернии. Этот рассказ (вошедший даже в серьезные научные сборники) впоследствии был использован органами госбезопасности СССР для массовых репрессий против советских геологов в 1949 под предлогом сокрытия ими радиево-урановых месторождений.

В начале 20-х годов был открыт ещё один новый вид урано-радиевого сырья. В 1922 преподаватель Днепропетровского горного института Н.П.Танатар сообщил Геологическому комитету о своём геологическом исследовании районов Терновского рудника и Жёлтой Речки, находящихся в Криворожском железнорудном бассейне, и представил образцы железистых кварцитов, взятых оттуда.

Исследования Танатара выяснили, что месторождения Терновского и всего Желтянского районов представляют собою необычные для Кривого Рога линзообразные скопления рудного минерала в пластах железистого кварцита, образованные через выполнение рудным веществом сбросовых трещин. Удалось установить, что Терновские и Желтянские месторождения – новые точки естественной радиоактивности на карте рудных ископаемых Криворожья. Серьёзный анализ всех полученных данных показал, что эти месторождения нельзя отождествлять ни с одним известным в то время науке природным коллектором урана и радия.

До Октября в районе Кривого Рога действовало анонимное общество, разрабатывавшее железную руду. После Великой Отечественной войны началась усиленная эксплуатация этого месторождения. 23.04.1957 горняцкий посёлок Жёлтая Речка был переименован в город Жёлтые Воды. Теперь это город, где добывается уран.

ГП «Восточный горно-обогатительный комбинат» - Восточный ГОК - единственное на Украине (г. Жёлтые Воды, Днепропетровская обл.) предприятие по добыче и переработке урановой руды, способное полностью обеспечить потребности атомной энергетики Украины в природном уране.

2. РАДИЙ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

В 1904...1906 годах, сразу после открытия полония, радия и некоторых других радиоактивных элементов, Пьер Кюри (совместно с А. Лабордом) начал исследование радиоактивности минеральных вод и газов, выделяемых минеральными источниками.

Встречающиеся в природе изотопы радия - дочерние продукты распада урана или тория,- являющихся родоначальниками радиоактивных рядов тория ($4n$), урана - радия ($4n+2$) и урана -актиния ($4n+3$).

Радий и продукты его распада широко распространены в природе и являются одним из основных источников естественного радиоактивного фона. Существуют геохимические провинции с повышенным содержанием радия. Общее содержание основного изотопа радия ^{226}Ra может быть оценено по соотношению ^{226}Ra и ^{238}U , которое для равновесного состояния равно $3,4 \cdot 10^{-7}$. В абсолютных величинах, концентрации радия очень низки: литосфера (твёрдая оболочка земного шара) содержит в среднем всего $1 \cdot 10^{-10}$ вес.% радия. В верхнем слое земной коры толщиной 1,6 км содержится $1,8 \cdot 10^7$ т радия. Чем меньше период полураспада изотопа радия, тем меньше его содержание в минералах, даже самый долгоживущий, ^{226}Ra , содержится в земной коре в количестве всего одной десятиллиардной доли процента, обычно в тех же породах, в которых содержится уран.

2.1 Геохимия радия

Поведение радия в природе обусловлено его химическими свойствами (большинство солей радия изоструктурны солям бария, Ra обладает более основными свойствами, чем Ba. Соли Ra в основном хуже растворимы, чем соответствующие соли Ba), а также сравнительно малой продолжительностью жизни его изотопов и нахождением их в рядах распада урана и тория. Это приводит к тому, что самостоятельное геохимическое значение имеют лишь наиболее долгоживущие ^{226}Ra и ^{228}Ra в процессах, длительность которых не превышает 10 тыс. лет для первого и 40 лет для второго. В системах, остававшихся закрытыми более длительное время, изотопы радия находятся в радиоактивном равновесии со своими материнскими радионуклидами. В этих случаях распределение изотопов радия будет соответствовать распределению урана или тория в исследуемых породах.

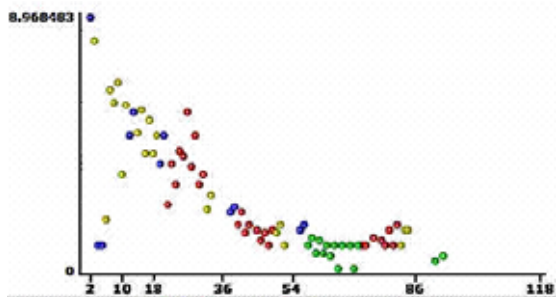


Рис. 4. Логарифм от распространённости элементов (число атомов на миллиард) в нашем Солнце.

Изотопы радия отличаются очень низкими концентрациями в природе. Так, среднее содержание ^{226}Ra в земной коре около $1 \cdot 10^{-10}\%$, а в природных водах - от $n \cdot 10^{-14}$ до $n \cdot 10^{-12}$ г/л (за исключением хлоридно-натриево-кальциевых рассолов углеводородных месторождений и вод, контактирующих с урановыми рудами). Низкие концентрации в природных водах определяют поведение атомов радия, характерное для радионуклидов в разбавленных растворах. В присутствии носителя (Ba) радий ведет себя в

соответствии с его геохимическими особенностями. Если концентрация Ва в природных водах ничтожно мала, атомы радия ведут себя как типичные радиоколлоиды. Они способны адсорбироваться на любых отрицательно заряженных поверхностях твёрдой фазы либо соосаждаться с гидроксидами металлов.

В большинстве магматических пород, не испытавших недавнего вторичного воздействия, концентрации изотопов радия определяются концентрациями урана и тория. Исключение составляют молодые вулканические породы, для которых нередко отмечается обогащение ^{226}Ra относительно ^{238}U , либо ^{228}Ra относительно ^{232}Th . Возможно, здесь играют роль сравнительно летучие хлориды радия и бария, являющегося изотопным носителем Ra.

Поведение радия в гидротермальном процессе можно проследить на примере современных гидротерм, где оно во многом контролируется степенью окисленности серы. Радий поступает в гидротермальные растворы зон активного вулканизма с вулканическими газами в виде $\text{Ra}(\text{Ba})\text{Cl}_2$. На окислительном барьере в зоне появления сульфатов происходит осаждение $\text{Ra}(\text{Ba})\text{SO}_4$ в порах и трещинах вулканических пород. В результате поступающие на поверхность воды содержат крайне низкие концентрации радия, а в зоне осаждения сульфата бария образуются обогащенные радием коллекторы. О существовании таких коллекторов на сравнительно небольшой глубине свидетельствуют высокие концентрации продукта распада радия - радона - у выхода современных гидротерм, которые иногда в сотни и тысячи раз превышают фон, несмотря на низкие концентрации урана в породах.

Экзогенная геохимия радия изучена значительно лучше. Радий, будучи атомом отдачи, сравнительно легко выщелачивается из горных пород природными водами. В бессульфатных трещинных водах гранитных массивов, не содержащих коллоидов, концентрация радия может на порядок и более превышать его концентрацию в поверхностных водах. В зоне соприкосновения трещинных и грунтовых вод происходит обогащение их коллоидными частицами, изменение (повышение) pH и сорбция Ra на стенках водопроводящих трещин. Поэтому трещиноватые горные породы в приповерхностных условиях всегда обогащены изотопами радия относительно равновесных концентраций с материнскими ураном и торием. Уран образует более устойчивые в водных растворах соединения и выносится за пределы массива. Аналогичные участки обогащения радием отмечаются в донных илистых осадках в местах разгрузки трещинных вод.

Особое место в геохимии радия занимают Cl-Na-Ca-рассолы в зоне контакта с углеводородными залежами. Восстановительная обстановка здесь способствует редукции сульфатов. Хлоридные высокоминерализованные рассолы выщелачивают из водовмещающих пород многие металлы, в том числе Ва и Ra. Как правило, такие воды бывают обогащены радием в 100-10000 раз по сравнению с сульфатсодержащими водами за пределами месторождения. Повышенная радиоактивность вод в зоне водонефтяного или водогазового контакта является поисковым признаком углеводородной залежи.

Большой интерес представляет биогеохимия радия. В почвах кислого ряда, характерных для гумидной климатической зоны, концентрация ^{226}Ra , как правило, превышает равновесную концентрацию с ^{238}U . Содержание радия здесь коррелирует с содержанием глинистых минералов, гидроксидов Fe, Mn, Al, органического вещества, что указывает на его сорбционное или ионообменное происхождение. В черноземах и почвах аридной климатической зоны радий накапливается на карбонатных и сульфатных испарительных барьерах, соосаждаясь с карбонатами и сульфатами других щелочноземельных металлов. Коэффициент накопления радия растениями (КН) больше единицы. Он относится к так называемым безбарьерным элементам. Наиболее высокие КН наблюдаются в растениях гумидного климатического пояса. Для аридного пояса КН существенно ниже, так как в первом случае корневые выделения растений легко извлекают сорбированные на поверхности твёрдой фазы или обменные формы радия. Во втором случае радий связан в слаборастворимых сульфатах бария или гуматах кальция.

2.2 Радий в горных породах

На Земле до сих пор не найдены сколь либо значительные месторождения радия. Минералов радия не существует. Являясь долгоживущим членом радиоактивного ряда урана, радий неизменно присутствует во всех урановых минералах. Число последних больше 100, но в подавляющем большинстве они очень сложны по составу, встречаются редко и не образуют значительных скоплений. В XVIII веке в Рудных горах (Чехия) был найден смоляно-чёрный минерал, который сперва принимали то за железную, то за цинковую, то за вольфрамовую руду. М.Г.Клапрот в 1789 обнаружил в нём элемент – уран, и минерал получил название урановая смолка (урановая обманка). Урановая смолка состоит из безводных оксидов четырёх- и шестивалентного урана и содержит оксид свинца. В одной тонне обманки может содержаться 0, 15 г радия. Руды, содержащие радий, обнаружены в Заире, Австралии, Канаде и США (Нью_Мехико, Утах и в меньших количествах в карнотитовых песках Колорадо). Добыча дорога.

Мы подробно рассматривали руды урана в учебном пособии УРАН и здесь на них останавливаться не будем.

Табл. 4. Распространённость радия в некоторых компонентах окружающей среды (Значения даны в ppb (части на миллиард; 1 миллиард = 10^9 , мг на тонну или атом элемента на миллиард атомов других элементов).

Локализация	ppb на вес	ppb на атомы
Горные породы	0.00010	0.00001
Морская вода	0.00000001	0.0000000003
Реки	0.0000004	0.000000002
Человек	0.000001	0.00000003

Квадратный километр почвы слоем толщиной 40 см содержит около 1 г радия.

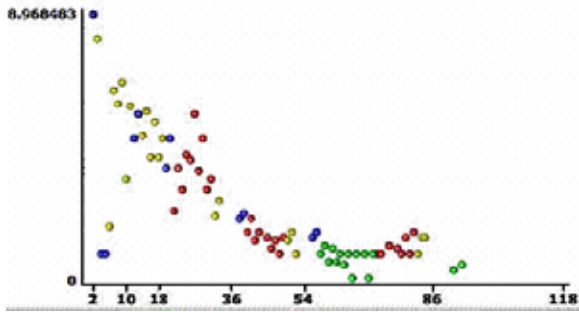


Рис. 5. Логарифм от распространённости элементов (число атомов на миллиард) в нашем Солнце

Как член семейства ^{238}U изотоп радия ^{226}Ra содержится во всех рудах урана. В рудах урана содержится также изотоп радия – AcX (^{223}Ra), а в рудах тория – изотопы радия ThX (^{224}Ra) и MsTh₁ (^{228}Ra). Благодаря наличию тория в урановых рудах ^{226}Ra часто смешан с MsTh₁. В урановых рудах, являющихся главным его источником, на 1 т U приходится не более 0,34 г Ra (содержание, устанавливающееся при радиоактивном равновесии в ряду урана-238). Однако многие руды урана не являются равновесными. 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.

Табл. 5. Содержание радия в некоторых урановых и урансодержащих минералах

Минерал	Содержание, г/г	Минерал	Содержание, г/г
Уранинит	$2,6 \cdot 10^{-7}$	Тюлмунит	$3,18 \cdot 10^{-8}$
Торбернит	$6,77 \cdot 10^{-8}$	Отенит	$2,8 \cdot 10^{-8}$
Тюлмунит (Май-ли-Су)	$4,06 \cdot 10^{-8}$	Циркон (Марнупольский массив)	$3,3 \cdot 10^{-10}$

В результате вымывания радия из урановых руд он содержится в растворённом состоянии в воде и образует так называемые вторичные руды, например, чёрные глины, в которых радий входит в состав солей свинца – $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}_2(\text{PO}_4)_2$.

Среди неурановых минералов радий встречается в радиеносном кальците и барите (радиобарит), пироморфите $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, лимоните (окись и гидроокись железа) и пиролюзите MnO_2 . Согласно данным В. Г. Хлопина и М. А. Пасвик, содержание радия в радиобарите $\text{Ba}(\text{Ra})\text{CO}_3$ достигает $1 \cdot 10^{-5}\%$. Этот радий оказался в барите в силу своей высокой миграционной способности, обусловленной сравнительно легким переходом радия из урановых и урансодержащих минералов в жидкую фазу (природные воды). Распределение радия по горным магматическим породам приведено в **Табл. 6.**

Табл. 6. Содержание радия в горных породах

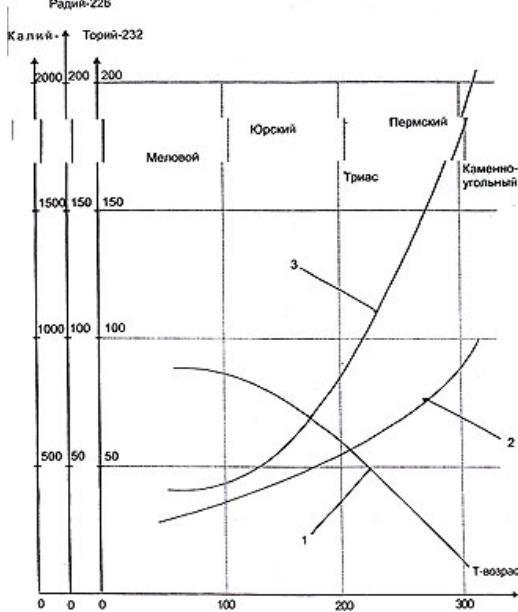
Породы	Содержание, 10^{11} г/г	Породы	Содержание, 10^{12} г/г
Кислые	2,4	Основные	0,95
Средние	1,9	Ультраосновные . .	0,2



Рис. 6. Слева – образец урановой смолки, справа – друза кристаллов жёлтого отунита.

Для некоторых районов земного шара отмечается более высокое содержание радия в гранитоидных (кислых) породах. К ним относятся граниты Финляндии ($4,66 \cdot 10^{-12}$ г/г) и альпийские граниты ($4,43 \cdot 10^{-12}$ г/г).

Вымытый из урановых минералов радий обычно концентрируется на глинах. Глинистые породы активно сорбируют и цепко удерживают радионуклиды. При этом обнаружена такая закономерность: чем



старше горные породы по возрасту происхождения, тем больше в них содержится долгоживущих природных радионуклидов - ^{266}Ra и ^{232}Th , но меньше ^{40}K , что связано с радиоактивной природой образования Земли и в результате взаимодействия космического излучения с земной корой (**Рис. 7**).

Рис. 7. Графики содержания природных радионуклидов в глинах в зависимости от возраста их происхождения 1 - ^{40}K ; 2 - ^{226}Ra ; 3 - ^{232}Th .

Радий подвергается выщелачиванию водой из горных пород и потому урановые минералы зачастую теряют значительную часть радия (иногда до 85%). О миграции радия можно судить по тому, что значительные концентрации его обнаруживаются в некоторых минеральных водах (до 10^{-8} - 10^{-9} г/л).

2.3 Радий в морской воде и глубоководных осадках

Содержание радия в водах океана $2 \cdot 10^4$ т (дно океанов богаче радием, чем суша). Содержание радия в поверхностных водах Тихого и Атлантического океанов около $(4-6) \cdot 10^{-14}$ г/л, и составляет примерно десятую часть от величины, вычисленной в предположении равновесия между радием и растворенным в воде ураном. Полагают, что это происходит вследствие соосаждения радиевого предшественника иония (^{230}Th) с гидроокисью железа. Концентрация радия в океанах увеличивается с глубиной и достигает величины $16 \cdot 10^{-14}$ г/л на глубине 4-5 км в Тихом океане. В глубоководных донных осадках, напротив, наблюдается сдвинутое в сторону радия отношение между ураном и радием, и эти осадки, как видно из данных **Табл. 3**, характеризуются высокими концентрациями радия. Наиболее высокая концентрация ($5 \cdot 10^{11}$ г/г) радия в донных осадках была обнаружена в районе острова Таити.



Рис. 8. Радий в устье реки Северная Двина (район г.Севердвинск).

Заметная концентрация радия в глубоководных осадках впервые была установлена Джоли (1908), проведшим определения содержания радия в пробах донных осадков, собранных экспедицией Челленджера. С тех пор уже накоплено значительное количество данных о концентрации радия в глубоководных осадках. Получил подтверждение факт, что морские донные осадки с глубин более 2000 м обычно содержат радия больше, чем гранитоидные породы суши. Повышенная концентрация радия особенно заметна в красных глинах. Наибольшее содержание радия среди континентальных пород наблюдается в гранитах; однако глубоководные осадки содержат радия гораздо больше. Что касается механизма концентрации радия в

глубоководных осадках, то, согласно имеющемуся объяснению, ионий, ^{230}Th , (родитель, радия, ^{226}Ra), осаждается в них вместе с гидроокисью железа. Частично концентрация радия может быть связана с аккумуляцией в осадках самого радия; вместе с тем считается, что осаждение урана из морской воды значительно меньше.

Имеется ряд аналитических данных о содержании радия в морской воде. Эванс (1938) провёл определение среднего содержания радия в сложной пробе морской воды и установил, что оно равно 8×10^{-14} г/л, а среднее содержание урана в морской воде составляет $1,5 \times 10^{-6}$ г/л. В отношении аккумуляции радия в глубоководных осадках Хамагуши (1939) высказал предположение, что радий осаждается вместе с коллоидальными частицами гидроокиси и окиси железа и марганца. Его предположение подтверждается концентрацией марганца и железа в глубоководных осадках.

Табл. 7. Содержание радия в донных океанических осадках.

Тип осадка	Содержание, 10^{11} з/г
Красная глина . . .	3—22
Глобигериновый ил	3—7
Синий ил	1—3

Длительность периода со времени начала генерации ионием радия до времени образования максимального количества радия составляет около 10000 лет. На распределение радия в осадках влияют колебания в скорости осаждения иония, вариации общей скорости седиментации, а также диффузия и адсорбция в осадках радия и иония. Скорость осаждения иония 1-20 мм/1000 лет; содержание иония в океане составляет $3,1 \times 10^{-15}$ г/мл.

Механизмы извлечения иония и радия из воды океана связаны с адсорбцией и ионным обменом.

Источником естественных радионуклидов морей и океанов является литосфера: 1) твёрдый и жидкий сток с континентов; 2) береговая абразия; 3) выщелачивание из донных осадков; 4) осаждение аэрозолей из атмосферы (пыль); осаждение материалов вулканических извержений. Состав морской воды достаточно стабилен, поэтому и концентрации природных радионуклидов в ней довольно постоянны. Концентрация радия в морской воде: ^{226}Ra $3 \cdot 10^{-14}$ г/л, активность ^{226}Ra $3,3 \cdot 10^{-3}$ Бк/л, концентрация ^{228}Ra $2 \cdot 10^{-17}$ г/л, активность ^{228}Ra $1,7 \cdot 10^{-4}$ Бк/л.

Соотношение радионуклидов в донных осадках существенно отличается от их распределения в воде. По массе преобладает ^{232}Th , затем ^{238}U , по величине активности на первом месте находятся продукты распада урана: ^{230}Th и ^{226}Ra . При этом активность ^{226}Ra в красной глине 420-1700 Бк/кг, а в глобигериновом иле 85 Бк/кг.

Радий в океанической воде менее устойчив, чем уран, но более растворим, чем торий. Отношение $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ в морской воде много ниже равновесного значения (единицы): 0,2-0,002. Концентрация радия в морской воде довольно стабильна и составляет 10^{-15} г/л, что в 10-100 раз ниже равновесной с ураном величины. Радий находится в воде в виде иона Ra^{2+} . Однако физико-химические условия морской среды благоприятны для образования радиоколлоидов радия, поэтому в толще морской воды концентрация радия увеличивается сверху вниз за счёт соосаждения со взвесью (от 0,4 до $2,9 \cdot 10^{-15}$ г/л).

Накопление изотопов радия гидробионтами изучено недостаточно. У фитопланктона отмечены величины КН в среднем около 2000, а у зоопланктона – порядка 100. для водорослей Баренцевого моря были определены КН, также близкие к 100 (на сырую массу). Наблюдается некоторая связь с карбонатностью.

Концентрация ^{222}Rn в морской воде ниже, чем в континентальных водах, в связи с существенно более низким содержанием материнского ^{226}Ra . Она равна около 1 Бк/м³. Так как концентрация радия в толще воды возрастает сверху вниз, то максимум в распределении радона приходится на придонные воды.

2.4 Радий в приповерхностных водах суши

Природные воды представляют собой достаточно сложную систему, содержащую в себе разнообразные неорганические и органические соединения, растворенные газы. Естественная радиоактивность вод обусловлена присутствием ^{222}Rn и ^{220}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra и ^{224}Ra , ^{234}U и ^{238}U , ^{40}K , ^{210}Po и ^{210}Pb . Как правило, фоновая β -активность природных вод на 50-90 % обусловлена ^{40}K . Основной вклад в суммарную α -активность вносят изотопы ^{234}U и ^{238}U , ^{226}Ra и ^{224}Ra и ^{228}Th .

Радий содержится не только в морских, но в пресных (подземных и наземных) водах суши. Самые высокие уровни радия в воде регистрируются в водах, омывающих кристаллические породы высокой трещиноватости с высоким содержанием радия, а также омывающих пески в которых произошло

переотложение радия вымытого ранее из кристаллических пород. Все каменные породы содержат радий, обычно в малых количествах. Подземная вода, которая медленно проходит через поры или трещины в подземных слоях каменной породы, растворяет минералы. В тех местах, где порода содержит значительное количество радия, и вода перемещается достаточно медленно, вода может приобрести более высокое количество радия. В геохимическом отношении радий подобен барии и поэтому должен быстро сорбироваться глинами и коллоидами. Известно также, что радий в природных условиях соосаждается с барием, кальцием и марганцем. Недостаток радия по сравнению с ураном в подземных водах севера штата Техас можно объяснить относительно малой подвижностью радия в гидросфере вследствие его химических свойств.

Концентрация радия в поверхностных и пластовых пресных водах варьирует, но для поверхностных вод не превышает $10 \cdot 10^{-12}$ г/л. Обогащение подземной воды радием происходит в процессе его выщелачивания из трещин и капилляров горных пород и минералов, содержащих радиоактивные элементы. В пресную воду радий попадает из остатков растений, в процессе адсорбции, диффузионного выщелачивания. Концентрация от 10^{-14} до 10^{-8} г/л.

Объёмная активность ^{226}Ra в среднем варьирует от $4 \cdot 10^{-3}$ до 0,185 Бк/л, достигая значений до 0,37-2,7 Бк/л (подземные воды) и даже до нескольких тысяч Бк/л (минеральные источники). Таким образом, активность, солевой и радионуклидный состав природных вод варьируют в очень широком диапазоне, в зависимости от типа вод (речные, озерные, грунтовые, подземные), климатических условий, состава вмещающих пород. При этом, как правило, естественная радиоактивность вод обусловлена прежде всего присутствием радона (222, 220), радия (226, 228, 224), урана (234, 238), ^{40}K , реже ^{210}Po , ^{210}Pb . Содержания ^{232}Th в водах весьма низкие, но могут встречаться значимые активности менее долгоживущих изотопов тория (228, 230). Техногенная радиоактивность может быть связана в первую очередь с присутствием ^{90}Sr и ^{137}Cs в поверхностных водах, реже в грунтовых.

Табл. 8. Наиболее часто встречающиеся значений активности естественных радионуклидов в природных водах.

Отношение радионуклидов	Поверхностные воды	Воды осадочных пород	Воды кристаллических пород
U-234/U-238	1-1,5	1,2 – 2,5	2-5 (до 15)
Th-230/U-238	0,001 - 0,5	- (*)	0,05
Ra-226/U-238	Значительные вариации - от 0,03 до 3-15, обычно <1		
Th-232/U-238	0,1		0,1 (до 3 в породах с высоким сод. Th)
Th-228/Th-232	0,9- 2,5	2,4-12	5,0 и более
Th-230/Th-232	1,0- 4,5		2,2
Ra-226/Ra-228	0,4- 25	0,4 (0,01 - 25)	0,2 (0,1 - 3,0)
Ra-224/Ra-228	-	1,0(0,1-2,0)	1,4 (0,07 - 6,0)

(*) отсутствие достоверных данных

В **Табл. 8** приведены наиболее вероятные значения активности радионуклидов в водах разных типов. Анализ этих данных показывает, что говорить о каких-либо конкретных фоновых значениях затруднительно, т.к. диапазон вариаций природных содержаний одного радионуклида даже в водах одного типа в пределах единой климатической зоны может достигать одного порядка, а в разных климатических зонах - двух-трех порядков и более. Суммируя наиболее вероятные значения активности α - и β -излучающих радионуклидов, получаем для поверхностных вод (реки, озера) средней полосы Европейской части России значение суммарной α -активности в пределах 0,04 - 0,25 Бк/л и суммарной β -активности 0,35-0,85 Бк/л. Для подземных вод соответственно 0,04-0,36 Бк/л и 1-4 Бк/л. Бета-активность фоновых природных вод на 50-90% обусловлена калием 40. Основной вклад в суммарную α -активность вносят изотопы урана (234, 238) и радия (226, 224).

Следует иметь в виду, что приведённые здесь значения минимальны, т.к. не учитывают присутствие в водах радона (220, 222) и короткоживущих продуктов его распада, урана-235 и продуктов его распада, а также трития ^3H , углерода ^{14}C и некоторых других радионуклидов.

Радийсодержащие воды встречаются в некоторых нефтеносных провинциях и представляют собой рассолы хлоридов натрия и кальция. Содержание радия в таких водах порядка 10^{-9} г/л, но иногда достигает $1,5 \cdot 10^{-7}$ г/л. Подземные воды с высокой концентрацией радия, делавшей рентабельной его промышленную добычу, были обнаружены в 1927 году в рассолах нефтяного месторождения на реке Ухте ($7,6 \cdot 10^{-9}$ г/л и выше). В 1931-1953 здесь получено 271 г, а в сороковые ежегодно добывалось 16,5-17,5 г этого элемента. Радиевые воды были открыты также в нефтеносных районах Предуралья и Предкавказья. Радиевые воды

содержат свыше $1 \cdot 10^{-11}$ г/л этого радионуклида. Это подземные высокоминерализованные воды и рассолы; в них может быть до $1 \cdot 10^{-8}$ г/л радия, тогда как в поверхностных водах (реки, озера, моря) среднее содержание этого элемента составляет $(1-5) \cdot 10^{-13}$ г/л.

В природных водах наиболее распространён изотоп радия ^{226}Ra . Предел концентрации в $3 \cdot 10^{-9}$ мккюри/мл, принятый Службой здравоохранения США для питьевой воды, оказывается превышенным в водах многих скважин. Максимальные величины $1 \cdot 10^{-7}$ - $7 \cdot 10^{-7}$ мккюри/мл отмечаются в водах, поднявшихся с больших глубин по системе сбросов. Воды, контактирующие с богатыми ураном породами, обычно содержат концентрации ^{226}Ra , превышающие $3 \cdot 10^{-9}$ мккюри/мл. Многие воды горизонтов, сложенных осадочными породами, имеют концентрацию радия менее $1 \cdot 10^{-9}$ мккюри/мл. Средняя величина содержания урана в подземных водах США, вероятно, близка к $3 \cdot 10^{-10}$ мккюри/мл.

Термальные воды, циркулирующие по зонам глубинных разломов, обогащены радием и его производными. Длительное использование таких вод также может привести к радиоактивному загрязнению местности.

Табл. 9. Объёмная активность некоторых естественных и техногенных радионуклидов в природных водах (Бк/д) (в числителе: (min-max); в знаменателе: наиболее характерные значения для средней полосы европейской части России).

Радионуклид	Реки	Озера	Подземные воды	Атмосферные осадки
U – 238	(0,005 – 1,850) 0,01 – 0,04	(0,0025 – 492) 0,01 – 0,06	(0,003 – 123) 0,006 – 0,06	0,00025 – 0,037
U – 234	(0,07 – 2,0) 0,015 – 0,05	(0,003 – 550) 0,015 – 0,08	(0,004 – 400) 0,008 – 0,09	0,0003 – 0,04
Th – 230	– (*)		0,003 – 0,135	
Ra – 226	(0,004 – 0,155) 0,01 – 0,03	(0,007 – 0,30) 0,007 – 0,037	(0,004 – 18,5) 0,01 – 0,07	
Rn – 222	0 – 10	0 – 10	(10 – 1000) 10 – 30	
Pb – 210	0,001 – 0,011	0,002 – 0,008		0,007 – 0,192
Po – 210	$1 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-3}$	0,001 – 0,007	0,0004 – 0,015	0,007 – 0,170
Th – 232	$4 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – 1,80	
Ra – 228			(0,002 – 200) 0,02 – 0,10	
Th – 228			0,001 – 73	
K – 40	0,037 – 0,370	0,480	1,11 – 3,70	0,037 – 0,111
Sr – 90	0,02 – 0,09	0,018 – 0,17		
Cs – 137	0,007 – 0,07	0,01 – 0,10		

$\Sigma\alpha_{\min}/\Sigma\alpha_{\max}$	0,05/0,20	0,04/0,22	0,04/0,36	-
$\Sigma\beta_{\min}/\Sigma\beta_{\max}$	0,35/0,70	0,62/0,84	1,2/4,2	-

Суммарные показатели даны без учета: U-235 и его ПД, H-3, C-14; Rn-222 и его короткоживущих ПД.
(*)- отсутствие достоверных данных

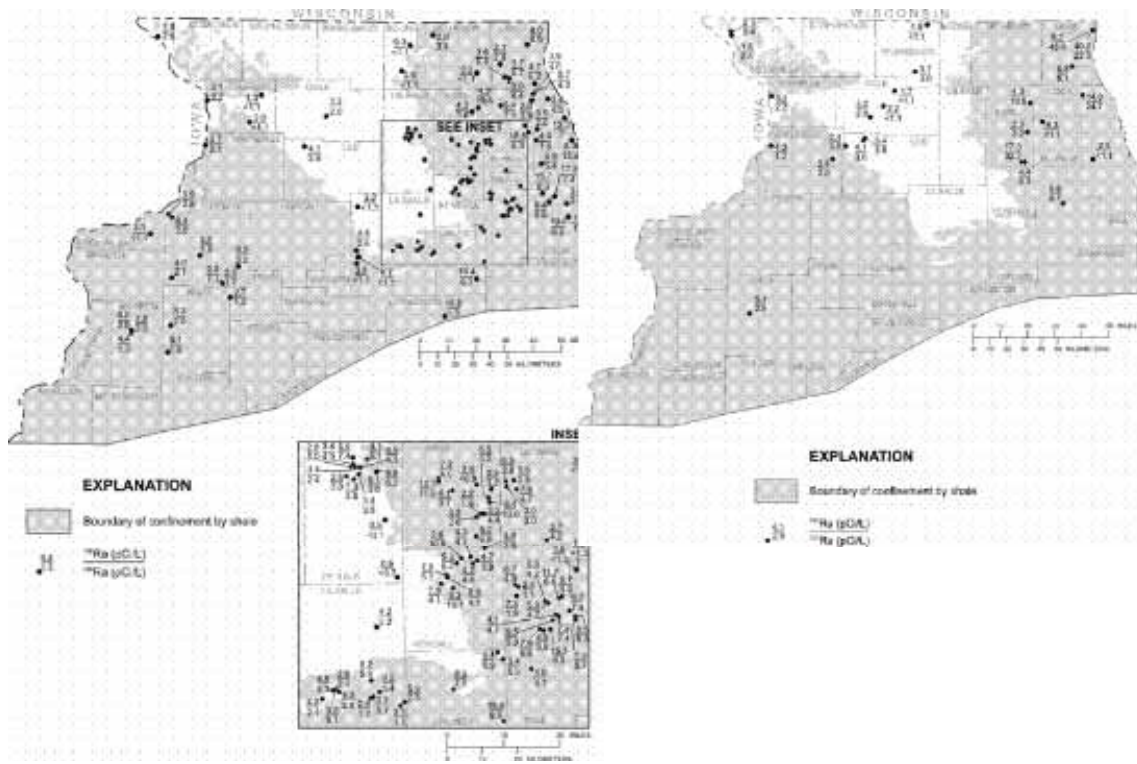


Рис. 9. Регионы в штате Северный Иллинойс (США), в которых воды, омывающие обогащённый железом песчаник (а) и Mt. Simon воды (б) содержат радий в концентрациях, превышающих USEPA-стандарт (5 пикоКюри/литр).

Термальные и артезианские воды широко применяются в лечебных целях, слабоминерализованные артезианские - в водоснабжении. Однако длительное использование таких вод также может привести к радиоактивному загрязнению местности. Термальные воды, циркулирующие по зонам глубинных разломов, обогащены радием и его производными. На Пятигорском месторождении минеральных вод, например, содержание этого элемента в отдельных источниках составляет $2\text{-}3 \cdot 10^{-11}$ г/л. В термальных водах с температурой 22-47°C наряду с радием установлено высокое содержание радона. За длительный период разгрузки термальных вод на террасе реки Подкумок образовались известковистые осадки с окислами железа и марганца (травертины), содержащие соли радия и, по сути, являющиеся мощными эманулирующими коллекторами - генераторами радона. Поэтому его количество в водах достигает 10^7 Бк/м³, а интенсивность гамма-излучения на отдельных участках составляет 300 мкР/ч. Высокое содержание радия (10^{-10} г/л) установлено и в высокоминерализованных водах глубоких горизонтов целого ряда артезианских бассейнов европейской части России (Московском, Рязано-Саратовском, Волго-Камском и др). Для использования таких вод в бальнеотерапии пробурено множество скважин, в том числе и в Москве. В 2001 году в Московской физиотерапевтической больнице вокруг скважины, откачивающей хлоридный натриевый рассол, специалисты «Радона» обнаружили участок радиоактивного загрязнения площадью 400 м² с интенсивности гамма-излучения до 120 мкР/ч. В одном из помещений концентрация радона достигала 1000 Бк/м³ (при норме 100 Бк/м³). Артезианские воды, используемые в водоснабжении населения и в хозяйственных целях, обычно слабо минерализованы. Они вскрываются неглубокими скважинами (50-200 м, реже 300 м), но на участках глубинных разломов наблюдается гидравлическая связь верхних водоносных горизонтов с глубокими водами, содержащими радий.

Радий является щёлочноземельным элементом, химическим аналогом бария, поэтому поведение радия в растворе часто контролируется присутствующим там Ва или Са. Кроме того, все изотопы Ra - атомы отдачи, поэтому они сравнительно легко выщелачиваются из твердой фазы. Из донных осадков легче переходят в раствор наиболее короткоживущие изотопы радия: ²²⁸Ra и ²²⁴Ra, которые уже успели накопиться в твёрдой фазе в виде атомов отдачи из материнских радионуклидов. Чаще всего наиболее долгоживущий ²²⁶Ra поступает в осадки из раствора самостоятельно и в подобных случаях не является атомом отдачи. В то же время в минерально-обломочной терригенной фракции донных осадков он является атомом отдачи.

В поверхностных, особенно пресных водах содержание изотопов Ra всегда ниже, чем в трещинных или грунтовых. При подрусловой разгрузке таких вод происходит их разбавление и радий в значительной степени сорбируется донными осадками. В то же время основная часть урана сохраняется в растворе. В таких случаях наблюдается высокая значимая положительная корреляция между ураном в воде и радием (а также ²³⁰Th) в осадке.

Концентрация радия в поверхностных и грунтовых водах связана и с природно-климатической зональностью, поскольку является функцией состава вод и их минерализации. В ультрапресных бессульфатных водах северных районов содержание радия имеет порядок 10^{-13} г/л. В зоне тайги концентрация его возрастает и достигает $2 \cdot 10^{-12}$ г/л. В лесостепной и степной зонах повышенная минерализация вод и присутствие в них СГ благоприятны для выщелачивания Ra и сохранения его в растворе. В то же время присутствие заметных концентраций ионов SO_4^{2-} и CO_3^{2-} способствует его соосаждению с сульфатами и карбонатами Ca и Ba. В хлоридных грунтовых водах радия обычно на порядок больше, чем в сульфатных поверхностных.

Для относительной характеристики интенсивности водной миграции радионуклидов может быть использован коэффициент водной миграции $K_{\text{вод}}$ (Табл. 10) - отношение концентрации элемента в сухом остатке из воды к концентрации в дренируемых ею породах.

Табл. 10. Коэффициенты водной миграции $K_{\text{вод}}$ естественных радионуклидов

Регион	Породы	^{234}U	^{238}U	^{230}Th	^{232}Th	^{226}Ra
Северный Урал	Граниты	2,9	1,7	0,34	0,2	11,2
Полярный Урал	Метасоматиты	—	0,09	—	0,02	—
Южный Урал	Граниты	2,1	0,9	—	—	1,2
Алданский щит	Граниты с Mnz	2,5	1,3	0,3	0,01	0,5-2,7

Уровни действий для природных радионуклидов в источниках хозяйственно-питьевого водоснабжения составляют: радий - (^{226}Ra) - 1.0 Бк.л^{-1} , радий - (^{228}Ra) - 1.0 Бк.л^{-1} , для ^{222}Rn - 100 Бк.кг^{-1} ; для урана (суммарная активность природной смеси) - 1 Бк.кг^{-1} .

2.5 Радий на нефтяных промыслах

Кроме урановых руд, только подземные воды некоторых нефтеносных районов могут считаться самостоятельным минеральным сырьем для добычи радия. Радийсодержащие воды встречаются в некоторых нефтеносных провинциях и представляют собой рассолы хлоридов натрия и кальция. Содержание радия в таких водах порядка 10^{-9} г/л, но достигает и $1,5 \cdot 10^{-7}$ г/л.

Крупные очаги радиоактивного загрязнения формируются при форсированной добыче нефти и газа. Так, техногенное загрязнение радием Ухтинского месторождения началось еще в 18-ом веке при добыче нефти. Многие скважины после выработки длительное время изливали воду, где содержание радия составляло $8 \cdot 10^{-9}$ г/л, и, в результате, вынесли на поверхность до 20 г этого вещества. После длительной откачки нефти и рассолов на внутренней поверхности труб в большом количестве накапливаются соли радия. Сегодня на некоторых нефтяных промыслах, особенно в Татарстане и Башкортостане, после отработки месторождений старые (и загрязненные) трубы порой извлекаются из недр для вторичного использования. В Москве, например, обнаружено множество радиоактивных труб, которые использовались в качестве опор для троллейбусных электролиний, фонарных столбов, свай под фундаменты зданий и сооружений и т.д. На поверхности отдельных электроопор была зарегистрирована интенсивность гамма-излучения до 1000 мкР/ч. На участках складирования труб в Северо-Восточном округе Москвы доза гамма-излучения за счет радия-226 составляла 300-800 мкР/ч, а в районе Строгино достигала 2500 мкР/ч.

2.6 Радий в пресноводной растительности

Радий обнаружен в травянистых и цветочных растениях, кофе, древесине, морских водорослях, мхах и т. д.

Накопление радионуклидов растительными организмами имеет большое значение, так как через пищевые цепочки оно связано с поступлением радионуклидов в организм человека. Для водных биогеоценозов оно зависит от концентрации радионуклидов в среде обитания (питания) растений, химических свойств радионуклидов, химического состава водной среды и видовых особенностей растений.

Данные о содержании (активности) природных радионуклидов в растениях пресноводных водоёмов весьма разрознены. Так, активность ^{226}Ra в пресноводной растительности Украины варьируется от 111 до 1369 Бк/кг. При этом максимальная активность при прочих равных условиях была отмечена у элодеи. Активность радия в роголистнике из р.Клязьма Московской области составляла 750 Бк/кг. В тоже время водоросли из оз. Иссык-куль, где концентрации урана и радия в воде и грунте повышены, имеют активность ^{226}Ra 48100 Бк/кг. Таким образом, имеет место зависимость между активностью гидробионтов и содержанием радионуклидов в воде.

Для того, чтобы можно было оценить степень накопления радионуклидов организмами независимо от активности среды, используют так называемые коэффициенты накопления (КН) или коэффициенты биологического поглощения (КБП). КН у растений всегда выше, чем у животных.

КН в растительности пресноводных водоёмов с кларковыми концентрациями природных радионуклидов составили у элодеи 370, у харовых водорослей – 50, у телореза -30, у роголистника -63. КН радия зависит от его концентрации в воде. В ручье с повышенным содержанием радия (6·10⁻⁹ г/л) КН достигал 2470 на сырую массу. По способности концентрировать радий установлен следующий убывающий ряд растений: водяной мох→ежеголовник→триостренник→рдесты→осока→нордомсия→нитчатые водоросли. При этом растения, потребляющие питательные вещества из воды, отличались большими величинами КН, чем растения, имеющие корни в грунте. У осоки и других полупогружных растений в подводных органах имеет место в несколько раз более высокая концентрация радия, чем в надводных.

Для радия в озёрных растениях, высшие растения КН=5200 (разброс 470-33400), водоросли многоклеточные КН=1120 (160-1960), водоросли одноклеточные КН=2750 (880-12200). Максимальное концентрирование радия связано с ряской и одноклеточными водорослями, т.е. с сорбционными процессами. Роль рН в накоплении радионуклидов гидробионтами определяется в связи с изменением поверхностного электрического заряда, осмотического давления, а также с переходом радионуклида в иные формы. Впрочем, накопление радия в интервале рН слабо изменяет КН. Солевой состав вод особенно сильно влияет на поглощение радия. Главным образом это касается его носителей. Так, возрастание концентрации кальция в растворе с 27 до 370 мг/л приводит к снижению КН радия от 3330 до 37. Распределение радия между основными компонентами водоёмов: 45,9 (вода), 16,6 (растения, детрит, взвесь), 37,5 (грунт) % к исходному количеству. От общей массы системы эти компоненты составляли: вода – 74,6%, грунт -24,9%, растения, детрит, взвесь – 0,5%. Несмотря на малую массу, последний компонент явился основным концентратом радия, прежде всего благодаря высокой сорбционной поверхности.

2.7 Радий в почвах

Почвы – верхний горизонт литосферы, вовлечённый в круговорот при участии растений, животных и микроорганизмов.

Почва – важнейший компонент биогеоценоза, и именно ее свойства определяют скорость и способы включения радионуклидов в биогеохимические циклы. Радиоизотопы, естественно присутствующие в почве, в результате обменных процессов поступают в растения. Радиоактивные изотопы, находящиеся в почвах, переходят в корневые системы растений точно так же, как и нерадиоактивные изотопы тех же элементов.

В районах Полярного Урала на водоразделах, в условиях дренированного ландшафта формируются горно-тундровые дерново-пропитанно-гумусные почвы. В них изотопы урана, тория и радия связаны с минерально-обломочной фракцией почв, унаследованной от почвообразующих пород. Радиоактивное равновесие нарушено слабо. В понижениях рельефа развиты торфяно-глеевые почвы с повышенным увлажнением. Связь между ураном и радием практически отсутствует, что свидетельствует о различных путях миграции материнского ²³⁸U и дочернего ²²⁶Ra. Изотопы радия в условиях горной тундры сравнительно слабо выносятся за пределы почвенного профиля. По всем разрезам наблюдается обогащение горизонтов изотопами радия относительно материнских радионуклидов. Так, величины отношений активностей ²²⁶Ra/²³⁸U изменяются от 1,24 до 31,6, а ²²⁸Ra/²³²Th – от 1,08 до 142,5.

Пояс тайги (хвойных лесов) занимает большую часть России. Для почв этого пояса характерно обилие органического вещества, благодаря большей массе лесной растительности, и высокая влажность, когда количество осадков преобладает над испарением. Избыток органических кислот в почвах обеспечивает кислую реакцию среды, благоприятную для химического разложения минералов и выноса многих элементов за пределы почвенного профиля. Вынос химических элементов приводит к подзолообразованию, характерному для почв лесной зоны.

Основные закономерности миграции изотопов урана, тория и радия в почвах таёжных ландшафтов имеют много общего с тундровыми. Они отличаются лишь интенсивностью почвообразовательных процессов с участием больших количеств органического вещества. Фиксация урана чаще обусловлена окислительно-восстановительными процессами с участием органики, а торий и радий – присутствием полуторных гидроксидов. При этом определяющую роль играет водный режим. Изотопы радия в таёжной зоне отличаются высокой подвижностью. В горных районах северной тайги наблюдается вертикальная почвенная зональность. На

водоразделах здесь развиты горно-тундровые почвы, а в понижениях рельефа – горно-лесные. В горно-тундровых почвах радий выносятся практически из всех горизонтов. Лишь в нижних частях профиля заметна его сорбция на мелкозёме и полутонких оксидах. Подвижность радия здесь превышает подвижность урана. В горно-лесных почвах в условиях сравнительно затруднённого стока, напротив, происходит накопление радия преимущественно в грубогумусных горизонтах.

Активность изотопов радия преобладает над всеми остальными членами рядов. В целом характер распределения изотопов радия и тория совпадает.



Рис. 10. Радий в почвах г. Северодвинска.

Лесостепной пояс расположен на границе гумидной и аридной климатических зон. Характер почвообразовательных процессов и физико-химические условия среды здесь совершенно иные, чем в тундре и тайге. Жаркое сухое лето и небольшое количество осадков приводят к низкой водообильности и преобладанию испарения над количеством осадков. Всё это в сочетании с низким уровнем грунтовых вод неблагоприятно влияет на вынос элементов, поэтому почвы и коры выветривания горных пород в таких условиях

содержат карбонаты, сульфаты и другие растворимые соли. В составе гумуса преобладают слаборастворимые гуматы кальция. В этих условиях формируются почвы чернозёмного ряда. Они отличаются тяжёлым механическим составом и преобладанием в составе глинистых минералов группы монтмориллонита. Для всех почв этого пояса характерна слабо-щелочная реакция среды.

Поведение изотопов урана, тория и радия в этих условиях не связано между собой, что предполагает большую роль химической миграции. Корреляционные связи между концентрациями радионуклидов отсутствуют. Радий в почвах лесостепного пояса в целом достаточно подвижен. Однако его поведение весьма сложно, так как на него оказывают влияние два противоположно направленных процесса: растворение хлоридными грунтовыми водами и соосаждение с барием и кальцием с барием и кальцием в сульфатных и карбонатных средах. Наиболее высокие концентрации изотопов радия приурочены к карбонатным горизонтам и карбонатным стяжениям. Изменение концентраций радия происходит скачкообразно, видимо в результате нарушения карбонатного равновесия и выпадения карбонатов на испарительных барьерах. Возможно, фиксация радия происходит также на гидроксидах железа и глинистых минералах. На некоторых разрезах хорошо видно, что максимумы концентраций радия закономерно совпадают с наиболее обводнёнными горизонтами, обогащёнными железом, обменными основаниями и имеющими рН водной вытяжки больше 8. Влияние катионов Ва и Са на поведение Ра в почвах двояко. С одной стороны, поглощение радия почвой снижается при увеличении концентрации Ва и Са в почвенном поглощающем комплексе. С другой стороны, присутствие Ba^{2+} и Ca^{2+} в растворе вместе с радием способствует его осаждению с сульфатами, карбонатами и гуматами кальция, где радий прочно удерживается в твёрдой фазе.

2.8 Радий в наземных растениях

Из естественных радиоактивных изотопов наибольшее биологическое значение имеет долгоживущий ^{226}Ra . Радий неравномерно распределен 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 $(0,3-9,0) \cdot 10^{-11}$ кюри/кг, в морских водорослях $(0,2-3,2) \cdot 10^{-11}$ кюри/кг.

Содержание радия в почве свыше $1 \cdot 10^{-7} - 10^{-8}$ кюри/кг заметно угнетает рост и развитие растений.

Поступление радионуклидов из почв в растения является первым звеном в пищевой цепочке их перехода из адиабатических компонентов экосистем в биотические, в том числе и в организм человека. Концентрация радионуклидов в растениях зависит от таких факторов, как концентрации и формы

нахождении радионуклидов в корнеобитаемом слое почвы; геохимические особенности радионуклидов и присутствие близких по химическим свойствам элементов (носителей); видовые особенности растения. При этом уровень радионуклидов в почвах определяется их содержанием в подстилающих породах. Сорбция на гумусовом веществе с последующим переходом в необменные формы делает радионуклиды слабо доступными для растений, тем более, что гумусные кислоты растворяются лишь в щелочах. На тех почвах, где основная масса радионуклидов прочно связана в гумусных горизонтах, наблюдается снижение коэффициентов накопления растениями радионуклидов (КН).

Табл. 11. Средние значения КН и $K_{\text{вод}}$ для ^{226}Ra в некоторых районах Урала и Тиммана.

Природно-климатическая зона	Район	КН	$K_{\text{вод}}$
Тундра	Полярный Урал	8,5	-
Тайга	Северный Урал	3,4	11,2
	Тимман	4,4	0,3
Лесостепь	Южный Урал	0,7	1,2

Радий, в отличие от урана и тория, в природных условиях практически не имеет биологического барьера, хотя в корнях его содержание в несколько раз выше, чем в надземной части. Поэтому для радия характерны КН больше 1. Причиной этого являются крайне низкие концентрации радия (в миллион раз ниже, чем уран, в единицах массы. В то же время определяющим фактором можно считать близость химических свойств радия и биогенного элемента кальция. Величины КН радия пропорциональны содержанию доступных для растений подвижных и обменных его форм в почвах. КН радия для районов тундры и тайги существенно выше, чем для чернозёмных лесостепных районов. В первом случае радий преимущественно связан в почвах по механизму ионного обмена, а в последнем – прочно фиксирован в слаборастворимых гуматах и сульфатах кальция и бария.

Бразильские орехи содержат 40-260 Бк/кг радия, что в 1000 раз выше, чем в других продуктах питания. Накопление радия происходит не из-за повышенной концентрации вещества в почве, а из-за «очень разветвлённой корневой системы дерева».

Известно, что некоторые из растений накапливают в своих тканях значительные количества химических элементов. Так, например, много тория откладывается в листьях осины, черемухи и пихты. Такие растения могут быть использованы в качестве индикатора полезных ископаемых. При выборе индикаторов необходимо учитывать избирательную способность растений по отношению к тем или иным элементам, поскольку благодаря ей растения могут содержать чрезвычайно высокие концентрации какого-либо элемента даже в том случае, если в подстилающей породе нет никакого месторождения. Есть растения, не накапливающие в своих тканях некоторые химические элементы даже в том случае, если они содержатся в почве в повышенных дозах. Возможно, что в таких растениях в ходе эволюции возникли специфические механизмы - барьеры, - препятствующие поступлению в клетки некоторых элементов. В настоящее время установлено наличие барьеров по отношению к 34 химическим элементам, в том числе к урану.

Биогеохимический метод поиска полезных ископаемых возник в нашей стране в 20-х годах, когда С. П. Александров установил, что содержание урана и ванадия в растениях, обитающих на некоторых рудных месторождениях, зависит от концентрации этих элементов в подстилающих породах. Начиная с 50-х годов биогеохимический метод стал интенсивно применяться в производственных масштабах.

Сосна полезна в поиске бериллиевых руд. Дело в том, что растения накапливают бора в 20-30 раз больше, чем почвы. Лишь злаки обладают механизмом, ограничивающим поступление этого элемента. Бор содержится во всех органах, однако наиболее высокие его концентрации обнаружены в листьях и цветках. В астрагале золотистом (*Astragalus aureus*), корневая система которого равна 3-5 м, накапливается 0,386% оксида бора. Альтернантера сидячая (*Alternanthera sessilis*) - однолетнее растение, встречающееся в нашей стране по сырым местам и известное в Закавказье как сорняк рисовых полей, накапливает в своих тканях ванадий. Белоствольные красавицы березы оказались перспективными индикаторами месторождений золота. Березы в период сокодвижения поглощают корнями большое количество грунтовых вод. И если они содержат золото, этот элемент оказывается в березовом соке. В растениях овсяницы красной может содержаться 95,05 мг золота на 1 т растительного материала. Особенно богаты этим элементом семена. В бурых и красных водорослях, произрастающих на золотоносных мелкозернистых глинистых песках, искомого металла содержится в 6-7 раз больше, чем в водорослях, обитающих на незолотоносных мелкозернистых глинистых песках. Благодаря этому морские водоросли могут быть использованы для картографирования площадей, перспективных на рассыпное золото. Этот метод ценен тем, что сбор водорослей с морского дна не представляет особых трудностей. Бурачок двусемянный является индикатором кобальтовых руд. Хибантус флорибундус, обитающий в Западной и Южной Австралии, накапливает огромное количество никеля (23% Очень активно поглощает литий табак (*Nicotiana tabacum*). Медь содержится во всех растениях, поскольку это жизненно важный микроэлемент. В некоторых растениях она присутствует в чистом виде. Так, в каждом килограмме древесины американского дуба крупноплодного (*Quercus macrocarpa*) обнаружено 200 мг металлической меди. Масло камфорного дерева дриобаланопса (*Dryobalanops aromatica*), используемого для получения ценного лекарственного

средства - камфоры, из-за большого количества меди имеет зеленоватый цвет. Концентраторы молибдена - растения из семейства бобовых - астрагалы, донник лекарственный.

Изучение закономерностей поглощения урана и радия позволило установить, что растения по-разному накапливают эти элементы. Несмотря на то, что в почве может быть много урана, растения обычно не накапливают его в своих тканях - сказываются барьеры, ограничивающие его поступление в клетки. В то же время по отношению к радия таких барьеров нет. Этот элемент концентрируется в основном в молодых частях растений, в том числе в листьях и цветках, но у некоторых видов - в корнях. А вот уран, если он и накапливается, то чаще в древесине и корнях.

Оказалось, что, чем древнее по своему происхождению растения, тем большей способностью к накоплению радиоактивного вещества они обладают. Например, у папоротников радиоактивность ниже, чем у лишайников. Еще более низкую радиоактивность имеют голосеменные растения и совсем незначительную - цветковые. Можно предположить, что в ходе эволюции растения выработали приспособления для уменьшения накопления в своих тканях радиоактивных элементов, которые в целом ряде случаев, особенно при высоком содержании, могут вызывать неблагоприятные изменения в виде опухолей, нежелательных мутаций и т. д. Культурные растения - сахарная свекла, пшеница - по сравнению со своими дикими предками содержат меньше радиоактивных элементов.

Некорневой (стеблевой) путь поступления радионуклидов в растения обычно более активный, чем корневой, хотя и протекает довольно медленно. Непосредственно в листьях и стеблях растений может задерживаться и усваиваться растением до 20-25 % осевших на них радионуклидов, при корневом поступлении в растение - в среднем 0,1-1 % радионуклидов, содержащихся в почве. Корневой путь поступления радионуклидов в растения, т.е. поступление радионуклидов из почвы вместе с питательными веществами, принято характеризовать коэффициентом накопления радионуклидов. Среди растений особого внимания заслуживают лишайники. Ряд их анатомо-физиологических особенностей (многолетний характер роста, воздушный тип питания растений) обуславливает их более высокие уровни радиоактивного загрязнения по сравнению с другими видами травянистых растений. Наибольший интерес в плане накопления радионуклидов представляет ягель. Он является показательным биоиндикатором, который в полной мере отражает состояние окружающей среды.

2.9 Загрязнения в местах добычи радия

К шестидесятым годам 20-го века в СССР были открыты залежи руды с общим запасом в сотни тысяч тонн урана. Однако, в военной и гражданской промышленности, на транспорте, в сельском хозяйстве и медицине использовалась лишь незначительная доля радионуклидов в виде производственного радия, а большая их часть, не извлеченная из руды, складировалась на специальных полигонах-могильниках. В местах разведки, добычи и обогащения урановых руд до сегодняшнего времени сохранились отвалы и хвостохранилища с низким содержанием урана и радия. Мощность экспозиционной дозы (МЭД) гамма-излучения от непромышленной равновесной руды, содержащей 0,02% урана, составляет около 200 мкР/ч. Однако при длительном воздействии атмосферных осадков в бедных рудах начинается процесс выщелачивания урана, что приводит к образованию скоплений урана и радия, создающих очень высокий радиационный фон (до нескольких тысяч микрорентген в час. Районы добычи радия из подземных вод, естественно, подверглись радиоактивному загрязнению. На месте извлечения этого вещества из Ухтинских рассолов не было оборудованного хвостохранилища, и на поверхности в отвалах скопилось более 10 тыс. тонн шламов с 10 г радия. Здесь выявлено более 700 участков площадью от 10 до 10000 м² с МЭД гамма-излучения до 2500 мкР/ч. После проведения дезактивации, несколько лет назад, уровень радиоактивности местности немного снизился, однако эти работы не были полностью завершены.

На урановых обогатительных фабриках происходит отделение урана от нерадиоактивных и других радиоактивных материалов, содержащихся в руде. (Обычно уран составляет менее одного процента от общего количества руды, хотя бывают и более богатые руды, например, в Канаде). Остаточные материалы (так называемые «хвосты») помещаются в отстойник-хвостохранилище. Именно туда попадают ²²⁶Ra и ²³⁰Th. Если отстойник-хвостохранилище сухой, то возникает риск попадания ²²⁶Ra и ²³⁰Th в атмосферу. Дождь тоже активизирует перемещение радия, часть которого попадает в грунтовые воды и загрязняет их. В грунтовых водах есть природный радий, находящийся там естественным образом, но в районах обогащения вода может быть загрязнена очень сильно. Сухие отстойники-хвостохранилища также испускают в атмосферу радоновый газ, и для окрестного населения полученная доза может быть весьма значительной. Для предотвращения выбросов радона отходы обогащения обычно держат под водой. Конечно, это приводит к повышенному проникновению радия в грунтовые воды. Согласно стандартам по обращению с отходами обогащения, дно отстойников необходимо выстилать подкладкой (из пластика) и в такие

отстойники помещать хвосты обогащения. Однако вряд ли подобные меры предосторожности окажутся действенными на протяжении всего периода сохранения опасности, длительность которого в несколько раз превышает период полураспада ^{230}Th , равного 75 тысячам лет.

Наконец, радием загрязняется почва вокруг урановых обогатительных фабрик. В этом случае действуют стандарты по экологической очистке, ограничивающие концентрацию радия не более чем 5 пикокюри на грамм вблизи поверхности и 15 пикокюри на грамм на глубине более 6 дюймов. Природный уровень содержания радия в почве составляет 1-3 пикокюри на грамм. Проблемы с экологической очисткой территории от отходов радиевой промышленности появились еще в начале XX в. Эти отходы так и оставались на поверхности в течение всего столетия. Часть радиевых отходов отвезли на городские свалки, а потом на этих местах или рядом с ними стали строить дома. В некоторых частных владениях, расположенных вблизи радиевых заводов, также отмечался довольно высокий уровень загрязнения. Около многих нефтяных скважин, где добыча производилась вторичными методами, также есть участки, которые заражены ^{226}Ra .

3. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИЯ И ЕГО ИЗОТОПОВ

Радий стабильных изотопов не имеет. Известно 32 изотопа радия с массовыми числами от 202 до 234. 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 , актиний-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.

Как ни странно, но до сих пор точно установить период полураспада радия-226 не удалось!

Табл. 12. Некоторые изотопы радия

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	
^{222}Ra	38 с	α	$9,15 \cdot 10^{-3}$	$8,48 \cdot 10^{-4}$	^{218}Rn радиоакт.
^{223}Ra	11,434 сут	α	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$7,46 \cdot 10^{-2}$	^{219}Rn радиоакт.
^{224}Ra	3,66 сут	α	$9,89 \cdot 10^{-3}$	$2,21 \cdot 10^{-3}$	^{220}Rn радиоакт.
^{225}Ra	14,8 сут	β^-	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	^{225}Ac радиоакт.
^{226}Ra	1600 лет	α	$6,74 \cdot 10^{-3}$	$3,59 \cdot 10^{-3}$	^{222}Rn радиоакт.
^{227}Ra	42,2 мин	β^-	$1,66 \cdot 10^{-1}$	$4,28 \cdot 10^{-1}$	^{227}Ac радиоакт.
^{228}Ra	5,75 года	β^-	$4,14 \cdot 10^{-9}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$	^{228}Ac радиоакт.

^{226}Ra (T=1620 лет) – продукт распада ^{238}U . Равновесная концентрация радия составляет $3,7 \cdot 10^{-5}\%$ (атомных) – верхний предел содержания радия в урановых рудах. Непосредственный материнский изотоп ^{226}Ra – ионий, Io, ^{230}Th , а дочерний радионуклид – радон, ^{222}Rn . ^{226}Ra испускают α -частицы с энергией 4,777 МэВ и γ -кванты с энергией 0,188 МэВ. Пробег α -частиц ^{226}Ra в воздухе составляет 3,9 см. Средняя энергия α -излучения ^{222}Ra , ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra равна соответственно 6,67; 5,75; 5,78; 4,86 МэВ/(Бк·с). За счёт радиоактивного распада ядер ^{226}Ra и дочерних продуктов распада 1 г Ra выделяет 550 Дж/ч теплоты. Радиоактивность 1 г радия составляет около $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в 1 с ($3,7 \cdot 10^{10}$ беккерелей или 1 Кюри). При радиоактивном распаде ^{226}Ra превращается в радон-222. За 1 сутки из 1 г ^{226}Ra образуется около 1 мм³ Rn. Сечение захвата тепловых нейтронов ^{226}Ra 20 барн.

Табл. 13 Radiosotope data

Isotope	Mass	Half-life	Mode of decay	Nuclear spin	Nuclear magnetic moment
²²³ Ra	223.018497	11.435 d	α to ²¹⁹ Rn; ¹⁴ C	3/2	0.271
²²⁴ Ra	224.020202	3.66 d	α to ²²⁰ Rn; ¹² C	0	
²²⁵ Ra	225.023603	14.9 d	β ⁻ to ²²⁵ Ac	3/2	-0.734
²²⁶ Ra	226.025403 (3)	1599 y	α to ²²² Rn; ¹⁴ C	0	
²²⁷ Ra	227.029170	42 m	β ⁻ to ²²⁷ Ac	3/2	-0.404
²²⁸ Ra	228.031063	5.76 y	β ⁻ to ²²⁸ Ac	0	

Массовое число	Период полураспада	Тип распада; энергия частиц и γ-квантов, Мэв	Реакция образования изотопов
213	2,7 мин.	α; E _α = 6,91	²⁰⁹ Pb (13C, 5n); облучение ²³² Th протонами
219	10-3 сек.	α; E _α = 8,0	²²³ Th → α
220	0,023 сек.	α (99%); E _α = 7,46; E _γ = 0,465	²²⁴ Th → α
221	30; 28 сек.	α; E _α = 6,76 (30%), 6,67 (20%), 6,69 (34%), 6,59 (8%)	²²³ Th → α
222	38; 37 сек.	α (96%); E _α = 6,36; γ; E _γ = 0,325 (4%), 0,473 (0,007%), 0,52 (0,004%), 0,85 (0,003%)	²²⁶ Th → α
223 (AcX)	11,435; 11.2; 11,7 дня	α; E _α = 5,75 (11%), 5,71 (54%), 3,61 (26%), 5,54 (9%)	Естественный; ²²⁷ Th → α
224 (ThX)	3,64 дня	α; E _α = 5,68 (94%), 5,45 (6%); γ; E _γ = 0,241 (3,7%), 0,29 (0,008%), 0,41 (0,004%), 0,65 (0,009%)	Естественный; ²²⁸ Th → α
225	14,8 дня	β ⁻ ; E _β = 0,36 (макс.)	²²⁹ Th → α
226	1602; 1622 года, 1617; 1590 лет	α; E _α = 4,78 (95%), 4,60 (6%)	Естественный
227	41,2 мин.	β ⁻ ; E _β = 1,31 (макс.)	²²⁶ Ra (α, γ)
228 (MsTh ₁)	6,7 года	β ⁻ ; E _β = 0,05 (макс.)	Естественный; ²²⁸ Th → α
229	Короткоживущий	—	²²⁸ Ra (α, γ)
230	1 час	β ⁻ ; E _β = 1,2 (макс.)	²³² Th (α, 3α)

Из известных изотопов радия наибольшее практическое значение имеет самый долгоживущий изотоп с массовым числом 226. Вследствие относительно большого периода его полураспада и относительно высокой распространенности. ²²⁶Ra является самым распространенным изотопом радия. Если учесть, что международные эталоны радия были изготовлены из ²²⁶Ra, а единица радиоактивности кюри (3,7•10¹⁰ расп/сек) в своё время была отнесена к количеству эманации радия, находящейся в равновесии с 1 г Ra, то вполне понятен проявленный многими исследователями интерес к величине периода полураспада ²²⁶Ra.

Табл. 14. Свойства изотопов радия

Радиоактивная цепочка ²²⁶Ra состоит из многих радиоактивных продуктов распада радия, которые в зависимости от условий хранения (герметичность) и вида радиевых препаратов (жидкие или твёрдые) присутствуют в равновесном или неравновесном с радием количествах. Если препарат ²²⁶Ra находится в герметично закрытом сосуде (ампуле), то короткоживущие γ-излучающие продукты распада через один месяц

приходят в равновесие с радием. Равновесное состояние ²²⁶Ra со всеми продуктами распада достигается примерно через 140 лет. Препараты радия выделяют тепло вследствие самопоглощения энергии α- и β-частиц, испускаемых при распаде радия и его дочерних продуктов. Наиболее точное измерение теплового эффекта ²²⁶Ra было проведено в результате измерения трех радиевых эталонов, изготовленных Гёнигсшмидтом в 1934 из особо чистой соли хлорида радия, которая использовалась для определения атомного веса радия. Тепловой эффект для них равен 130,2 кал/г-час при толщине стенок ампулы, эквивалентной 0,184 см свинца. Для препаратов радия, имеющих срок изготовления около 2 лет, тепловой эффект составляет 129,7 кал/г-час.

γ-Постоянная (мощность дозы излучения на расстоянии 1 см) для равновесного препарата радия, помещенного в платиновую ампулу с толщиной стенок 0.5 мм, составляет 8,25 р/час -мг -см. Соли 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, RaBr₂ испускает 4-8, RaSO₄ 11-21 и RaCl₂ 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).

²²⁶Ra широко использовался для изготовления нейтронных источников. Долгое время радий-бериллиевые источники были единственными интенсивными лабораторными излучателями нейтронов. Средняя энергия нейтронного спектра радий-бериллиевого источника около 4,6 МэВ. Абсолютные измерения показали, что выход нейтронов равен 1,5•10⁷ н/сек для 1 кюри радия в равновесии с продуктами распада и зависит от соотношения радия и бериллия.

Сечение захвата тепловых нейтронов для реакции $^{226}\text{Ra}(n, \gamma)^{227}\text{Ra}$ составляет 23 барна. Сечение деления ^{226}Ra нейтронами с энергией 2-25 МэВ лежит в пределах $\sigma=0,5-37$ мбарн. Сечения реакций $^{226}\text{Ra}(n, 2n)$ 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 ^{226}Ra составляет не менее 10^{14} лет, что соответствует 0,6 акта деления на 1 г ^{226}Ra в 1 сек.

Последнее большое событие в истории элемента №88 произошло в 1967. Практически одновременно в лабораториях Дубны и Беркли были получены нейтроно-дефицитные изотопы радия с массовыми числами от 206 до 214. До этого времени были известны лишь изотопы с массовыми числами 213 и от 218 до 230. Все эти изотопы оказались короткоживущими α -излучателями с периодами полураспада от 0,4 до 15 секунд.

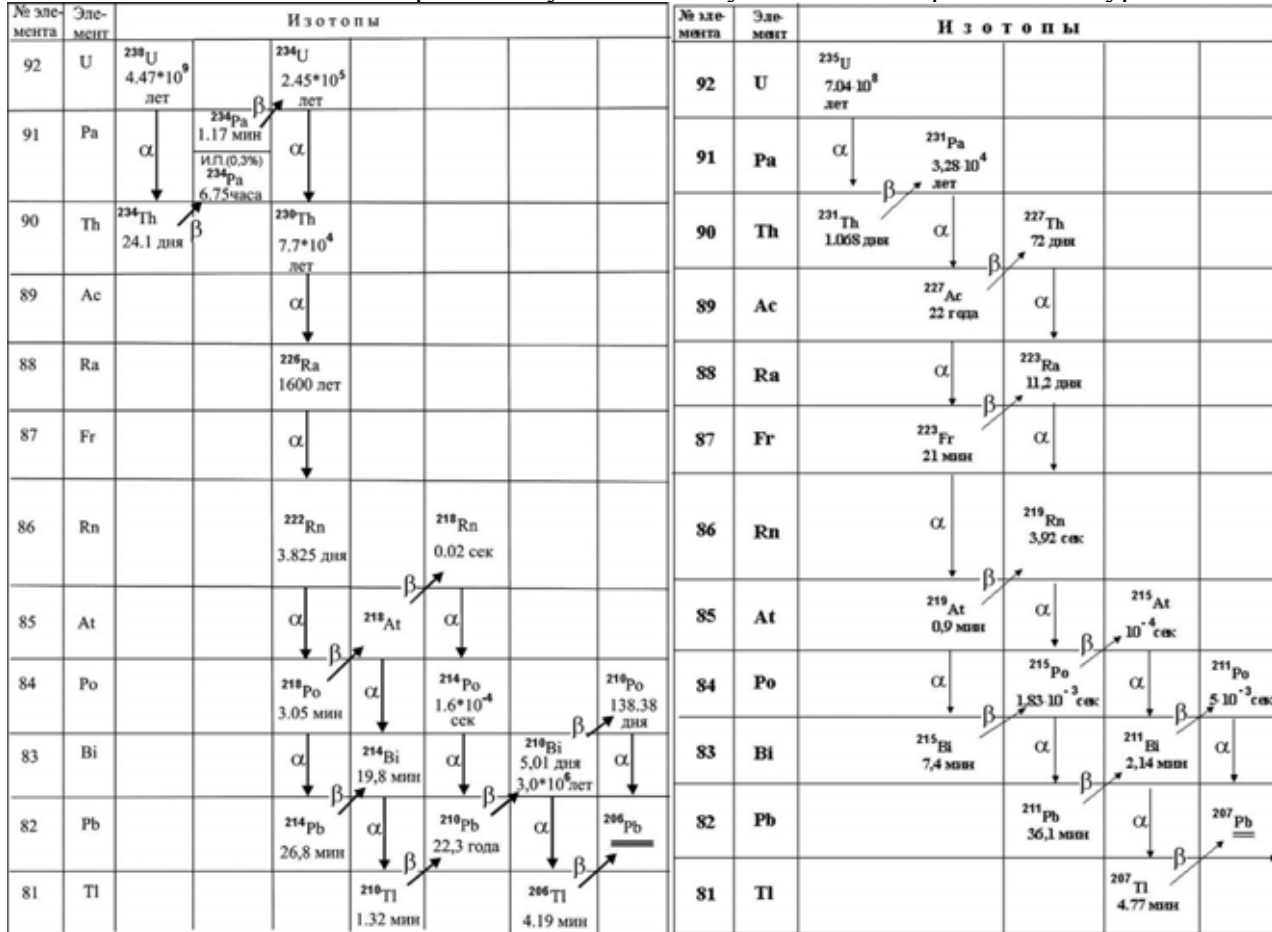


Рис. 11а. Радиоактивный ряд урана-238, 4n+2 (слева), и урана-235, 4n+3 (справа).

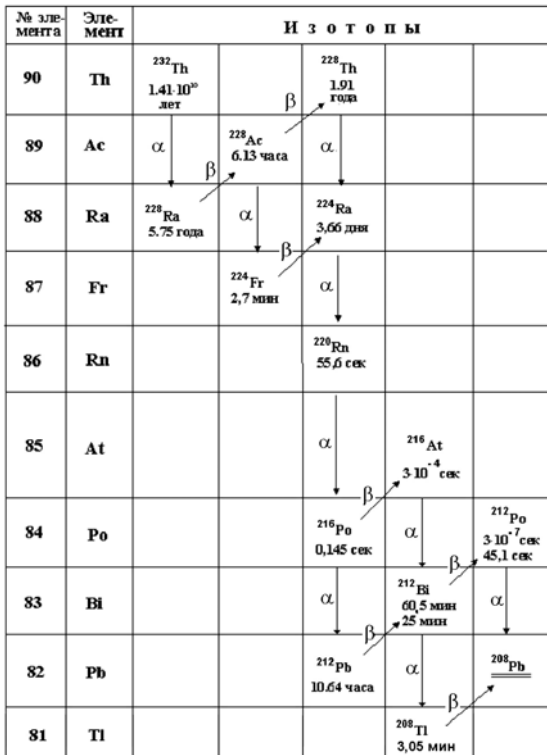


Рис. 11б. Радиоактивный ряд тория-232, (4n)

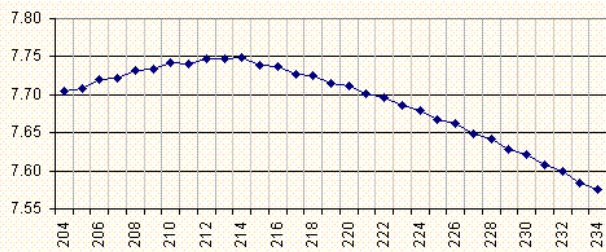
Приведём ядерно-физические характеристики изотопов ряда радия-226. Радиоактивный ряд нуклидов с массовым числом, представимым в виде 4n+2, называется рядом радия (иногда называют рядом урана). Ряд начинается с урана-238 (встречается в природе) и завершается образованием стабильного свинца-206.

Мезоторий I (^{228}Ra , T=6,7 года) является дочерним веществом тория и содержится в нём в количестве 4,8·10⁻⁸%. Торий X (^{224}Ra , T=3,64 суток) является дочерним веществом радиотория, из которого получается в результате α -распада. Актиний X (^{223}Ra , T=11,2 суток) получают из препаратов очищенного актиния.

Табл. 15. Ядерно-физические свойства некоторых природных радионуклидов.

Нуклид	Историческое название (сокр.)	Историческое название (полное)	Вид распада	Период полураспада	Выделяемая энергия, МэВ	Продукт распада
^{238}U	U	Уран	α	$4,468 \times 10^9$ лет	4,270	^{234}Th
^{234}Th	UX ₁	Уран X1	β^-	24,10 сут	0,273	$^{234}\text{Pa}^m$
$^{234}\text{Pa}^m$	UX ₂	Уран X2	β^- 99,84 % изомерный переход 0,16 %	1,16 мин	2,271 0,074	^{234}U ^{234}Pa
^{234}Pa	UZ	Уран Z	β^-	6,70 ч	2,197	^{234}U
^{234}U	U _{II}	Уран два	α	245500 лет	4,859	^{230}Th
^{230}Th	Io	Ионий	α	75380 лет	4,770	^{226}Ra
^{226}Ra	Ra	Радий	α	1602 года	4,871	^{222}Rn
^{222}Rn	Rn	Радон	α	3,8235 д	5,590	^{218}Po
^{218}Po	RaA	Радий А	α 99,98 % β^- 0,02 %	3,10 мин	6,115 0,265	^{214}Pb ^{218}At
^{218}At			α 99,90 % β^- 0,10 %	1,5 с	6,874 2,883	^{214}Bi ^{218}Rn
^{218}Rn			α	35 мс	7,263	^{214}Po
^{214}Pb	RaB	Радий В	β^-	26,8 мин	1,024	^{214}Bi
^{214}Bi	RaC	Радий С	β^- 99,98 % α 0,02 %	19,9 мин	3,272 5,617	^{214}Po ^{210}Tl
^{214}Po	RaC'	Радий С'	α	0,1643 мс	7,883	^{210}Pb
^{210}Tl	RaC''	Радий С''	β^-	1,30 мин	5,484	^{210}Pb
^{210}Pb	RaD	Радий D	β^-	22,3 года	0,064	^{210}Bi
^{210}Bi	RaE	Радий E	β^- 99,99987% α 0,00013%	5,013 сут	1,426 5,982	^{210}Po ^{206}Tl
^{210}Po	RaF	Радий F	α	138,376 сут	5,407	^{206}Pb
^{206}Tl	RaE''	Радий E''	β^-	4,199 мин	1,533	^{206}Pb
^{206}Pb			-	стабильный	-	-

Ra88 (УЭС)



Ra88 (-n)

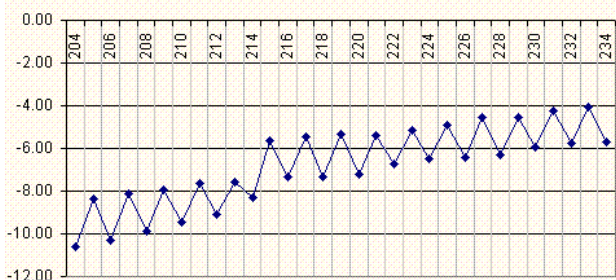


Рис. 12. Удельная энергия связи, УЭС, для изотопов радия.

На **Рис. 12.** приведены графики для изотопов радия с результатами расчета энергии, которую необходимо затратить для отделения нейтрона от ядра, и зависимостью удельной энергии связи (УЭС) от числа нейтронов в ядре. Заметна зигзагообразность графиков, которая является следствием различия свойств чётных и нечётных ядер, а также разрыв монотонности графика отделения нейтрона в области максимальной УЭС. Максимальную УЭС имеет изотоп Ra(213) с $T=2.7$ мин, тогда как наиболее стабильными являются изотопы Ra(223 - 228). У Ra(226), например, период полураспада составляет 1600 лет.

Приведём теперь без комментариев ядерно-физические характеристики изотопов 88 элемента - радия (2009)

radium-202: Spin: 0+ Half life: 0.7 ms Mode of decay: Alpha to Rn-198 Branch ratio: ~100.00 %

radium-203: Atomic Mass: 203.0092100 +- 0.0002480 amu # Excess Mass: 8579.000 +- 231.000 keV # Binding Energy: 1561052.000 +- 231.000 keV # Spin: (3/2-) Half life: 1.0 ms Mode of decay: Alpha to Rn-199 Branch ratio: ~100.00 % Decay energy: 7.730 MeV Meta state at 0.000 MeV Spin: 13/2+) Half life: 33 ms Mode of decay: Alpha to Rn-199 Branch ratio: ~100.00 % Decay energy: 7.730 MeV

radium-204: Atomic Mass: 204.0064770 +- 0.0001940 amu # Excess Mass: 6034.000 +- 181.000 keV # Binding Energy: 1571669.000 +- 181.000 keV # Spin: 0+ Half life: 59 ms Mode of decay: Alpha to Rn-200 Branch ratio: ~100.00 % Decay energy: 7.636 MeV

radium-205: Atomic Mass: 205.0061870 + 0.0002210 amu # Excess Mass: 5763.000 + 205.000 keV # Binding Energy: 1580011.000 + 205.000 keV # Half life: 0.22 s Mode of decay: Alpha to Rn-201 Decay energy: 7.510 MeV Mode of decay: EC to Fr-205 Decay energy: 7.000 MeV

radium-206: Atomic Mass: 206.0037820 +- 0.0001640 amu # Excess Mass: 3523.000 +- 152.000 keV # Binding Energy: 1590322.000 +- 152.000 keV # Spin: 0+ Half life: 0.24 s Mode of decay: Alpha to Rn-202 Branch ratio: ~100.00 % Decay energy: 7.416 MeV Possible parent nuclides: Alpha from Th-210

radium-207: Atomic Mass: 207.0037270 +- 0.0004460 amu # Excess Mass: 3472.000 +- 415.000 keV # Binding Energy: 1598445.000 +- 415.000 keV # Beta Decay Energy: B- -7794.000 +- 364.000 keV # Spin: 2-,3/2-) Half life: 1.3 s Mode of decay: Alpha to Rn-203 Branch ratio: ~90.00 % Decay energy: 7.270 MeV Mode of decay: EC to Fr-207 Branch ratio: ~10.00 % Decay energy: 6.400 MeV Meta state at 0.470 MeV Spin: 13/2+) Half life: 55 ms Mode of decay: IT to Ra-207 Branch ratio: 85.00 % Decay energy: 0.470 MeV Mode of decay: Alpha to Rn-203 Branch ratio: 15.00 % Decay energy: 7.740 MeV Mode of decay: EC to Fr-207 Branch ratio: ~0.35 % Decay energy: 6.870 MeV Possible parent nuclides: Alpha from Th-211

radium-208: Atomic Mass: 208.0017760 +- 0.0001500 amu # Excess Mass: 1654.000 +- 140.000 keV # Binding Energy: 1608334.000 +- 140.000 keV # Beta Decay Energy: B- -9043.000 +- 250.000 keV # Spin: 0+ Half life: 1.3 s Mode of decay: Alpha to Rn-204 Branch ratio: 95.00 % Decay energy: 7.273 MeV Mode of decay: EC to Fr-208 Branch ratio: 5.00 % Decay energy: 4.330 MeV Possible parent nuclides: Alpha from Th-212

radium-209: Atomic Mass: 209.0019440 +- 0.0001340 amu # Excess Mass: 1811.000 +- 125.000 keV # Binding Energy: 1616249.000 +- 125.000 keV # Beta Decay Energy: B- -7103.000 +- 273.000 keV # Spin: 5/2- Half life: 4.6 s Mode of decay: Alpha to Rn-205 Branch ratio: ~90.00 % Decay energy: 7.150 MeV Mode of decay: EC to Fr-209 Branch ratio: ~10.00 % Decay energy: 5.610 MeV Possible parent nuclides: Alpha from Th-213

radium-210: Atomic Mass: 210.0004460 +- 0.0001000 amu # Excess Mass: 416.000 +- 93.000 keV # Binding Energy: 1625715.000 +- 93.000 keV # Beta Decay Energy: B- -8207.000 +- 209.000 keV # Spin: 0+ Half life: 3.7 s Mode of decay: Alpha to Rn-206 Branch ratio: ~96.00 % Decay energy: 7.157 MeV Mode of decay: EC to Fr-210 Branch ratio: ~4.00 % Decay energy: 3.770 MeV Possible parent nuclides: Alpha from Th-214

radium-211: Atomic Mass: 211.0008940 + 0.0000708 amu Excess Mass: 832.752 + 65.906 keV Binding Energy: 1633369.261 + 65.907 keV Beta Decay Energy: B- -6291.495 + 132.210 keV Spin: 5/2(-) Half life: 13 s Mode of decay: Alpha to Rn-207 Branch ratio: >93.00 % Decay energy: 7.046 MeV Mode of decay: EC to Fr-211 Branch ratio: <7.00 % Decay energy: 5.000 MeV Possible parent nuclides: Alpha from Th-215

radium-212: Atomic Mass: 211.9997835 +- 0.0000146 amu Excess Mass: -201.676 +- 13.616 keV Binding Energy: 1642475.011 +- 13.619 keV Beta Decay Energy: B- -7477.985 +- 93.794 keV Spin: 0+ Half life: 13.0 s Mode of decay: Alpha to Rn-208 Branch ratio: ~90.00 % Decay energy: 7.032 MeV Mode of decay: EC to Fr-212 Branch ratio: ~15.00 % Decay energy: 3.350 MeV Possible parent nuclides: Alpha from Th-216

radium-213: Atomic Mass: 213.0003458 +- 0.0000318 amu Excess Mass: 322.155 +- 29.584 keV Binding Energy: 1650022.504 +- 29.585 keV Beta Decay Energy: B- -5801.196 +- 65.886 keV Spin: 1/2- Half life: 2.74 min Mode of decay: Alpha to Rn-209 Branch ratio: 80.00 % Decay energy: 6.859 MeV Mode of decay: EC to Fr-213 Branch ratio: 20.00 % Decay energy: 3.880 MeV Meta state at 1.770 MeV Half life: 2.1 ms Mode of decay: IT Branch ratio: ~99.00 % Decay energy: 1.770 MeV Mode of decay: Alpha to Rn-209 Branch ratio: ~1.00 % Decay energy: 8.629 MeV

radium-214: Atomic Mass: 214.0000911 +- 0.0000116 amu Excess Mass: 84.898 +- 10.792 keV Binding Energy: 1658331.084 +- 10.795 keV Beta Decay Energy: B- -6335.957 +- 55.460 keV Spin: 0+ Half life: 2.46 s Mode of decay: Alpha to Rn-210 Branch ratio: 99.94 % Decay energy: 7.273 MeV Mode of decay: Electron capture to Fr-214 Branch ratio: 0.06 % Decay energy: 1.059 MeV Possible parent nuclides: Electron capture from Ac-214 Alpha from Th-218

radium-215: Atomic Mass: 215.0027042 +- 0.0000086 amu Excess Mass: 2518.941 +- 7.998 keV Binding Energy: 1663968.363 +- 8.003 keV Beta Decay Energy: B- -3489.970 +- 54.514 keV Spin: (9/2+) Half life: 1.59 ms Mode of decay: Alpha to Rn-211 Decay energy: 8.864 MeV Possible parent nuclides: Alpha from Th-219

radium-216: Atomic Mass: 216.0035184 +- 0.0000098 amu Excess Mass: 3277.370 +- 9.144 keV Binding Energy: 1671281.257 +- 9.148 keV Beta Decay Energy: B- -4846.438 +- 28.423 keV Spin: 0+ Half life: 182 ns Mode of decay: Alpha to Rn-212 Decay energy: 9.526 MeV Mode of decay: EC to Fr-216 Branch ratio: <1.0E-8 % Decay energy: 0.308 MeV Meta state at 1.507 MeV Spin: 6+ Half life: <0.2 ns Mode of decay: Alpha to Rn-212 Branch ratio: 0.58 % Decay energy: 11.034 MeV Meta state at 1.711 MeV Spin: 8+ Half life: 1.42 ns Mode of decay: Alpha to Rn-212 Branch ratio: 1.86 % Decay energy: 11.237 MeV Meta state at 2.026 MeV Spin: 10+ Half life: 0.6 ns Mode of decay: Alpha to Rn-212 Branch ratio: 0.12 % Decay energy: 11.552 MeV Possible parent nuclides: Alpha from Th-220

radium-217: Atomic Mass: 217.0063060 +- 0.0000103 amu Excess Mass: 5874.010 +- 9.565 keV Binding Energy: 1676755.940 +- 9.569 keV Beta Decay Energy: B- -2819.321 +- 15.620 keV Spin: (9/2+) Half life: 1.6 us Mode of decay: Alpha to Rn-213 Decay energy: 9.161 MeV Possible parent nuclides: Alpha from Th-221

radon-218: Atomic Mass: 218.0055863 +/- 0.0000037 amu Excess Mass: 5203.618 +/- 3.474 keV Binding Energy: 1687062.361 +/- 3.486 keV Beta Decay Energy: B- -1841.573 +/- 4.943 keV Spin: 0+ Half life: 35 ms Mode of decay: Alpha to Po-214 Decay energy: 7.263 MeV Possible parent nuclides: Beta from At-218 Alpha from Ra-222

radon-219: Atomic Mass: 219.0094748 +/- 0.0000030 amu Excess Mass: 8825.747 +/- 2.839 keV Binding Energy: 1691511.556 +/- 2.855 keV Beta Decay Energy: B- 217.958 +/- 7.159 keV Spin: 5/2+ Half life: 3.96 s Mode of decay: Alpha to Po-215 Decay energy: 6.946 MeV Possible parent nuclides: Alpha from Ra-223

radium-220: Atomic Mass: 220.0110147 +/- 0.0000111 amu Excess Mass: 10260.096 +/- 10.319 keV Binding Energy: 1696583.822 +/- 10.323 keV Beta Decay Energy: B- -3481.399 +/- 52.495 keV Spin: 0+ Half life: 18 ms Mode of decay: Alpha to Rn-216 Decay energy: 7.595 MeV Possible parent nuclides: Beta from Fr-220 Alpha from Th-224

radium-221: Atomic Mass: 221.0139078 +/- 0.0000076 amu Excess Mass: 12954.995 +/- 7.039 keV Binding Energy: 1701960.247 +/- 7.046 keV Beta Decay Energy: B- -1553.717 +/- 50.813 keV Spin: 5/2+ Half life: 28 s Mode of decay: Alpha to Rn-217 Decay energy: 6.886 MeV Mode of decay: 14C Branch ratio: 1E-12 % Decay energy: 6.886 MeV Possible parent nuclides: Alpha from Th-225

radium-222: Atomic Mass: 222.0153618 +/- 0.0000053 amu Excess Mass: 14309.441 +/- 4.942 keV Binding Energy: 1708677.123 +/- 4.951 keV Beta Decay Energy: B- -2298.025 +/- 6.672 keV Spin: 0+ Half life: 38.0 s Mode of decay: Alpha to Rn-218 Decay energy: 6.681 MeV Mode of decay: 14C Branch ratio: 3.0E-8 % Decay energy: 33.053 MeV Possible parent nuclides: Beta from Fr-222 Alpha from Th-226

radium-223: Atomic Mass: 223.0184971 +/- 0.0000030 amu Excess Mass: 17229.973 +/- 2.829 keV Binding Energy: 1713827.914 +/- 2.845 keV Beta Decay Energy: B- -585.807 +/- 7.221 keV Spin: 3/2+ Half life: 11.435 d Mode of decay: Alpha to Rn-219 Decay energy: 5.979 MeV Mode of decay: 14C Branch ratio: 6.4E-8 % Decay energy: 31.839 MeV Possible parent nuclides: Beta from Fr-223 Alpha from Th-227

radium-224: Atomic Mass: 224.0202020 +/- 0.0000029 amu Excess Mass: 18818.043 +/- 2.662 keV Binding Energy: 1720311.167 +/- 2.680 keV Beta Decay Energy: B- -1403.231 +/- 4.186 keV Spin: 0+ Half life: 3.66 d Mode of decay: Alpha to Rn-220 Decay energy: 5.789 MeV Mode of decay: 14C Branch ratio: 4.0E-9 % Decay energy: 30.541 MeV Possible parent nuclides: Beta from Fr-224 Electron capture from Ac-224 Alpha from Th-228

radium-225: Atomic Mass: 225.0236045 +/- 0.0000033 amu Excess Mass: 21987.412 +/- 3.090 keV Binding Energy: 1725213.120 +/- 3.105 keV Beta Decay Energy: B- 357.589 +/- 7.262 keV Spin: 1/2+ Half life: 14.9 d Mode of decay: Beta to Ac-225 Decay energy: 0.357 MeV Possible parent nuclides: Beta from Fr-225 Alpha from Th-229

radium-226: Radium-226 makes lightning rods more effective. Atomic Mass: 226.0254026 +/- 0.0000027 amu Excess Mass: 23662.324 +/- 2.500 keV Binding Energy: 1731609.532 +/- 2.520 keV Beta Decay Energy: B- -640.210 +/- 3.273 keV Spin: 0+ Half life: 1600 years Mode of decay: Alpha to Rn-222 Decay energy: 4.871 MeV Mode of decay: 14C Branch ratio: 3.2E-9 % Decay energy: 28.199 MeV Possible parent nuclides: Beta from Fr-226 Electron capture from Ac-226 Alpha from Th-230

radium-227: Atomic Mass: 227.0291707 +/- 0.0000027 amu Excess Mass: 27172.306 +/- 2.515 keV Binding Energy: 1736170.872 +/- 2.534 keV Beta Decay Energy: B- 1326.166 +/- 2.423 keV Spin: 3/2+ Half life: 42.2 min Mode of decay: Beta to Ac-227 Decay energy: 1.325 MeV Possible parent nuclides: Beta from Fr-227

radium-228: Atomic Mass: 228.0310641 +/- 0.0000027 amu Excess Mass: 28936.019 +/- 2.485 keV Binding Energy: 1742478.482 +/- 2.505 keV Beta Decay Energy: B- 45.900 +/- 0.894 keV Spin: 0+ Half life: 5.75 years Mode of decay: Beta to Ac-228 Decay energy: 0.046 MeV Possible parent nuclides: Beta from Fr-228 Alpha from Th-232

radium-229: Atomic Mass: 229.0348203 +/- 0.0000667 amu Excess Mass: 32434.904 +/- 62.117 keV Binding Energy: 1747050.920 +/- 62.118 keV Beta Decay Energy: B- 1760.000 +/- 40.000 keV Spin: 5/2(+) Half life: 4.0 min Mode of decay: Beta to Ac-229 Decay energy: 1.760 MeV

radium-230: Atomic Mass: 230.0370848 +/- 0.0000351 amu Excess Mass: 34544.239 +/- 32.698 keV Binding Energy: 1753012.907 +/- 32.700 keV Beta Decay Energy: B- 987.038 +/- 105.191 keV Spin: 0+ Half life: 93 min Mode of decay: Beta to Ac-230 Decay energy: 0.990 MeV Possible parent nuclides: Beta from Fr-230

radium-231: Atomic Mass: 231.0412200 +/- 0.0003200 amu # Excess Mass: 38396.000 +/- 298.000 keV # Binding Energy: 1757232.000 +/- 298.000 keV # Beta Decay Energy: B- 2486.000 +/- 314.000 keV # Spin: 2-,1/2+) Half life: 103 s Mode of decay: Beta to Ac-231 Possible parent nuclides: Beta from Fr-231

radium-232: Atomic Mass: 232.0436930 +/- 0.0003850 amu # Excess Mass: 40700.000 +/- 359.000 keV # Binding Energy: 1763000.000 +/- 359.000 keV # Beta Decay Energy: B- 1556.000 +/- 373.000 keV # Spin: 0+ Half life: 250 s Mode of decay: Beta to Ac-232

radium-233: Atomic Mass: 233.0479950 +/- 0.0005020 amu # Excess Mass: 44707.000 +/- 468.000 keV # Binding Energy: 1767064.000 +/- 468.000 keV # Beta Decay Energy: B- 3209.000 +/- 555.000 keV # Spin: (1/2+) Half life: 30 s Mode of decay: Beta to Ac-233 Decay energy: 3.200 MeV

radium-234: Atomic Mass: 234.0505470 +/- 0.0005780 amu # Excess Mass: 47085.000 +/- 539.000 keV # Binding Energy: 1772758.000 +/- 539.000 keV # Beta Decay Energy: B- 1982.000 +/- 671.000 keV # Spin: 0+ Half life: 30 s Mode of decay: Beta to Ac-234

4. ПРИМЕНЕНИЕ РАДИЯ

Из всего количества производимого радия 85% его применялось в медицинских целях, 10% для светящихся составов для приборов военного и гражданского назначения и остальные 5%, возможно, в металлургии. В медицине и по настоящее время радий - источник для получения радона, который используется в различных

целях. В металлургии радием пользуются в промышленной γ -радиографии для проверки литья и швов и в более широком смысле – для дефектоскопии конструкционных материалов. Известно, что с помощью радия можно производить измерение толщины слоя катализатора в аппаратах для крекинга нефти. ^{226}Ra может использоваться в качестве радиационного источника в газовом хроматографе с ионизационным детектированием. Радий применяют в промышленности для снятия статических зарядов (радиевые источники на основе неорганических эмалей).

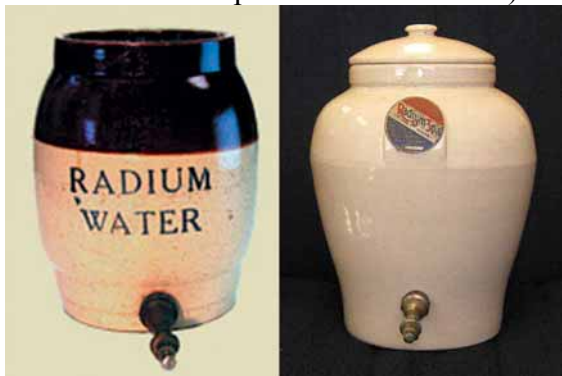
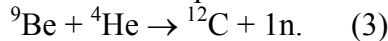


Рис. 13. Сосуды с радиевой водой.

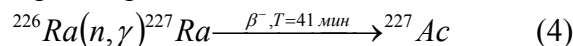


Способность радия ионизировать воздух и таким образом снимать статический заряд, использовали для предотвращения возможности воспламенения горючих паров. В 1930-х в США производились даже ткани из искусственного шёлка «с радием», который снимал статическое электричество и предотвращал их слипание.

На практике много внимания уделялось созданию радиевых эталонов единиц радиоактивности. В медицине радий используют для кратковременного облучения при лечении злокачественных заболеваний кожи, слизистой оболочки носа, мочевого тракта. Радий используют и как источник радона для приготовления радоновых ванн. Радий можно использовать и в компактных источниках нейтронов, для этого небольшие его количества помещают в ампулу вместе с бериллием, под действием α -излучения (ядер гелия) из бериллия выбиваются нейтроны:



Радий-бериллиевые источники нейтронов используются для нейтронного гамма-каротажа нефтяных скважин, измерения влажности почвы и др. целей. ^{226}Ra используется как стартовый материал для получения ^{227}Ac путем облучения в реакторе по схеме



с сечением захвата нейтронов ${}^{226}\text{Ra} \sim 20$ барн. ^{227}Ac используется для изготовления изотопных источников тока. Радий служит источником радона при лечении радоновыми ваннами.

4.1 Радий в медицине

Сегодня, в постчернобыльском обществе, где эмоциями (не сказать умами...) владеет радиофобия, взлелеянная СМИ и «зелёными», странно слышать, что век назад в недавно открытой радиоактивности видели панацею от большинства болезней и даже от старости. Уран, торий, а особенно радий и его газообразная «эманация» (радон) широко применялись медиками.

В начале прошлого века, после открытия нового химического элемента радия и благотворного влияния его излучения на здоровье человека (а также на животных и растения), его стали применять для лечения раковых онкологических заболеваний. Активным пропагандистом медицинского применения радия была Мария Кюри. В 1906 во Франции основана первая радиологическая клиническая лаборатория и радий стали использовать довольно широко. Радиевые препараты применяли для лечения злокачественных опухолей и других тяжелых заболеваний.



Рис. 14. Продажные препараты радия для красоты и здоровья.

Фармацевтические компании стали включать радий в состав лекарственных средств, напитков, кремов, и даже удобрений, якобы повышавших урожай. Некоторые поля в США, Канаде и Франции были удобрены радиоактивными веществами. *«Радиоактивность помогает сохранять ясный ум, бодрость и счастливое настроение в течение всей жизни»*, писал в те годы американский Журнал клинической медицины. Однако в 30-х годах правительство США, а затем и Франции, объявило радий и его производные ядами. Их примеру последовали другие государства. Тем не менее, радий продолжал довольно долго бесконтрольно применяться в фармацевтике и парфюмерии.

Д-р С.Г. Грейси утверждает в обзоре «Новейшие способы применения радиоактивной эманации» в *New York Med. Journ.* (27.03.1915): *«Кровяное давление при приёме внутрь радиоактивной воды постепенно падает. При внутривенных впрыскиваниях радия оно падает более заметно, иногда на целых 50 мм, каковое действие продолжается в течение нескольких недель после инъекции. Другой физиологический эффект радия состоит в уменьшении вязкости крови; радиоактивная эманация очищает кровь благодаря сильному повышению обмена. Применение радиоактивной воды вызывает также расширение кровеносных сосудов. По этой причине многие лица с недостаточными средствами, у которых отложение соли кальция сопровождается повышением кровяного давления, ежегодно посещают радиоактивные источники в Гаштейне. Эти люди достигали преклонного возраста, обладая большой умственной и физической работоспособностью»*. Радий в значительной степени активизирует действие желудочного, панкреатического, гликолитического, диастатического и др. ферментов. Эманация действует на организм подобно энергичному катализатору, возбуждая деятельность расщепляющих ферментов, что доказывается усиленным окислением углеводов при диабете. Ни при каком заболевании, за исключением рака, радий не применяется так часто, как при ревматизме и подагре. Применение эманации увеличивает количество выделяемой мочевой кислоты на 25-50% и даже на 100%».

Ассортимент импортированных в Россию средств радиотерапии ясен из решения Медицинского совета, опубликованного 22.11.1911: «Медицинский совет признает возможным разрешить ввоз в Россию в качестве врачебных средств для продажи из аптек по рецептам врачей следующих препаратов, изготовляемых «Всеобщим радиевым акционерным обществом в Амстердаме»:

1. Радий для питья (раствор бромистого радия в подкисленной воде; пакет содержит 3 склянки по 25 см³, что соответствует активности 1000 ед. Mache).
2. Радий для ванн (также раствор бромистого радия; пакет содержит 1 склянку в 200 см³, что соответствует активности 3000 ед.).

Т - В О « Р А Д И Й »
Москва, Берлинъ, Лондонъ, Нью-Йоркъ. 1931
Московская контора Т-ва «Радий»: Москва, д. «Метрополь».
Петербургское отделение: Петербургъ, Казанская 6.
Представительство въ Одессѣ и Тифлисѣ.

Аппараты для леченія эманацией радия:

Аппараты для питья, дающие въ день 1000, 2500, 5000 и болѣе единиц МАСНЕ.	Полное устройство радио-лечебницъ и отдѣловъ для радиотерапий.
Аппараты для ваннъ, дающие чрезъ день 20.000 и болѣе единиц МАСНЕ.	Радиоактивная грязь и компрессы.
Аппараты для ингаляцій. Эманаторій (радио-ингаляторій).	Литература, проспекты, прейсъ-куранты и смѣты высылаются по первому требованію.
	Наши аппараты уже установлены во многихъ клиникахъ, больницахъ и частн. лечебницахъ.

В 1932 в одной из нью-йоркских больниц скончался сталепромышленник, миллионер и знаменитый спортсмен Эбен Байерс. Он умер от «таинственной» болезни, которая в течение 18 месяцев разрушила всю его костную систему. Лечивший его врач заявил в суде: *"это абсолютная ложь, что около ста пациентов, принимавших "Радитор", получили отравление... Я сам принимал его в количествах еще больших, чем мистер Байерс. Мне 51 год, я здоров и полон сил"*. Хотя смерть Байерса так и не удалось связать с какой-либо радиацией (кстати, также как доказать, что рак Марии Кюри вызван её работой с радием) возбудила радиофобов, устроивших истерию в СМИ (время от времени вспыхивающую и в наше время), бесконтрольное распространение радиофармацевтических средств, а также тонизирующих и спиртных напитков с добавлением радия было остановлено.

В настоящее время твёрдо установлено, что ионизирующая радиация подавляет рост многих опухолей, и потому лучевая терапия сама по себе или в сочетании с хирургической операцией занимает важное место в лечении рака.

Использование ионизирующего излучения в лечении рака основано на том, что их повреждающее действие сильнее сказывается на быстро растущих тканях (к которым относятся ткани злокачественных опухолей). Отдельные типы опухолей значительно различаются по своей чувствительности к облучению, причём в большинстве случаев те опухоли, что вначале хорошо поддаются лучевому воздействию, на последующие сеансы лучевой терапии отвечают хуже. Проблема заключается в том, как разрушить или повредить опухолевые клетки, не оказывая слишком вредного действия на окружающие здоровые ткани. Этого труднее добиться в отношении опухолей внутренних органов, чем расположенных вблизи или на самой поверхности тела. Лучевая терапия эффективна при опухолях тканей ротовой полости и гортани, раке молочных желез, лимфоме Ходжкина и раке шейки матки; в этих случаях предпочитают использовать такой радиоактивный элемент, как радий (с продуктами распада), постоянно испускающий γ -лучи, поскольку его можно непосредственно помещать в опухолевую ткань.

Для введения в организм радиоактивных веществ пользуются следующими методами: 1) Ингаляцией эманации радия, для чего пользуются специально сконструированной аппаратурой. Больной вдыхает эманацию радия, смешанную с атмосферным воздухом. 2) В виде ванн - кожа воспринимает эманацию радия, растворенную в натуральных лечебных водах или искусственных, как и другие газы. Контакт эманации радия и её продуктов распада с кожными покровами играет не менее существенную роль при лечении радиоактивными веществами, чем ингаляция. 3) Введением радиоактивных веществ внутрь как питья - в виде натуральных и искусственных лечебных вод. 4) Путем инъекции - подкожно, внутривенно или внутримышечно. Для общего действия применяются растворимые соли ^{226}Ra , ^{222}Rn и ^{224}Ra . Для создания в больном организме на ограниченном участке длительного запаса излучения впрыскивают нерастворимые соли. Эта система применения радиоактивных веществ используется при внутренних болезнях.

В дерматологии, хирургии, гинекологии и др. радиоактивные вещества применяются в особых аппаратах, которых имеется несколько типов: 1) В виде небольших четырехугольных, металлических пластинок, на которых радий распределен равномерно. На 1 см^2 такой пластинки размещается 5, 2,5 или 1,25 мг-экв Ra. Радий прикрепляется проницаемым для лучей лаком. Эти пластинки делаются иногда гибкими для того, чтобы они могли применяться на любых частях тела. Большей частью плоские аппликаторы употребляются в кожной терапии. Обычно в медицинской практике применяют фильтры, отсекающие α - и, отчасти, β -излучения из платины, золота до 2 мм толщиной, свинца от 0,1 до 5-6 см, латуни 1-2 мм, алюминия до 3 мм и т. д. Имеется целая система приспособлений, начиная от обычного липкого пластыря до сложных аппаратов, для фиксации радиоактивных веществ на тех местах тела, где их необходимо применять. 2) В виде цилиндрических трубок длиной от 7 до 4 см, диаметром в 3-4 мм. Каждый аппликатор содержит от 5 до 100 мг-экв. Радий помещается в стеклянной трубке, которая покрывается металлическим чехлом (лучше всего платиновым), толщиной в 0,2-0,3 мм. Можно радий поместить непосредственно в платиновую трубочку. Трубочки можно складывать в длину и вводить в различные полости тела или же, складывая параллельно, употреблять для освещения больших плоскостей. 3) Аппликаторы в виде игол из платины, содержащих в себе от 1 до 10 мг-экв Ra. Эти иглы вкалываются в

большую ткань; на одном конце имеется острое, на другом - ушко для вдевания нитки, за которую по окончании сеанса лечения игла вытягивается из тела. 4) Стекланные капилляры, наполненные эманацией - голые иглы. Так как эти капилляры вызывают сильный некроз, то их вкладывают в металлические, платиновые или золотые иглы. 5) Аппликаторы для телерадиотерапии. При этом применяются большие количества радия до 5 г на большом расстоянии от объекта, подвергаемого освещению, для того, чтобы увеличить процент глубинного освещения и чтобы добиться максимума равномерного освещения.

В зависимости от локализации, распространения и гистологического строения опухоли могут быть применены контактные методы, при которых радиоактивные препараты непосредственно соприкасаются с тканями или находятся от них на расстоянии не более 1-2 см, и дистанционные методы, при которых облучение производится с расстояния от 6 см до 1 м.

Чем глубже в организме находится больной очаг, тем дальше должен находиться источник облучения, чтобы увеличить процент поглощения в глубине, и тем толще должен быть фильтр для того, чтобы он пропустил только наиболее жёсткие лучи. Соответственно с этими требованиями применяются три способа лечения: 1) контактное освещение, 2) освещение на близком расстоянии и 3) телекюритерапия - освещение на далеком расстоянии.

Контактные методы. Гамма-терапия аппликационная - метод, при котором радиоактивные препараты, расположенные в определенном порядке на аппликаторе, образуют излучающую поверхность. Аппликатор готовят для каждого больного индивидуально из пластмассы или другого подобного материала. Пластинку толщиной 1 см опускают в горячую воду (t° около 40°) на 5-10 мин. для размягчения, после чего её вынимают, обсушивают, накладывают на подлежащую облучению область и тщательно моделируют так, чтобы аппликатор точно повторил все изгибы облучаемой поверхности тела. После изготовления аппликатор затвердевает и на нем соответственно локализации опухоли укладывают и фиксируют радиоактивные препараты цилиндрической или шаровидной формы активностью 2-10 мг-экв Ra. В целях защиты от излучения радиоактивные аппликаторы сверху прикрывают свинцовыми полыми полуцилиндрами со стенками толщиной 3-4 мм. Готовый аппликатор накладывают на опухоль и прочно фиксируют на теле больного. Облучение проводят ежедневно по 3-12 час в течение 7-12 дней. Дозное поле при аппликационном методе характеризуется быстрым падением мощности дозы по мере прохождения излучения в тканях. Необходимая для лечения доза излучения создается в первом сантиметре тканей, и подлежащие ткани не повреждаются. Аппликационный метод показан при лечении рака кожи, губ, кавернозных ангиом и других опухолей, инфильтрирующих ткани на глубину не более 1-1,5 см.

При контактном освещении аппликатор помещается непосредственно на коже, больном очаге или на расстоянии не более 1 см. Оно применяется там, где опухоль находится не глубже, чем на расстоянии 2 см от кожи, по преимуществу при заболеваниях кожи, слизистой, гемангиомах и др. При освещении на близком расстоянии, от 2 до 4 см от кожи, радиевые трубочки равномерно распределяются на коже. Этот метод облучения - распределение радия в небольших источниках - имеет то преимущество, что перекрестное освещение получается в глубине - ниже кожи. Т. о. создается мощное освещение глубинного очага при сравнительно малом поглощении лучей со стороны кожи. Аппликаторы раскладываются на особых масках, сделанных из смеси воска и вазелина. Можно маски готовить из свинца, кожи и др.,

Гамма-терапия внутритканевая - метод, при котором радиоактивные препараты с линейной плотностью 0,3-1 мк на 1 см вводят в опухоль и непосредственно прилегающие нормальные ткани. Препараты - радионосные иглы - имеют цилиндрическую форму; один конец их заострен, другой имеет ушко для продевания нити. Введение их производят под местной или регионарной анестезией в операционной с соблюдением правил асептики. Препараты извлекают по получении необходимой дозы. Внутритканевый метод показан при лечении ограниченных дифференцированных опухолей диаметром не более 5 см при раке кожи, лица, века, губы, языка, заднего прохода, рецидивах рака после лучевого и хирургического лечения. Дозное поле при внутритканевом методе характеризуется неравномерностью и быстрым падением мощности дозы на расстоянии 1 см от препарата.

Обычно для внутриопухолевого лечения пользуют иглы из платины-иридия, наполненными радием. Эти иглы почти целиком поглощают α -лучи. Таким методом внутриопухолевого лечения исключительно β и γ -лучами удаётся достигнуть гомогенного освещения опухоли и добиться максимального предупреждения появления некрозов вокруг игол. Здоровые клетки остаются неповрежденными и сохраняют способность к реакции на лучевое лечение. Каждая игла содержит от 2,5 до 10-15 мг-экв и вводится в опухоль на 3-4 до 12 часов.

Гамма-терапия внутриволокнистая - метод, при котором радиоактивные препараты цилиндрической или шаровидной формы вводят в пораженную полость в резиновых зондах, баллонах или специальных аппликаторах. Общая активность препаратов варьирует в пределах 20-60 мк. Правильность расположения

введенных препаратов контролируется рентгенографически. Внутриполостной метод может проводиться с помощью аппаратов с источником излучения большей активности, позволяющих автоматически вводить радиоактивные препараты в предварительно фиксированные аппликаторы. Применяется при лечении рака пищевода, носоглотки, шейки и тела матки, мочевого пузыря и прямой кишки. Как самостоятельный метод применяется при поражении только слизистой оболочки. Во всех остальных случаях сочетается с дистанционным облучением.

Гамма-терапия дистанционная - метод облучения с расстояния одним источником большой активности при помощи гамма-аппаратов (например, радиевых пушек). Метод показан при лечении глубоко расположенных опухолей. Различают статическую гамма-терапию, при которой источник и больной во время облучения фиксированы в выбранном положении, и гамма-терапия движущимся пучком, при которой облучение фиксированного в необходимой позиции больного проводится перемещающимся по кругу или дуге источником. Выбор локализации и размера полей облучения основан на данных клинко-рентгенологического обследования. Угол падения центрального луча, выбранный по поперечному срезу, устанавливается по углу аппарата, диафрагмой выходного окна аппарата ограничивают поле облучения. Необходимое расстояние от поверхности тела до источника устанавливают специальной измерительной линейкой. Дозное поле при дистанционной гамма-терапии характеризуется медленным, на расстоянии 10-15 см, падением мощности дозы. При использовании радия выбирают дозу так, чтобы каждый $см^3$ опухоли получил не меньше цитолетальной дозы для раковой клетки - от 150 до 200 мг /часов гр-экв Ra. Чем глубже проникают лучи, тем относительное падение их интенсивности меньше; чем дальше источник облучения находится от очага, тем процент глубинного освещения больше. Наиболее резкое понижение интенсивности облучения получается в первых двух сантиметрах. Этот закон даёт возможность повышать процент радиоактивной энергии, необходимый в глубине организма, если раковый очаг там находится. Освещение на далёком расстоянии - телекюритерапия - отличается тем, что радиоактивный источник находится на расстоянии от кожи в 5-10 см и что применяются свинцовые фильтры до 5 мм толщины. Этим путем удаётся значительно повысить процент глубинного освещения и создать равномерное (гомогенное) освещение всей опухоли.

Для того чтобы равномерно и с нужной интенсивностью облучить опухоль, расположенную глубже 5 см от кожи, и при этом не повредить покрывающих опухоль здоровых тканей, нужно прибегнуть к увеличению дистанции от источника облучения. Это положение и привело к созданию так называемых «радиевых пушек», т. е. установок для телегамматерапии. С помощью этих установок можно с успехом производить иррадиацию снаружи при опухолях любой локализации, так же, как это делается при глубокой рентгенотерапии.

Лучевую терапию проводят, используя радиевые (^{226}Ra) или кобальтовые (^{60}Co) «пушки» в качестве источников γ -лучей высокой энергии, действующих аналогично рентгеновским лучам, нейтронам и электронам. Сейчас широкое применение имеет телекюритерапия, т.е. применение пакетов с радием на различных расстояниях от первичного и вторичного очагов, с применением особых масок, и телекюритерапия при помощи «радиевых пушек», когда на специальных аппаратах применяются количества радия в несколько грамм.

Гамма-терапия - лучевая терапия гамма-излучением радиоактивных изотопов (^{60}Co , ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{182}Tl , ^{192}Ir и др.); применяется при лечении злокачественных, реже - доброкачественных опухолей. Основной задачей при гамма-терапии является создание таких условий облучения, при которых достигается или непосредственное разрушение опухолевых клеток, или стойкое прекращение размножения облученных клеток с обязательным сохранением регенераторной способности окружающих нормальных тканей.

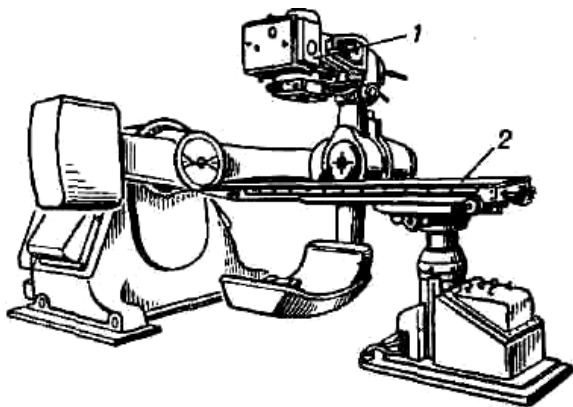


Рис. 15. Медицинская гамма-установка (радиевая пушка).

Ротационно-конвергентная гамма-установка: 1- контейнер с источником излучения; 2- стол для размещения больного.

Гамма-установка - радиевая «пушка», телерадиотерапевтическая установка, аппарат для дистанционной гамма-терапии, главным образом злокачественных опухолей. Принцип действия пушки - применение направленного, регулируемого по сечению пучка гамма-излучения. Установка снабжена защитным контейнером (головкой) из свинца, вольфрама или урана, содержащим источник излучения (например, радий). Окно в головке, снабженное диафрагмой, позволяет получать поля облучения необходимой формы и размеров и перекрывать пучок излучения в нерабочем положении. Различают длинно- и короткофокусные установки. В короткофокусных (расстояние от источника излучения до кожи больного менее 25 см), предназначенных для облучения опухолей,

расположенных не глубже 3-4 см, используют источники активностью до 100 кюри. Длиннофокусные (расстояние между источником и кожей 70-100 см) применяют для облучения глубоко залегающих опухолей. Есть длиннофокусные установки для статического и подвижного облучения; в последних источник излучения может либо вращаться вокруг одной оси, совершая вращение или качание на заданный угол, либо одновременно перемещаться вокруг трёх взаимно перпендикулярных осей, описывая при этом шаровую поверхность. Подвижным облучением достигается концентрация поглощённой дозы в подлежащем лечебному воздействию очаге с сохранением от повреждения здоровых тканей.

Радиотерапия применяется при спинной сухотке, невралгиях (как болеутоляющее), при лейкемиях (в острых случаях противопоказана), при болезни Вакеза, при пернициозной анемии, при болезни Базедова (радий прикладывается к щитовидной железе, дозы небольшие) и др. Наиболее широко поле применения радиотерапии в области хирургических заболеваний и в частности при злокачественных опухолях (раке шейки матки, языка, гортани, кожи лица, пищевода, грудной железы и др., а также при лечении злокачественных опухолей центральной нервной системы и опухолей гипофиза). Совершенно безнадежно лечение радиом раком лёгких, желудка и тонких кишок. Удовлетворительные результаты получаются при радиотерапии рака прямой кишки, предстательной железы и мочевого пузыря, верхней челюсти и неоперабельных раках других органов.

Эффект лечения зависит от индивидуальной радиочувствительности клеток различного гистологического строения. Действительным является лишь то количество радиоактивной энергии, которое поглощается единицей объема больного очага. Только это количество проявляется в различных биологических последствиях. Задача подведения к больному очагу соответственного количества радиоактивной энергии, т. е. дозировка, очень трудна и окончательно еще не разрешена.

Имеющие место явления отравления при лечении радиом значительно слабее, чем при лечении рентгеновскими лучами. Объясняется это тем, что при рентгенотерапии необходимая доза дается в короткий срок, тогда как при радиотерапии больной очаг подвергается лучистой терапии медленно, более продолжительное время. Поэтому там, где больной очаг доступен по своим размерам, предпочтительна радиотерапия. Здоровые ткани, лежащие над больным очагом, подлежащим лечению, подвергаются меньшему повреждению, чем при рентгенотерапии, т. к. при последней промежуточные между кожей и опухолью ткани поглощают не менее 15%, при радиотерапии в виду большей жесткости излучения - только 5%.

Из методов лечения злокачественных опухолей заслуживает большого внимания радиохirurgия. Она состоит в использовании целого ряда хирургических технических приёмов для того, чтобы сделать доступными кюритерапии глубоко лежащие опухоли. Цель радиохirurgического вмешательства заключается в следующем: 1) произвести гомогенное радиооблучение в областях, где при обыкновенной методике этого сделать нельзя, 2) облучить целиком всю поражённую область и в, 3) получить точную ориентировку относительно степени распространения опухоли и степени участия в процессе ближайших тканей. Чаще всего радиохirurgические операции производятся на прямой кишке, глотке, гортани, матке и предстательной железе.



Рис. 16. Часы с циферблатом и стрелками выпуска до 1962, флуоресцирующими благодаря радиоактивной краске. Мощность дозы вблизи часов 300 микроРентген/час.

4.2 Светосоставы

Название элемента произошло от латинского слова «radius» («луч»), поскольку сам металл, его соли и смеси солей радия с некоторыми веществами испускают свет. Это происходит из-за радиолуминесценции – свечения веществ под действием радиации (особенно под действием α -частиц). Эту особенность соединений радия стали использовать для изготовления красок, которые светились в темноте. Впервые свечение сульфида цинка под действием излучения радия было обнаружено Беккерелем, а первая светящаяся краска была изготовлена Уильямом Хаммером в 1902. Такими красками рисовали цифры и стрелки на часах, будильниках, компасах, оружейных прицелах и т.п., чтобы можно было видеть их в темноте (например, в условиях долгой полярной ночи). Приборы в кабинах самолетов и кораблей также размечали радиевыми красками. Известны случаи, когда выпускались детские книжки, все рисунки в которых светились в темноте.

Любопытно, что мысль использовать радий в «осветительных» целях пришла впервые известной американской танцовщице Лои Фуллер - произошло это в начале 20-го века. Прочитав как-то в газете, что радий излучает свет, она решила сделать танцевальный костюм в виде крыльев бабочки, которые мерцали бы в темноте, изумляя публику. Лои обратилась к супругам Кюри с просьбой помочь ей. Но учёным

пришлось огорчить актрису: её проект был совершенно нереален. В таких количествах, которые потребовались бы на крылышки, радий представлял бы большую опасность для жизни самой танцовщицы.

Впервые радиевая краска начала применяться в Швейцарии, а затем и по всему миру. Всего было произведено несколько миллионов часов со стрелками и циферблатами, содержащими радий, и их производство прекратилось лишь в начале шестидесятых годов.

Светосоставы постоянного свечения, это, как правило, соединения цинка (в случае зелёной краски, это сульфид цинка) или других металлов с добавкой очень небольшого количества соли радия и активаторов люминесценции (например, марганца, меди, кадмия). Содержание радия в светосоставах составляет от 10 до 300 микрограмм на грамм краски. Содержание активатора – сотые или тысячные доли процента. От того, сколько радия содержит светосостав, зависит его яркость свечения (ну, и цена, естественно).



Рис. 17. Переключатель со светящимся в темноте тумблером, кончик которого покрашен светосоставом постоянного действия на основе солей радия. Мощность дозы - 2 миллиРентген/час.

Светящиеся составы (кристаллические люминофоры, фосфоры) – вещества, испускающие свет после возбуждения ультрафиолетовыми или видимыми световыми лучами. Светящиеся составы получают прокаливанием сернистого цинка с флюсом (хлоридом или сульфатом щелочного или щёлочноземельного металла) и активатором (солью меди, серебра и др.). Флюс содействует кристаллизации сернистого цинка и внедрению в его кристаллическую решётку активатора. Если такой состав подвергнуть действию света или электронов, он приобретает свойство испускать свечение, видимое в темноте около 10 часов после возбуждения. Чтобы получить составы, светящиеся долго время без возбуждения светом, к ним добавляют соль ^{226}Ra (10 мг на 1 кг фосфора; составы на основе сульфида цинка содержали 0,0025 - 0,03% радия). Испускаемые радием α -частицы состоят из ядер атомов гелия, которые, ударяясь о кристаллы сернистого цинка, теряют энергию, часть которой превращается в видимый свет. Сернистый цинк постепенно разлагается и его свечение уже через года два заметно ослабевает.

Довольно широкое применение в производстве светящихся красок (светосоставов) получил в своё время радий-228 (MsTh_1) незначительные количества которого добавляются к сульфиду цинка (4-100 мккюри на 1 г состава).



Рис. 18. Швейцарские часы фирмы «CREATION WATCH Co» При непосредственном контакте с циферблатом часов индикатор радиоактивности РД1503 показывает 3,70 мкЗв/ч.

Радий-226 испускает два вида радиоактивного излучения: γ -лучи с энергией 0.188 МэВ и α -частицы с энергией 4.777 МэВ. За свечение люминофора отвечают α -частицы. Этот вид радиоактивного излучения практически полностью задерживается, например, стеклами часов или тонким слоем металла.

Поэтому, пока прибор цел и герметичен, они не представляют опасности для здоровья. Гамма же лучи, испускаемые радием, напротив, не вызывают свечения краски, но задерживаются корпусами приборов очень слабо, поэтому если поднести к прибору с радиевой краской дозиметр, он покажет довольно высокий уровень радиации (как правило, от 100 до 10000 микроРентген в час, что в сотни раз превышает нормальный радиоактивный фон). Уровень радиации быстро убывает с расстоянием и на расстоянии в два метра от прибора он практически равен природному.

α -Излучение радиоактивного вещества должно быть достаточно продолжительным, чтобы обеспечить продолжительность действия светосостава. Таким требованиям удовлетворяют радий и радиоторий. Практически для изготовления светосоставов постоянного действия радий не применяют, так как средняя продолжительность его жизни превышает 2000 лет, и следовательно она во много десятков раз превышает продолжительность жизни самого светосостава и приборов, при изготовлении которых применяют светосоставы постоянного действия. В этих условиях радий используется весьма неэффективно. Кроме того, стоимость радия очень высока. В настоящее время в качестве возбудителя светосоставов постоянного действия применяют смесь радиотория и мезотория. Способностью излучать α -частицы обладает только радиоторий, мезоторий же α -частиц не излучает, но его присутствие в радиотории необходимо, потому что средняя продолжительность жизни радиотория невелика ($T=1,9$ лет), а мезоторий при распаде превращается в радиоторий; таким образом количество радиотория всё время пополняется.

Яркость светосоставов постоянного действия в первые дни после их изготовления увеличивается. Это нарастание яркости происходит до тех пор, пока между радиоактивным веществом и продуктами его

распада не установится равновесие. Поэтому при суждении о яркости светосостава постоянного действия рассматривают не ту яркость, которую светосостав имеет непосредственно после изготовления, а максимальную которую светосостав приобретает после достижения равновесия между радиоактивным веществом и продуктами его распада. Яркость светосостава, активированного радием, достигает максимума через 20 дней после изготовления светосостава, а активированного радиоторием - через 10 дней.

Доза γ -излучения от гражданских часов со светосоставом постоянного действия (СПД) составляла 150-900 мкР/ч. Мощность дозы излучения некоторых навигационных приборов, прицелов, компасов, манометров и т.п. колебалась в пределах 500-3500 мкР/ч. На предприятиях, в институтах, школах и музеях Московского региона были изъяты сотни предметов с СПД. Наибольшую дозу - 2Р/ч - излучала картина, висевшая в Музее Революции.

Сейчас радий не используется для приготовления светосоставов постоянного свечения для приборов гражданского (для приборов военного назначения он продолжает применяться). В настоящее время, в СПД используются тритий и прометий-147. В отличие от радия, прометий намного меньше излучает γ -лучей, и в основном выделяет мягкие β -лучи, которые задерживаются стеклом часов. β -частицы трития с энергией до 18 КэВ имеют длину максимального пробега в воздухе 5-6 мм, т. е. полностью задерживаются 2 мм. Кроме того, период полураспада этих элементов гораздо меньше (2.64 года для ^{147}Pm и 12.33 года для трития), т. е. после случайного попадания краски в окружающую среду они распадаются быстрее и причиняют меньше вреда экологии (а тритий применяется в виде газа и в случае разрушения источника света сразу же сильно разбавляется воздухом).

4.3 Радиевые вечные часы

Радиевые вечные часы Стретта – мнимый вечный двигатель - приводятся в действие радиоактивным излучением радиевой соли. Начальная частота расхождения листочков - 1 цикл за 34 с.

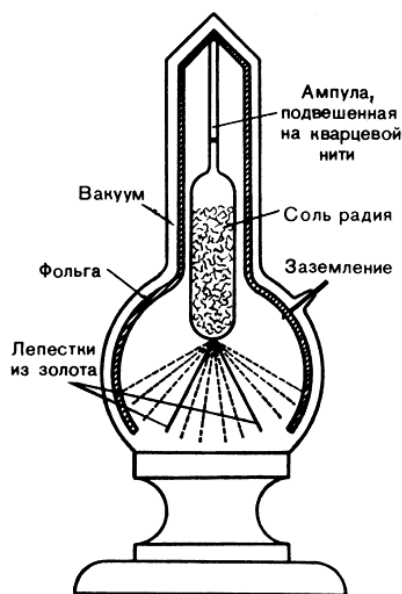


Рис.19. Радиевые «вечные» часы.

В 1903 англичанин Дж. Стретт (лорд Рэлей) построил «перпетуум мобиле» - часы - по виду и принципу действия напоминавший электроскоп, использовавшийся в физических исследованиях. По оси стеклянной колбы **Рис. 19** на тонкой кварцевой нити подвешивалась в вакууме запаянная с двух концов стеклянная трубочка с небольшим количеством радиевой соли. К нижнему концу трубочки прикреплялись два листочка тонкой золотой фольги. Хотя радиоактивные вещества испускают излучение трёх типов - α -, β - и γ , в данном случае главную роль играло β -излучение, которое состоит из отрицательно заряженных частиц-электронов и легко проходит через стекло. Испускаемые во все стороны электроны уносят с собой отрицательный заряд, в результате чего трубочка с радиевой солью заряжается положительно. Этот заряд передается и на золотые листочки, свободные концы которых под влиянием одноименных зарядов постепенно расходятся. При максимальном отклонении листочки касаются металлических электродов, размещенных вдоль внутренних стенок колбы. При этом они отдают свой заряд электродам и опять спадаются вместе. При накоплении новой порции заряда листочки снова расходятся и весь цикл повторяется заново. Подобный процесс может продолжаться столетия, поскольку период полураспада радия составляет 1600 лет. Отметим, правда, что продолжительность одного цикла прибора Стретта, которая поначалу составляла 34 секунды, по мере убывания испускаемой радиевой солью энергии увеличивается, хотя и на ничтожную величину, так что с течением времени, постепенно используя всю содержащуюся в радии энергию, эти часы мало-помалу должны остановиться.

4.4 Генераторы нейтронов

В ампульном нейтронном источнике на основе ^{226}Ra и бериллия используется ядерная α, n реакция между ^4He (α -частица, испускаемая радием) и ^9Be . Источник представляет собой равномерную механическую смесь порошков ^9Be и соли радия, запаянную в ампулу. Соотношение количеств Be и Ra $\sim 1/5$ (по весу). Мощность источника определяется допустимым количеством α -активного препарата. Обычно активность радия составляет 10 кюри, что соответствует испусканию 10^8 нейтронов в 1 сек. Ra + Be источники нейтронов являются одновременно источниками интенсивного γ -излучения (10^4 - 10^5 γ -квантов на

1 нейтрон). Нейтроны имеют сплошной энергетический спектр в интервале энергий 0,1 – 12 МэВ с максимумом в области 3-5 МэВ.

4.5 Радиевый стандарт

Радий-226 и в настоящее время является одним из основных γ -радиоактивных стандартов, представляющих широкий набор энергий γ -квантов.

Эталон радия - точечный источник ионизирующего излучения, представляющий собой 1 мг радия, находящегося в равновесии с продуктами распада; заключен в платиновую ампулу толщиной 0,5 мм.

Названная в честь Кюри внесистемная единица радиоактивности кюри основана на активности 1 г радия-226: $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в секунду, или 37 ГБк.

Миллиграмм-эквивалент радия – это такое количество радиоактивного препарата, γ -излучение которого при данной фильтрации и тождественных условиях измерения создает такую же мощность дозы, что и γ -излучение 1 мг радия государственного эталона при платиновом фильтре толщиной 0.5 мм.

5. СВОЙСТВА РАДИЯ

Радий (Ra), атомный номер 88, серебристо-белый щелочно-земельный металл.

Рис. 20. Радий - флюоресцирующий в зеленой области спектра металл



Свойство 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 атома радия в основном состоянии [Rn] 7s²

Химические свойства: Радиус иона (+2e) 143 пм; Электроотрицательность (по Полингу) 0,9; Электродный потенциал Ra←Ra²⁺ -2,916В; Степень окисления +2

Термодинамические свойства: плотность 5,5 г/см³; удельная теплоёмкость 0,120 Дж/(К·моль); теплопроводность (300К) 18,6 Вт/(м·К); температура плавления 700°С; теплота плавления 9,6 кДж/моль; температура кипения 1413К; теплота испарения 113 кДж/моль; энтальпия атомизации: 159 кДж/моль; плотность: 5000 кг·м⁻³; молярный объём 45,0 см³/моль.

Удельная электропроводность (20 °С) 1 мΩ·м .

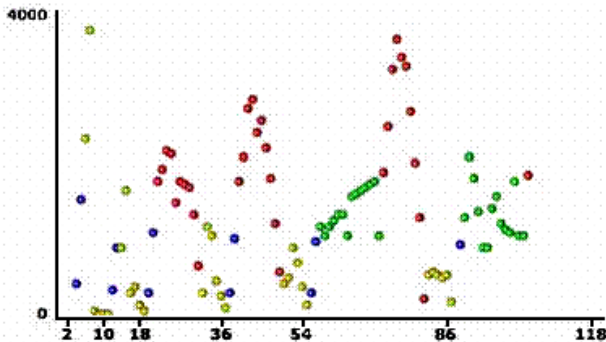


Рис. 21. Температуры плавления различных элементов

Радий - серебристо-белый блестящий металл, быстро тускнеющий на воздухе из-за образования на его поверхности оксида и нитрида. Решётка кубическая объёмноцентрированная, расчётная плотность при комнатной температуре 5,5 г/см³. Электронная конфигурация нейтрального атома радия 4f¹⁴5s²6d¹⁰6s²7s² аналогична конфигурациям других щелочноземельных элементов. На внешней электронной оболочке атома радия находятся 2 электрона. Электронная конфигурация основного состояния нейтрального газообразного атома: [Rn] .7s²; структура оболочки: 2.8.18.32.18.8.2; Символ терма: 1S₀. Энергии последовательной ионизации 5,279 (509,3 кДж/моль); 10,147 (979 кДж/моль); 34,3 эВ.

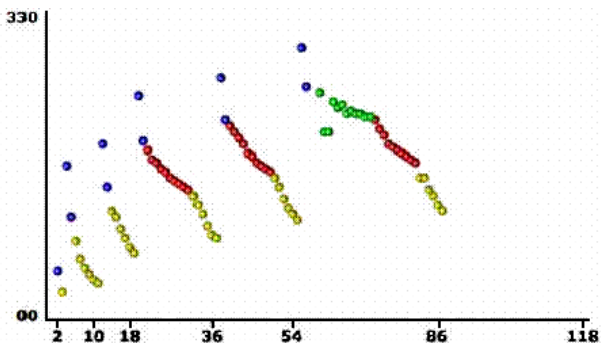


Рис. 22. Атомные радиусы элементов, пм

Металлический радиус атома радия 0,235 нм, радиус Ван дер Вальса 0,283 нм, ковалентный радиус 0,221 нм, радиус иона Ra²⁺ 0,144 нм. Длина связи RaRa 0,4458 нм. Орбитальный радиус s-оболочки радия, R_{max}=0,2512 нм. Значение электроотрицательности 0,97 (**Принцип электронейтральности: сумма зарядов составных частей молекулы равна нулю**). 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). Радий летуч, чем барий, обладает слабыми парамагнитными свойствами: удельная магнитная восприимчивость +1,05·10⁻⁶ (при 20°).

Так как барий диамагнитен, то загрязнение радия барием приводит к искажению результатов при определении магнитной восприимчивости.

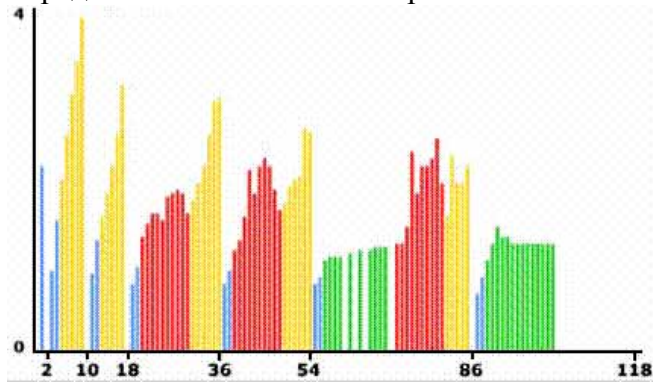


Рис. 23. Электронейтральность различных элементов (в том числе – радия) в единицах Полинга

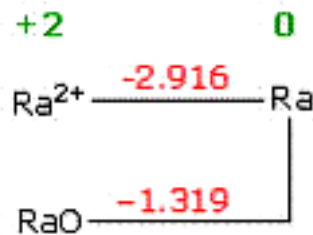


Рис. 24. Стандартный потенциал

восстановления радия (E/V)

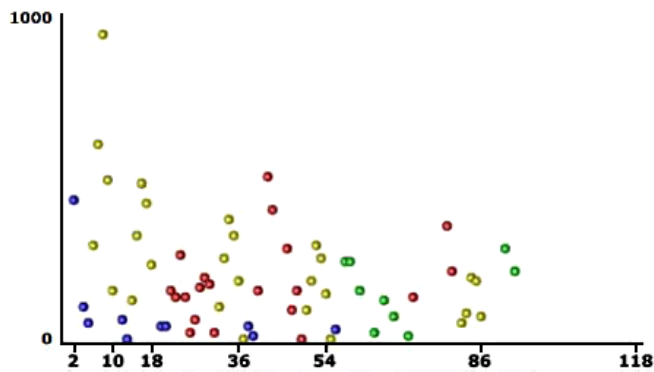


Рис. 25. Энтальпия связи гомобиядерных молекул в газовой фазе (в том числе – Ra-Ra), кДж/моль

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 чёрной, окраску; водные растворы солей радия высокой удельной активности разлагают воду, выделяя из нее водород и кислород.



Рис. 26. Образец бромида радия, светящийся из-за высокой радиоактивности



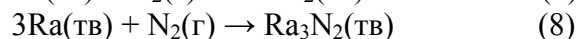
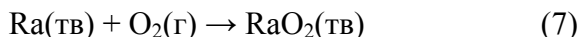
Радий – типичный представитель щёлочноземельных элементов. Он расположен в седьмом периоде второй группы Таблицы элементов. Как и всем другим щелочным элементам, ему свойственна одна определённая валентность – два. Химические свойства его весьма просты. Радий похож на барий, но более активен. Соли радия менее растворимы, чем

соответствующие соли бария. На этом основаны методы отделения радия от его носителя – бария.

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 С. Амальгама радия может быть получена при взаимодействии амальгамы бария или натрия с водными растворами солей радия. Металлический радий получается также разложением его азидов в вакууме при 180-250°, восстановлением в вакууме оксида радия алюминием при 1100-1200°С 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 . Радий начинает активно сублимировать при температурах, приближающихся к 700° и достигает точки кипения при 1140°.

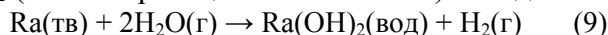
Металлический радий сгорает на воздухе, образуя смесь белого оксида радия, RaO (сильно основной оксид), и нитрида радия, Ra_3N_2 . RaO_2 возможно также образуется в этой реакции. Радий активнее реагирует с кислородом, чем магний.





С азотом радий даёт нитрид Ra_3N_2 .

Металлический радий энергично (активнее, чем барий) разлагает воду с образованием сильного основания - гидроксида $\text{Ra}(\text{OH})_2$ (теплота реакции 90 ккал/моль) и выделением водорода.



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.

Табл. 16. Термодинамические свойства соединений радия.

Соединение	C_p^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
RaO	48,2	-515,4	-489,1	84
$\text{Ra}(\text{OH})_2$	102,7	-926,8	-841,0	117
RaF_2	72,1	-1184,5	-1134,6	108,9
RaCl_2	75,4	-870,3	-823,0	134,1
RaBr_2	76,7	-783,5	-768,7	155,0
RaI_2	77,9	-624,3	-620,1	171,8
RaSO_4	—	-1474,9	-1364,8	14,2
RaCO_3	—	-1222,2	-1143,0	117

Энергии кристаллических решёток солей радия: фторид RaF_2 - 2284, хлорид RaCl_2 – 2004, бромид RaBr_2 - 1929, иодид RaI_2 : 1803 кДж/моль.

Соли радия легко получают из гидроксида радия $\text{Ra}(\text{OH})_2$ или карбоната радия RaCO_3 . В чистом виде они обладают свойством светиться в темноте (автолюминесценция). Все соли радия постепенно разлагаются под действием собственного излучения и при этом окрашиваются в жёлтые, коричневые, оранжевые цвета. Сульфат, карбонат, хромат, фторид, оксалат и фосфат радия являются труднорастворимыми солями. В отличие от солей, гидроксид радия растворяется значительно сильнее, чем гидроксид бария. Поэтому выделением гидроксидов можно воспользоваться для обогащения радия в растворе (коэф.обог.=0,1). Для того, чтобы вызвать переход $\text{Ra}(\text{OH})_2$ в осадок, приходится применять высокую концентрацию OH -ионов, т.е. концентрированные растворы щёлочи.

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 $\Delta H_{298}^0 = -4,9$ 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 $a=6,369\text{А}$, 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°С . 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.

Сульфат радия труднорастворим в воде и разбавленных кислотах (растворимость в воде $2,1 \cdot 10^{-4}$ г/100 мл при 20° , что даёт произведение растворимости $c_{\text{Ra}} \cdot c_{\text{SO}_4} = 1,9 \cdot 10^{-11}$). Карбонат нерастворим в воде и растворах углекислых щелочей. Хлорид растворим в воде (245 г RaCl_2 на литр воды при 20°), нерастворим в концентрированной соляной кислоте и абсолютном спирте; бромид ведет себя подобно хлориду (706 г RaBr_2 на литр воды при 20°); гидрат окиси и сульфид растворимы в воде. Отделение радия от бария дробной кристаллизацией основывается на том, что хлорид и бромид радия менее растворимы, чем соответствующие соли бария (при 20° 357 г BaCl_2 и 1041 BaBr_2 на литр воды).

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.

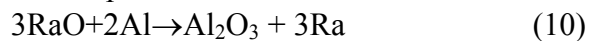
Известны нерастворимые комплексные соединения радия с алкилендиаминтетра-уксусными кислотами ($\text{C}_2\text{-C}_6$), с трилоном Б, с лимонной, яблочной и винными кислотами, а также с анионом нитрилтриуксусной кислоты. Комплекс радона с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты $[\text{RaA}]^{2-}$ образуется при pH 5,5-5,9 и имеет $\text{p}K_{7,12}$. Состав комплекса радия с нитрилтриуксусной кислотой отвечает формуле $[\text{RaX}]$, где X – анион нитрилтриуксусной кислоты; $\text{p}K$ этого комплекса 5,75. Как правило, комплексные соединения радия менее устойчивы по сравнению с аналогичными соединениями бария.

6. РАДИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

6.1 Металлический радий

Металлический радий был впервые получен М. Кюри и Дебьерном путём электролитического выделения радия на ртутном катоде из раствора RaCl_2 . Амальгаму радия подсушивали и быстро переносили в железную лодочку, предварительно выдержанную в чистом водороде. Для отгонки ртути лодочка с амальгамой помещалась в кварцевую трубку, где в токе очищенного водорода производился нагрев до 700° (при этой температуре радий начинал улетучиваться и разъедать стенки кварцевой трубки).

Вейгель и Тринкль получили металлический радий путем восстановления окиси радия алюминием в вакууме при температуре $1100\text{-}1200^\circ$ по реакции



Металлический радий может быть получен при разложении азида $\text{Ra}(\text{N}_3)_2$ нагреванием при $180\text{-}250^\circ$ в вакууме, однако при этом он оказывается сильно загрязненным. Амальгама радия может быть получена при электролизе с амальгамированным цинковым катодом и серебряным анодом из спиртовых растворов радий-бариевых солей. При электролизе ацетатного раствора радия на платиновом катоде выделяется коричневый осадок.

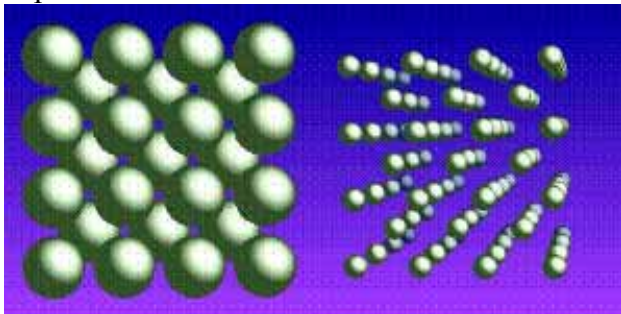


Рис. 27. Кристаллическая структура металлического радия

Металлический радий изоморфен барию, имеет кубическую объемно-центрированную решётку с параметром $a = 5,148 + 0,015 \text{ \AA}$, пространственная группа $O_h^9 - \text{Im}\bar{3}m$. В элементарной ячейке радия содержатся 2 атома; расчетная рентгенографическая плотность металлического радия $5,50 \text{ г/см}^3$. Пространственная группа: $\text{Im}\bar{3}m$ (Номер пространственной группы: 229). Структура: бсс (объёмно-центрированная, кубическая). Параметры ячейки: $a: 514,8 \text{ pm}$ $b: 514,8 \text{ pm}$ $c: 514,8 \text{ pm}$ $\alpha: 90,000^\circ$ $\beta: 90,000^\circ$ $\gamma: 90,000^\circ$.

Для снятия рентгенограммы Ra возгоняли из реакционного тигля в кварцевый капилляр, где он осаждался на стенках в виде металлического зеркала. Кристаллохимический радиус атома радия с координационным числом 8 равен $2,23 \text{ \AA}$, для радия с координационным числом 12 эта величина составляет

2,32Å. Теоретически вычислено, что основной максимум электронной плотности наружной 7х-орбитали атома радия находится на расстоянии 2,042Å от ядра. Температура плавления металлического радия точно не установлена и, по различным сведениям, составляет 700 и 960°. Температура кипения равна 1140°. Уже при 700° металлический радий начинает улетучиваться.

Табл. 17. Давление паров радия

<i>P</i> /Pa	1	10	100	1 k	10 k	100 k
at <i>T</i> /K	819	906	1037	1209	1446	1799

Радий энергично разлагает воду с выделением водорода; большая часть его при этом растворяется в воде, что указывает на образование гидроксида радия. Остающийся после растворения темный осадок, предположительно являющийся нитридом радия, легко растворим в разбавленной соляной кислоте. Вычисленное значение теплоты реакции взаимодействия радия с водой оценивается равным 90 ккал/г-атом. Потенциал выделения радия из растворов его солей составляет по отношению к нормальному каломельному электроду -1,718 В.

При восстановлении углеродом сульфата радия, находящегося в смеси с хлоридом серебра и карбонатом кальция, образуется желтовато-белый сплав серебра и радия.

6.2 Соединения радия

Внешние 7s-электроны Ra являются валентными. Принятые в настоящее время потенциалы ионизации валентных электронов радия равны $I_1=5,277$ и $I_2=10,144$ эВ. Степень окисления +2 была экспериментально установлена анализом галогенидов, а также данными, полученными при изучении диффузии и подвижности ионов радия. Устойчивых валентных состояний радия, отличных от +2, обнаружено не было.

Ион радия бесцветен, и многие соли радия имеют белый цвет, но под действием собственного радиоактивного излучения соли, так же как и стеклянные ампулы, в которых они хранятся, изменяют окраску: бромиды становятся коричневыми, а хлориды - желтоватыми. Все соединения радия, находящиеся в контакте с воздухом, обладают бледно-голубым свечением, обусловленным возбуждением молекул азота α -частицами. Вследствие радиолиза из водных растворов радия происходит постоянное выделение газов - продуктов разложения H_2O в количестве 13 см³/день на 1 г Ra.

Кристаллохимический радиус иона радия с координационным числом 6 равен 1,51Å. Теоретический радиус иона радия Ra^{2+} , вычисленный нами на основе решения статистического уравнения Томаса-Ферми-Дирака, равен 1,67Å. Поляризуемость иона радия при бесконечно длинной волне света равна $a_\infty=2,3\text{Å}^3$, а теоретическое значение равно 2,07Å³. Диамагнитная восприимчивость иона Ra^{2+} , равна $\chi_d=-46\cdot 10^{-6}$ ед. GGSE/г-ион. Теоретически рассчитанная величина диамагнитной восприимчивости иона радия равна $\chi_d=-41,5\cdot 10^{-6}$ ед. GGSE/г-ион. Коэффициент диффузии иона радия при 18 равен 0,66 см²/день; подвижность иона радия, найденная из данных по диффузии, 57,3 см²/ом-г-эquiv.

Часто единственной известной характеристикой того или иного соединения радия является коэффициент кристаллизации *D*, характеризующий распределение микрокомпонента между жидкой и твердой фазами. В случае истинного равновесия между раствором и кристаллами распределение подчиняется закону Хлопина

$$D = \frac{x(1-y)}{y(1-x)}, \quad (11)$$

где *x* - количество микрокомпонента, перешедшего в твердую фазу; *y* - количество макрокомпонента, перешедшего в твердую фазу; 1 - *x* и 1 - *y* - количества того и другого, оставшиеся в растворе после наступления термодинамического равновесия; *D* - величина, постоянная при постоянных температуре, давлении и составе фаз. Согласно закону распределения микрокомпонента между твердой и жидкой фазами, сформулированному Хлопиным, микрокомпонент является истинно изоморфным, т. е. сходным по химическому составу и молекулярной структуре с сокристаллизующимся макрокомпонентом, если его распределение происходит в постоянном отношении *D* к распределению макрокомпонента. Таким образом, сам факт распределения, подчиняющегося закону Хлопина, даёт возможность судить о некоторых свойствах данного соединения радия, сокристаллизующегося с известным изоморфным макрокомпонентом. При значении *D* > 1 осадок обогащен радием, а при значении *D* < 1 радием обогащен раствор.

Галогениды радия - хлорид и бромид - являются наиболее изученными соединениями радия. Их свойства представляют значительный интерес, поскольку данные соединения используются в процессах дробной кристаллизации, направленных на разделение радия и бария.

Фторид радия RaF_2 получают растворением карбоната радия в плавиковой кислоте, либо переводением хлорида радия во фторид. Температура плавления фторида радия была определена Коловрат-Червинским при изучении эманулирующей способности (процент выделения эманации радия за 1 час) соли в зависимости от температуры. При нагреве до 600° эманулирующая способность фторида радия постоянна и составляет 1%. Затем происходит увеличение эманулирующей способности с выделением при 950° 70% радона. После этого наблюдается уменьшение эманулирующей способности RaF_2 , и второй максимум выхода Rn , соответствующий переходу кристаллов в жидкое состояние, наступает при 1200° . Первый максимум (при 950°) на кривой эманулирующей способности фторида радия соответствует спеканию вещества.

Кристаллы RaF_2 (белого цвета) имеют кубическую гранцентрированную решетку типа флюорита CaF_2 ; пространственная группа $O_h^5 - Fm\bar{3}m$. Параметр элементарной ячейки $a=6,38 \text{ \AA}$, координационное число радия 8, расстояние Ra-F составляет $2,75 \text{ \AA}$. Рентгенографическая плотность, вычисленная из расчета 4 молекул ($N=4$) на элементарную ячейку, $6,74 \text{ г/см}^3$. Расчетная теплота образования фторида радия составляет -287 ккал/моль . Эмпирически найденное расстояние Ra-F в газообразной молекуле фторида радия $2,4 \text{ \AA}$. В галогенидах радия в химической связи Ra-галоген участвуют примерно в одинаковой степени электроны sp- и sd-конфигураций. На основании этого предполагается, что в парах молекулы галогенидов радия не имеют линейного строения и угол между связями Ra-галоген составляет 135° .

При соосаждении фторида радия с фторидом лантана LaF_3 коэффициент кристаллизации D радия зависит от концентрации радия: с уменьшением концентрации D быстро уменьшается. Осажденный совместно с фторидом лантана фторид радия является источником радона с высокой, постоянной эманулирующей способностью. Фториды радия и лантана образуют аномально смешанные кристаллы $\text{RaF}_2\text{-LaF}_3$ при кристаллизации из расплава. При распределении радия между расплавом и кристаллами фторида лантана происходит обогащение твердой фазы микрокомпонентом - радием. Коэффициент кристаллизации $D=1,9$ в системе $\text{LaF}_3\text{-RaF}_2\text{KF}$ при 820° и $5,0$ в системе $\text{LaF}_3\text{-RaF}_2\text{-RbF}$ при 740° .

Хлорид радия RaCl_2 . Безводный хлорид радия синтезирован при нагревании сульфата радия в токе паров HCl и четыреххлористого углерода при температуре красного каления. RaCl_2 получают также дегидратацией $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующегося при растворении карбоната радия в соляной кислоте с последующей кристаллизацией. Дегидратация $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осуществляют плавлением кристаллогидрата в атмосфере HCl , либо простым нагреванием при 150° . Плотность безводного хлорида радия $4,9 \text{ г/см}^3$. Температура плавления RaCl_2 900° . Теплота образования хлорида 212 ккал/моль . Безводный хлорид радия кристаллизуется в орторомбической сингонии и изоструктурен BaCl_2 . Пространственная группа $D_{2h}^{16} - Pnma$; параметры ячейки: $a=4,90 \text{ \AA}$; $b=8,06 \text{ \AA}$; $c=9,71 \text{ \AA}$; $N=4$. Расчетная рентгенографическая плотность $5,14 \text{ г/см}^3$. Полосатый спектр RaCl состоит из двух очень интенсивных систем темно-красных полос, начинающихся с 6763 и 6498 \AA . Наиболее вероятная интерпретация этих полос соответствует переходу $2\text{P} - 2\Sigma$. Примерная величина энергии диссоциации для основного состояния RaCl равна $2,9 \text{ эВ}$. Расчетное расстояние Ra-Cl в газообразной молекуле RaCl_2 составляет $2,92 \text{ \AA}$.

Хлорид радия диамагнитен и его восприимчивость не зависит от температуры, что свидетельствует об отсутствии в хлориде радия парамагнитных центров и веществ в количествах, способных повлиять на величину восприимчивости. Восприимчивость хлорида радия $\chi = -92 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE/моль. Поляризационный (ванфлековский) парамагнетизм в хлориде радия $\chi_p = 11 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE/моль и близок по величине к значению χ_p для хлорида бария. В хлориде радия химическая связь носит преимущественно ионный характер. Поляризуемость кристаллического хлорида радия $\alpha_\infty = 8,9 \text{ \AA}^3$, откуда можно определить средний показатель преломления кристаллов RaCl_2 .

Хлорид радия хорошо растворяется в воде; его растворимость при 20° равна $24,5 \text{ г}$ на 100 г воды. Молярная рефракция RaCl_2 в водном растворе $R_\infty = 23,5 \text{ см}^3$. Имеющийся у хлорида радия кристаллогидрат $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ изоморфен дигидрату хлорида бария. Изоморфизм этих соединений был также убедительно доказан при изучении распределения радия (микрокомпонента) между жидкой фазой и кристаллами $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученные в этих работах данные о коэффициенте кристаллизации D для систем $\text{BaCl}_2\text{-RaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{BaCl}_2\text{-RaCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ приведены в **Табл. 18**.

Табл. 18. Коэффициенты кристаллизации радия в системах $\text{BaCl}_2\text{-RaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{BaCl}_2\text{-RaCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$

Состав твердой фазы	Состав жидкой фазы *	t, °C	D	Литература
Ba(Ra)Cl ₂ ·2H ₂ O	Вода	0	5,4**	} [158, 161]
		35	5,0	
		57	3,2	
		104,1	2,1	
Ba(Ra)Cl ₂	1,13 N HCl	0	5,8	} [69]
	1,78 N HCl	0	6,6	
	3,53 N HCl	0	8,2	
	4,39 N HCl	0	9,8	

* В этой и последующих таблицах жидкая фаза является насыщенной по отношению к твердой.

** Такое же значение было получено Ханом [260].

Хлорид радия распределяется между расплавом и изоморфной твердой фазой микрокомпонента согласно закону Хлопина. Полученные при этом значения коэффициентов кристаллизации D для некоторых систем хлоридных расплавов приведены в Табл. 19.

Табл. 19. Коэффициенты кристаллизации RaCl₂ при изоморфном соосаждении из хлоридных расплавов

Система	Интервал изменения количества твердой фазы, %	t, °C	D
BaCl ₂ —RaCl ₂ —LiCl	8—57	522; 695	1,00±0.04
PbCl ₂ —RaCl ₂ —KCl	30—78	442; 478	0,86±0.05
	20—50	430	1,31±0.02

Бромид радия RaBr₂. Безводный бромид радия может быть получен путем нагревания хлорида радия при температуре красного каления в токе бромистого водорода, либо дегидратацией при 200° кристаллогидрата бромида радия RaBr₂·2H₂O. Кроме указанного дигидрата бромида радия, предполагается существование гексагидрата RaBr₂·6H₂O. Дигидрат бромида радия изоморфен аналогичному кристаллогидрату бария и кристаллизуется в моноклинной сингонии с соотношением осей a : b : c = 1,4485 : 1 : 1,1749, угол моноклинности β = 65°24'. Имеется указание на образование двойной соли RaBr₂·2BaBr₂·6H₂O в процессе дробной кристаллизации бромидов бария и радия.

Плотность безводного бромида радия 5,78 г/см³; температура плавления 728°. При более высокой температуре (до 1600°) происходит разложение бромида радия с образованием стеклообразного вещества, не растворяющегося ни в горячей воде, ни в соляной кислоте. Бромид радия сублимируется при 900°. Теплота образования бромида радия 195 ккал/моль. Бромид радия кристаллизуется в орторомбической сингонии и изоструктурен бромиду бария. Пространственная группа D_{2k}¹⁶-Pnma; параметры элементарной ячейки, в Å: a=5,06; b=8,41; c=10,15; N=4. Расчетная рентгенографическая плотность 5,93 г/см³. Расстояние Ra-Br в газообразной молекуле RaBr₂ должно составлять 3,1Å. Угол между связями Ra-Br в газообразной молекуле RaBr₂, так же как и в RaCl₂, ~135°. Бромид радия диамагнитен. Его восприимчивость не зависит от температуры и равна χ = -112 · 10⁻⁶ ед. CGSE/моль. Величина поляризационного парамагнетизма χ_p = 20 · 10⁻⁶ ед. CGSE/моль близка к значению % для бромида бария. Химическая связь в бромиде радия носит ионный характер. Поляризуемость кристаллов бромида радия α_∞ = 11 Å³. При 20° в 100 г воды растворяется 70,6 г бромида радия. Рефракция бромида радия равна R_∞ = 29,8 см³. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного водного раствора бромистого радия Λ = 125 см²/ом-г-экв. Температурный коэффициент электропроводности α_{18°} = 0,0225-0,0221. Выделяющийся из водных растворов бромида радия кристаллогидрат RaBr₂·2H₂O изоморфен кристаллогидрату бария и при сокристаллизации с ним распределяется между жидкой и твердой фазами согласно закону Хлопина. Коэффициенты кристаллизации D радия в системе BaBr₂-RaBr₂-HBr-H₂O приведены в Табл. 20.

Табл. 20. Коэффициенты кристаллизации радия в системе BaBr₂-RaBr₂-HBr-H₂O

Твердая фаза – Ba(Ra)Br₂·H₂O; t=0°C

Состав жидкой фазы, г/эке-л	D	Состав жидкой фазы, г/эке-л	D
Вода	12,5 11,8* 10,4** 2,6***	HBr: 0,27 0,43 0,64 1,03 2,22 2,92	12,9 12,8 11,9 12,6 14,9 13,9

При кристаллизации из сильно кислых растворов HBr (4-5N), содержащих соизмеримые с барием количества радия, коэффициент кристаллизации, составляет в среднем 2,10. Относительное количество радия в кристалле $Ba(Ra)Br_2 \cdot 2H_2O$, полученном при сокристаллизации в системе $BaBr_2-RaBr_2-H_2O$, уменьшается от центра к периферии

Иодид радия RaJ_2 получают растворением карбоната радия в растворе иодистоводородной кислоты с последующим упариванием досуха. Расчетная теплота образования иодида радия — 167 ккал/моль. Иодид радия кристаллизуется в орторомбической сингонии, пространственная группа $D_{2h}^{16}-Pnma$; он изоструктурен иодиду бария. Параметры элементарной ячейки, в Å: $a=5,42$; $b=9,22$; $c=10,93$; $N=4$. Расчетная рентгенографическая плотность составляет 5,83 г/см³. Расстояние Ra-J в газообразной молекуле RaJ_2 оценивается равно 3,3Å. Предполагаемая растворимость иодида радия 18,0 г на 100 г воды.

Иодат радия $Ra(JO_3)_2$. Иодат радия может быть получен добавлением иодата калия KJO_3 к водному раствору хлорида радия, при этом $Ra(JO_3)_2 \cdot H_2O$ выпадает в осадок. Оптически установлено, что моногидрат иодата радия образует кристаллы моноклинной сингонии. Растворимость иодата радия в воде при различных температурах (Табл. 21).

Табл. 21. Растворимость $Ra(JO_3)_2$ в воде

t, °C	Растворимость		t, °C	Растворимость	
	мг/л	моль/л		мг/л	моль/л
0	176	0,000305	78	1244	0,00216
25	437	0,000760	100	1705	0,00296

Коэффициенты активности иодата радия при различной ионной силе приведены в Табл. 22.

Табл. 22. Растворимость $Ra(JO_3)_2$ в растворах электролитов при 25°

Электролит	Концентрация электролита, моль/л	Растворимость, моль/л	Общая ионная сила	Коэффициент активности
H ₂ O		0,000760	0,00456	0,988
KNO ₃	1,85	0,00331	3,725	0,227
	2,50	0,00530	5,035	0,141
Ca(NO ₃) ₂	3,80	0,0221	22,932	0,034
	5,85	0,0406	35,345	0,0185
KJO ₃	0,08	1,90-Ю-6	0,160	0,531
	0,35	0,38-10"6	0,350	0,344

Нитрат радия $Ra(NO_3)_2$ может быть получен растворением карбоната радия в азотной кислоте либо путем обработки хлорида или бромида радия концентрированной азотной кислотой с последующим выпариванием досуха. Нитрат радия образует белые кристаллы правильной формы с простой кубической решёткой, пространственная группа T_h^6-Pa3 . Параметр элементарной ячейки $a=8,284\text{Å}$; $N=4$. Нитрат радия изоструктурен нитратам бария и свинца. Расчетная рентгенографическая плотность нитрата радия 4,19 г/см³. Расположение атомов радия в кристаллической решетке - гранецентрированное. Пространственная диагональ куба проходит через два атома азота. Расстояние радий-азот составляет 3,39Å. Координационное число радия в нитрате радия 6. Растворимость нитрата радия 13,9 г на 100 г воды. Она несколько превышает величину растворимости нитрата бария, тем самым нарушая тенденцию уменьшения растворимости в подгруппе щелочноземельных элементов.

Азид радия $Ba(N_3)_2$ может быть получен растворением карбоната радия в водном растворе азотистоводородной кислоты. При упаривании получающегося раствора образуется белое кристаллическое вещество. Однако имеется предположение о невозможности получения азидра радия из-за радиационного разложения этой малоустойчивой соли.

Хромат радия $RaCrO_4$ получают добавлением к нейтральному раствору радия раствора хромата калия. Хромат радия, имея низкую растворимость, образует светло-желтый кристаллический осадок. Его также получают путём постепенной нейтрализации азотнокислого раствора хромата радия аммиаком, выделяющимся при гидролизе мочевины, предварительно добавленной к раствору. Хромат радия кристаллизуется в орторомбической сингонии (пространственная группа $D_{2h}^{16}-Pnma$) и изоструктурен

хромату бария. Он, однако, не изоструктурен моноклинным хроматам стронция и кальция. Параметры элементарной ячейки хромата радия, в Å: $a=9,30$; $b=5,62$; $c=7,56$; $N=4$. Рентгенографическая плотность хромата радия $5,74 \text{ г/см}^3$. Хромат радия менее растворим, чем хромат бария, и в отличие от последнего при кипячении с раствором карбоната натрия в карбонат не переходит. При обработке горячей концентрированной азотной кислотой хромат радия переводят в нитрат. Распределение хромата радия между жидкой и твердой фазами можно использовать отделения радия от бария. Хроматный метод разделения радия и бария нашёл практическое применение. Радий в количестве 92% осаждается на осадке хромата бария из 1 N раствора уксусной кислоты.

Сульфат радия RaSO_4 получается добавлением разбавленной серной кислоты к нейтральному раствору соли радия. Выпадающий из раствора сульфат радия представляет белый мелкокристаллический осадок. Он полностью обезвоживается нагреванием до 300° в сухой воздушной атмосфере. Сульфат радия изоструктурен сульфату бария и $\alpha\text{-SrSO}_4$ и кристаллизуется в орторомбической сингонии, пространственная группа $D_{2h}^{16}\text{-Pnma}$. Параметры элементарной ячейки, в Å: $a=9,16$; $b=5,55$; $c=7,30$; $N=4$. Рентгенографическая плотность сульфата радия $5,77 \text{ г/см}^3$. Это соединение растворимо в концентрированной серной кислоте. Оно переводится в карбонат радия сплавлением с углекислым натрием. Сульфат радия используется для изготовления радиевых эталонов. Растворимость сульфата радия важна, поскольку первоначально выделенный из урановых руд радий присутствует в бариевой фракции (в виде сульфата). В 100 мл воды при 20° растворяется $2,1 \cdot 10^{-4}$ г сульфата радия. Растворимость сульфата радия примерно вдвое ниже, чем сульфата бария. Произведение растворимости сульфата радия $4,25 \cdot 10^{-11}$. Произведение активности (произведение растворимости, умноженное на коэффициенты активности) остаётся постоянным даже при значительном (несколько порядков) превышении концентрации одного иона над другим.

Табл. 23. Коэффициенты кристаллизации радия в системах $\text{BaSO}_4\text{-RaSO}_4\text{-электролит-H}_2\text{O}$

Твердая фаза - Ba(Ra)SO_4

Жидкая фаза		t, °C	D	Жидкая фаза		t, °C	D
состав	концентрация			состав	концентрация		
HNO ₃	моль/л			UO ₂ (NO ₃) ₂	%		
	0,095	100,3	1,79		23	56,1	0,52
	0,312	100,6	1,62		23	76	0,60
	0,324	100,9	1,39		23	100,7	0,68
Ba(NO ₃) ₂	0,312	76	1,09	20	100,6	0,91	
	0,0039	76	1,09	11,5	100,4	1,49	
H(ClO ₃) ₂	0,277	100,2	1,09	5,7	100,2	1,72	
				2,9	100,1	1,79	

Коэффициент кристаллизации D (Табл. 23) в случае перекристаллизации сульфата бария в 23%-м растворе уранилнитрата и в 0,312 М растворе HNO₃ растёт с повышением температуры, что для радий-бариевых систем встречается впервые и обусловлено изменением с температурой как произведений растворимости макро- и микрокомпонентов, так и их коэффициентов активностей. Сульфат радия изоморфен с сульфатом свинца. Очень высокий коэффициент кристаллизации радия отмечается для системы $\text{SrSO}_4\text{-RaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Так, при 25° он равен 340 и при 100° уменьшается до 30. В нейтральных или кислых растворах (0,33 М HNO₃) выпадающие кристаллы сульфата радия закономерно увлекают из раствора радий. Распределение радия между жидкой и твердой фазами подчиняется закону Хлопина. Коэффициент кристаллизации D не зависит от количества выделившейся твердой фазы, но сильно уменьшается с увеличением температуры. В присутствии легко адсорбируемых ионов висмута (0,1 мг/л) радий не захватывается осадком вследствие образования внутренних адсорбционных систем. Уменьшение коэффициента кристаллизации D радия с увеличением его концентрации в растворе также свидетельствует об образовании внутренних адсорбционных систем. Изучение автордиографий кристаллов $\text{Rb}_2(\text{Ra})\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2(\text{Ra})\text{SO}_4$ показало, что сульфат радия, увлекаемый из раствора этими кристаллами, распределяется на их внутренних адсорбционных поверхностях, т. е. аналогично системе с сульфатом калия. Сульфат радия при концентрациях порядка $10^{-5}\text{-}10^{-6}\%$ не образует аномальных смешанных кристаллов ни с перхлоратами щелочных металлов, ни с перманганатом калия, в то время как смешанные кристаллы $\text{KMnO}_4\text{-BaSO}_4$ существуют и получают при значительном изменении концентраций перманганата калия (от 0 до 80%). Это, однако, не означает, что сульфат радия принципиально не может образовывать с перманганатом калия аномальных смешанных кристаллов. Кристаллы этого типа в отличие от истинно смешанных имеют нижнюю границу смешиваемости.

Поведение сульфата радия в расплаве изучалось для системы $K_2SO_4-RaSO_4-KNO_3$ при 332° . Кристаллизующаяся из расплава твердая фаза K_2SO_4 так же, как и в случае водных растворов, закономерно увлекает радий, и коэффициент кристаллизации имеет постоянное значение. При введении в расплав многовалентного катиона (алюминия) D уменьшается до нуля, тем самым указывая на образование внутренней адсорбционной системы.

Селенат, теллурат, селенит и теллуриат радия использовались в качестве лечебных средств. Селенат радия $RaSeO_4$ получают добавлением к нейтральному раствору хлорида радия незначительного избытка 23%-го раствора селеновой кислоты H_2SeO_4 . При этом $RaSeO_4$ выпадает в виде белого-мелкокристаллического осадка. Селенат радия изоструктурен селенату бария, но не изоструктурен селенатам стронция и кальция. Он кристаллизуется в орто-ромбической сингонии, пространственная группа $D_{2h}^{16}-Pnma$. Параметры элементарной ячейки селената радия, в Å : $a=9,31$; $b=5,79$; $c=7,49$; $N=4$, а рентгенографическая плотность $6,07 \text{ г/см}^3$.

Молибдат и вольфрамат радия. Молибдат радия $RaMoO_4$ может быть получен путём добавления к горячему нейтральному раствору хлорида радия небольшого избытка горячего щелочного раствора с pH 8 (по KOH) молибдата натрия Na_2MoO_4 (7,6 мг/мл). Сразу же выпадает белый хлопьевидный осадок $RaMoO_4$. Полученную смесь нагревают в течение 1 часа под инфракрасной лампой при 80° . Горячий осадок центрифугируют и 3 раза промывают горячей водой. Затем препарат в течение 1 часа опять сушат под инфракрасной лампой, 1,5 часа - в сушильном шкафу и, наконец, 5 час - при 830° . Молибдат радия кристаллизуется в тетрагональной сингонии, кристаллическая решетка типа повеллита $CaMoO_4$, пространственная группа $C_{4h}^6-I4_1/a$, изоструктурен $SrMoO_4$ и $BaMoO_4$. Параметры элементарной ячейки, в Å : $a=5,65$; $c=13,23$; $c/a=2,34$; $N=4$. Расчетная рентгенографическая плотность $6,08 \text{ г/см}^3$. Теплота образования молибдата радия $\Delta H_{298}^0 = -375,0 \text{ ккал/моль}$.

Вольфрамат радия получают добавлением небольшого избыточного количества раствора вольфрамата натрия Na_2WO_4 (5,4 мг/мл) к горячему нейтральному раствору хлорида радия. Выпадающий хлопьевидный с желтым оттенком осадок отделяют от маточного раствора отстаиванием в течение 1 часа при 80° , центрифугируют и трижды промывают теплой водой. Белое аморфное вещество высушивают под инфракрасной лампой в течение 1 часа, а затем 12 час. нагревают при 890° . Вольфрамат радия кристаллизуется в тетрагональной сингонии, кристаллическая решетка типа шеелита $CaWO_4$, пространственная группа $C_{2h}^6-I4_1/a$. Он изоструктурен вольфраматам стронция и бария. Параметры элементарной ячейки вольфрамата радия, в Å : $a=5,69$; $c=13,09$; $c/a=2,30$; $N=4$, расчетная плотность $\rho=7,43 \text{ г/см}^3$. Расчетная теплота образования вольфрамата радия $\Delta H_{298}^0 = -404,7 \text{ ккал/моль}$.

Карбонат радия $RaCO_3$ выпадает в осадок при добавлении к нейтральному раствору соли радия раствора карбоната аммония. Расчетная теплота образования карбоната радия $\Delta H_{298}^0 = -300 \text{ ккал/моль}$. Карбонат радия по сравнению с карбонатом бария термически более устойчив, и при нагревании смеси карбонатов бария и радия в высоком вакууме при $400-800^\circ$ преимущественно идет разложение карбоната бария. В концентрированных карбонатных растворах растворимость карбоната радия примерно в 10 раз больше, чем карбоната бария. Карбонат радия, соосажденный из аммиачного раствора $FeCl_3$ и $RaBr_2$ с карбонатом железа при добавлении к раствору карбоната аммония, обладает высокой эманулирующей способностью (99,5%), слабо уменьшающейся со временем. Распределение радия между жидкой и твердой фазами при сокристаллизации с карбонатами других двухвалентных металлов подчиняется закону Хлопина, но осадок радием не обогащается.

Фторбериллат радия $RaBeF_4$ получают добавлением к горячему кислому раствору (0,2 N по HCl) соли радия кипящего раствора фторбериллата калия K_2BeF_4 , также 0,2 N по соляной кислоте. Образующийся белый осадок быстро осаждается. После охлаждения жидкость осторожно отсасывают и осадок центрифугируют. Затем его промывают 3 раза горячей водой и сушат в течение 1 часа при 140° . Полученная соль используется в качестве источника нейтронов по реакции (α, n) с абсолютным выходом нейтронов $1,84 \cdot 10^6$ нейтр-сек/г соли $RaBeF_4$. Полагают, что эта соль менее растворима, чем аналогичная соль бария. Эманулирующая способность соли, полученной из горячих растворов, наименьшая и равна 0,1%.

Сульфид радия RaS получают восстановлением сульфата радия древесным углем при высокой температуре, гидридом кальция или смесью гидрида и карбида кальция, а также водородом, окисью углерода или светильным газом. Метод перевода нерастворимого сульфата радия в растворимый в соляной кислоте сульфид радия часто применялся и технологических схемах выделения радия из сырья. Соответствующий химической формуле сульфид радия получают нагреванием смеси сульфата радия и мелко растертого активированного угля в течение 1,5 час. при 990° в высоком вакууме (10^{-6} ммрт. ст.). Кристаллы сульфида радия имеют кубическую гранецентрированную решетку типа NaCl с 4 молекулами в элементарной ячейке,

пространственная группа O_h^5-Fm3m ; параметр элементарной ячейки $a=6,575\text{Å}$. Рассчитанная рентгенографическая плотность $6,03\text{ г/см}^3$. Сульфид радия изоморфен соответствующему соединению бария. **Селенид радия RaSe** получают восстановлением селената радия RaSeO_4 активированным углём при 950° в высоком вакууме по реакции



Селенид радия кристаллизуется в кубической сингонии. Его кристаллы имеют гранцентрированную решетку, пространственная группа O_h^5-Fm3m , параметр элементарной ячейки $a=6,80\text{Å}$. Рассчитанная рентгенографическая плотность соли при 4 молекулах в ячейке $6,43\text{ г/см}^3$. Селенид радия изоморфен селениду бария.

Оксид радия RaO получают разложением карбоната радия при 1200° или нитрата радия при 1100° , а также восстановлением сульфата радия углеродом (при недостатке углерода). Вычисленная теплота образования окиси радия составляет -130 ккал/моль . Свойства окиси радия не изучены. Представляет, однако, большой интерес определение параметра кристаллической решетки RaO , поскольку при этом можно с высокой точностью вычислить кристаллохимический радиус иона радия с координационным числом 6.

Гидрооксид радия $\text{Ra}(\text{OH})_2$ образуется при растворении металлического радия в воде. Реакция протекает бурно, с выделением водорода; теплота реакции примерно 90 ккал/г-атом . Гидрооксид радия хорошо растворима в воде. Коэффициент кристаллизации радия, присутствующего в виде микрокомпонента в системе $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{-Ra}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$, при 20° составляет 0,1.

Платиноцианид радия - соль зеленого цвета, которая в растворе быстро становится дихроичной.

6.3 Комплексообразование радия

Из подгруппы щелочноземельных элементов радий менее всех проявляет склонность к образованию комплексов. Были получены нерастворимые комплексные соединения радия с алкилендиамин-тетрауксусными кислотами ($\text{C}_2\text{-C}_6$) и их галоген- и кислородпроизводными. Известен ряд комплексов радия, образующихся в растворах органических кислот. Методом ионного обмена обнаружены комплексы радия с лимонной-винной, янтарной, аспарагиновой, пировиноградной, щавелево-уксусной, фумаровой и сульфосалициловой кислотами состава 1:1, существующие при pH 7,2-7,4. Стабильность комплексов при 25° убывает по следующему ряду: цитратный, сульфосалициловый, щавелевоуксусный, фумаровый, тартратный, сукцинатный, пировиноградный, аспарагиновый. Комплексообразование с лимонной кислотой изучалось в интервале 737° ; заметных изменений константы диссоциации цитратного комплекса радия не обнаружено. Константа диссоциации цитратного комплекса радия в растворе, содержащем 38% этилового спирта, уменьшается до значения $3,75 \cdot 10^{-3}$ вместо $9 \cdot 10^{-3}$.

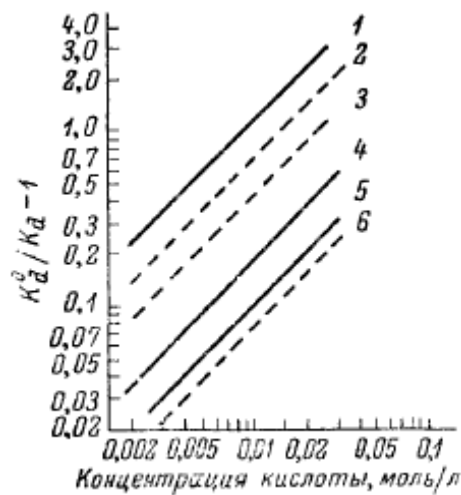


Рис. 28. Зависимость функции K_d^0/K_d от концентрации кислоты. $t=25^\circ$, pH 7,2-7,4, ионная сила $\mu=0,16$. 1 - лимонная; 2 - щавелевоуксусная; 3 - фумаровая; 4 - винная; 5 - янтарная; 6 - аспарагиновая, пировиноградная.

В Табл. 24 приведены значения констант нестойкости pK комплексов радия и коэффициента распределения K_d^0 радия между ионообменной смолой Дауэкс-50 и раствором в отсутствие комплексообразующего иона. На Рис. 28 представлено изменение функции $(K_d^0/K_d - 1)$ с концентрацией кислоты; K_d - экспериментально определяемый коэффициент распределения радия между смолой и раствором. Для кислот пировиноградной, щавелевоуксусной, фумаровой и сульфосалициловой коэффициент распределения определялся только при одном значении концентрации кислоты. Поэтому, показывая функции $(K_d^0/K_d - 1)$ (пунктирные линии на Рис. 28) для этих кислот, считают, что эти функции аналогичны другим, экспериментально найденным для указанного интервала концентраций.

На основании полученных коэффициентов распределения и констант нестойкости бариевых и радиевых комплексов с анионом лимонной кислоты вычислен фактор разделения $K_p=1,7$, близкий к величине $K_p=2,3$, полученной при разделении радия и бария на смоле Дауэкс-50 с использованием цитрата аммония. Сорбция радия в области pH 3-4,5 остается практически постоянной и равной сорбции в отсутствие комплексообразователя. Из этого следует, что образование анионных комплексов радия с ЭДТА происходит в области pH свыше 4, 5, где наблюдается существенное понижение сорбции. При значениях $\text{pH} > 8$ свободных ионов радия замечено не было. В области низкой кислотности (pH 5,5—6,9) радий образует преимущественно анионные комплексы состава $[\text{RaA}]^{2-}$, где A^{4-} - четырехзарядный анион ЭДТА.

На основе экспериментальных данных достаточно надежно рассчитано значение константы нестойкости (рК) этого комплекса. Устойчивость радиевого комплекса с ЭДТА немного меньше, чем комплекса бария, для которого рК=7,69.

Прочность анионных комплексов щелочноземельных элементов с нитрилтриуксусную кислотой возрастает в ряду Ra < Ba < Sr < Ca.

Зависимость коэффициента распределения K_d щелочноземельных элементов Ca, Sr, Ba и Ra на смоле Дауэкс-50 представлена на Рис. 29. Чем больше коэффициент распределения, тем сильнее взаимодействие между катионом и смолой. Поэтому при элюировании ионообменной колонки разбавленным раствором HCl первым вымывается кальций, а последним - радий; в случае использования концентрированной (12,2М) HCl порядок вымывания катионов меняется на обратный. Такое изменение объясняют возможной частичной дегидратацией катионов в концентрированном солянокислом растворе.

Табл. 24. Константы нестойкости некоторых комплексов радия с органическими кислотами

Комплексообразующие кислоты	Коэффициент распределения (K _d)	Константа нестойкости (рК)
DTPA	—	8,5
CyDТА	—	8,3
EGTA	—	7,7
ЭДТА	—	7,07
		7,12
		7,4
		7,57
НТУК	—	5,75
НEDТА	—	5,6
Лимонная	6,10	2,0
		2,36
Сульфосалициловая	6,75	1,9
Щавелевоуксусная	6,75	1,8
Фумаровая	6,75	1,6
Винная	6,71	1,2
		1,24
Янтарная	6,95	1,0
Яблочная	—	0,95
Пировиноградная	6,75	0,89
Аспарагиновая	6,60	0,86

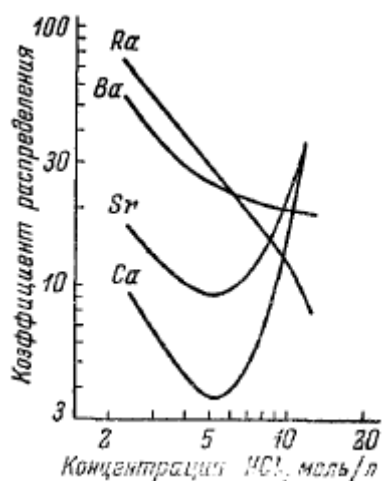


Рис. 29. Влияние концентрации соляной кислоты на коэффициент распределения ионов щелочноземельных элементов между раствором и ионообменной смолой Дауэкс-50

Комплексообразование радия с аминокарбоксильными кислотами изучалось методом экстракции. В качестве комплексообразователей использовались динатриевые соли циклогексан-1,2-диаминтетрауксусной (CyDТА), диэтил-лентриаминпентауксусной (DTPA), этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА), 2,2'-этилендиоксибис(этилиминодиуксусной) (EGTA) и N'-(2-гидроксиэтил)этилендиаминтриуксусной (HEDТА) кислот. Из водной фазы (0,1 М NaClO₄) образующиеся комплексы радия экстрагировались в органическую фазу - CCl₄, содержащую 0,1 М теноилтрифторацетон (ТТА) и 0,1 М трибутилфосфат (ТБФ). Была также определена зависимость коэффициента распределения радия между водной (0,1 М NaClO₄ фазой и органической (ТТА+ТБФ в CCl₄) от рН при 25°. Найдено, что переход Ra в органическую фазу с ростом рН от 6 до 7 резко увеличивается.

Изучение экстракционного поведения хелатных образований микроколичеств радия с 8-гидрооксихинолином (НОХ) и его производными 5,7-дихлор-НОХ и 5,7-дибром-НОХ показало, что радий экстрагируется в виде комплекса Ra(OX)₂•4НОХ, который менее устойчив, чем аналогичные комплексы щелочноземельных металлов. Константа устойчивости тетрафенилбората радия ниже, чем комплекса радия с ЭДТА. При рН 9 нитробензолом экстрагируется 90% радия. Константа распределения радия в ТБФ очень мала (K_d 10⁻²-10⁻³) и почти не зависит от концентрации соляной кислоты.

6.4 Состояние и поведение микроколичеств радия в жидкой и твёрдой фазах

Поведение радиоактивных изотопов, находящихся в жидкой фазе без носителя в виде микроколичеств осложняется многими факторами, среди которых следует назвать адсорбцию на стенках сосудов и аппаратуры, гидролиз, образование коллоидов, а также присутствие посторонних веществ. Ион радия в водных растворах не гидролизуется. В значительной мере на поведение радия оказывает влияние адсорбция его стеклом. Адсорбция радия на стекле постоянна при концентрации водородных ионов в пределах pH 6,5-4,5. Дальнейшее повышение кислотности растворов резко снижает адсорбцию радия на стекле и при pH 2,3 адсорбция становится незначительной. В растворах, содержащих мельчайшие пылевидные загрязнения, адсорбционное равновесие устанавливается в течение длительного времени отличие от хорошо очищенных растворов. Такое изменение в поведении радия относят за счет медленного установления равновесия между радием в растворе и радием на поверхности стекла.

В Табл. 25 приведены результаты опытов по изучению адсорбции ионов радия на стекле в зависимости от концентрации радия в растворе, которая изменялась от 10^{-9} до 10^{-4} г/мл при значениях pH, равных 5, 7 и 3. Изотермы адсорбции (Рис. 31) в пределах изученных концентраций имеют ход, близкий к прямолинейному - адсорбция ионов радия подчиняется уравнению Фрейндлиха.

Табл. 25. Адсорбция ионов радия на стекле в зависимости от концентрации Ra при различных pH.

Концентрация радия, г/мл	Количество радия, г		Процент адсорбированного радия
	взятого для опыта	адсорбированного на стекле	
pH 7,0			
$4,38 \cdot 10^{-9}$	$2,12 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	7,07
$1,66 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$4,27 \cdot 10^{-9}$	5,27
$1,74 \cdot 10^{-8}$	$8,49 \cdot 10^{-8}$	$3,84 \cdot 10^{-9}$	4,52
$2,40 \cdot 10^{-8}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$4,83 \cdot 10^{-9}$	4,15
$2,84 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$	$2,76 \cdot 10^{-8}$	2,01
$3,50 \cdot 10^{-7}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	$3,01 \cdot 10^{-8}$	1,76
$2,57 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$6,90 \cdot 10^{-8}$	0,55
pH 5,0			
$2,37 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-7}$	$8,10 \cdot 10^{-10}$	0,708
$2,66 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-7}$	$1,19 \cdot 10^{-9}$	0,928
$3,62 \cdot 10^{-8}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	0,533
$1,20 \cdot 10^{-7}$	$5,78 \cdot 10^{-7}$	$2,49 \cdot 10^{-9}$	0,431
$2,84 \cdot 10^{-7}$	$1,37 \cdot 10^{-6}$	$5,69 \cdot 10^{-9}$	0,414
$3,74 \cdot 10^{-6}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-8}$	0,080
$7,69 \cdot 10^{-6}$	$3,71 \cdot 10^{-5}$	$3,10 \cdot 10^{-8}$	0,084
$8,45 \cdot 10^{-6}$	$4,15 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-8}$	0,083
$4,20 \cdot 10^{-5}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$7,09 \cdot 10^{-8}$	0,035
pH 3,0			
$2,10 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	0,049
$2,65 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-10}$	0,048
$1,41 \cdot 10^{-6}$	$6,86 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	0,032
$2,96 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	0,031

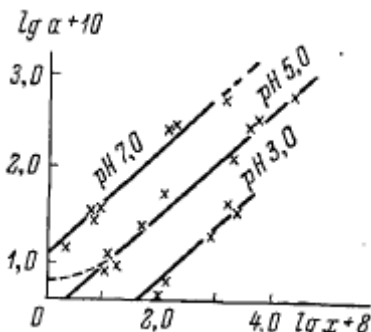
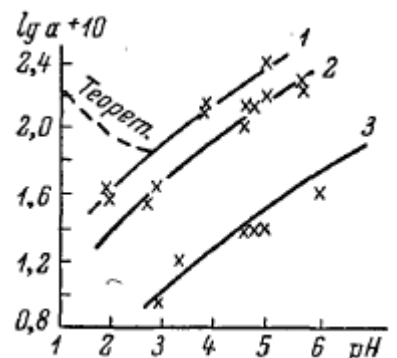


Рис. 30. Изотермы адсорбции радия на стекле в зависимости от концентрации радия в растворе. x – общее количество радия в растворе, с – количество адсорбированного радия, пунктир – теоретические данные.

Рис. 31. Изотермы адсорбции радия на стекле в зависимости от pH раствора. Концентрация радия (г/мл): 1, $1,9 \cdot 10^{-5}$; 2 – $3,0 \cdot 10^{-5}$; 3 – $1,2 \cdot 10^{-7}$. а – количество адсорбированного радия, г.



На **Рис. 31** приведены результаты опытов по адсорбции радия в зависимости от рН растворов. На оси абсцисс отложены значения рН растворов, а на оси ординат - количество радия, адсорбированного на поверхности стекла.

Для теоретического вывода было сделано допущение, что во внешней обкладке двойного электрического слоя адсорбируются лишь ионы радия и что скачок потенциала на границе раствор - стекло определяется только ионами водорода. Величина заряда на 1 см^2 поверхности (поверхностная плотность) равна

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{D}{2\pi} \int_{\Psi_0}^0 \rho d\Psi}. \quad (13)$$

где D – диэлектрическая постоянная; ρ - объёмная плотность.

Решение уравнения (13) имеет вид

$$\eta_0 = -\sqrt{\frac{DRT}{2\pi} (10^{-0,67 pH-3} + C_{Ra}^0 \cdot 10^{0,86 pH})}. \quad (14)$$

Количество адсорбируемых ионов радия (в моль/см² поверхности)

$$\Gamma_{Ra} = \frac{\eta_0}{F2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{DRT}{2\pi} (10^{-0,57 pH-3} + C_{Ra}^0 \cdot 10^{0,86 pH})}, \quad (15)$$

или в логарифмическом виде

$$\lg \Gamma_{Ra} = \frac{1}{2} \lg(10^{-0,57 pH-3} + C_{Ra}^0 \cdot 10^{0,86 pH}) + K; \quad (16)$$

здесь K – некоторая постоянная.

Если первый член в скобках мал, то

$$\lg \Gamma_{Ra} = \frac{1}{2} \lg C_{Ra}^0 + 0,43 pH + B. \quad (17)$$

Сдвиг между изотермами при одной и той же концентрации соответствует величине, которая получается как разность логарифмов адсорбированного количества радия при рН 7 и 5. Из уравнения (17) величина сдвига равна 0,86 (эксперимент даёт 0,76). Формула (16) описывает экспериментальные изотермы при больших концентрациях радия. При малых концентрациях радия нужно применять формулу (13), и в этом случае теоретическая кривая при рН 5 немного загибается кверху, что отмечено пунктиром на **Рис. 31**, - радия адсорбируется в меньше, чем это следует из теоретической формулы. Это вызвано вытеснением ионов радия ионами водорода. Аналогично объясняют расхождение между теоретической и экспериментальной изотермами при малых рН. Наименьшая адсорбция радия наблюдается для щёлочных стекол. Для уменьшения адсорбции радия стеклом в растворы, содержащие радий, следует вводить в избытке по отношению к радью изоморфный носитель - барий или же парафинировать посуду и подкислять раствор до рН 2-1. Известна значительная адсорбция радия на платине, достигающей 50% от всего имеющегося в растворе радия, при концентрации Ra $5 \cdot 10^{-9}$ г/мл.

Состояние радия и его изотопов в твердом теле изучалось в основном на природных уран- или торийсодержащих минералах. Поскольку радий и его изотопы являются дочерними продуктами распада урана и тория, образующийся при распаде материнского вещества атом радия, испытывая отдачу, попадает в микрокапилляры и нарушения кристалла. «Горячий» атом имеет длину пробега порядка долей микрона, пролетая при этом сотни узлов кристаллической решетки. Вновь образовавшийся атом попадает, следовательно, в капилляр только при благоприятных, но менее вероятных условиях, поскольку объем капилляра составляет сотые доли от объема всего кристалла. Но даже не попадая в капилляр, «горячий» атом может очутиться в одном из межузловых пространств кристаллической решетки и остаться там в слабо связанном состоянии, вследствие его отличия от свойств атомов матрицы. Исследование состояния таких атомов проводят методом выщелачивания, сравнивая при этом выход дочернего и материнского веществ.

В капиллярах монацита (торийсодержащий минерал), радий, попадающий в капиллярную воду с рН=7, существует только в виде катионов, которые в свою очередь находятся в адсорбционном равновесии, распределяясь между капиллярной водой и стенками капилляров. Основная масса радия адсорбирована стенками капилляра. Растворенные в воде атомы для монацита составляют 2, для хлопинита 10 и для ферриторита 15%. Сорбированные на стенках капилляров атомы радия могут быть десорбированы выщелачивающим раствором, содержащим различные катионы. В случае радия эффективность десорбирующего воздействия катионов соответствует следующему ряду: $\text{H}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$.

При выщелачивании такими сильными реагентами, как растворы кислот, происходит частичное растворение твердой фазы. Оба этих процесса подчиняются закону мономолекулярной реакции, но соответ-

ствующие уравнения имеют сильно отличающиеся константы. При изучении кинетики перехода радия в раствор указанные процессы можно выразить графически, разлагая суммарную кривую на ее составляющие. В процессе первого выщелачивания в раствор переходят примерно равные количества радия как за счёт собственно выщелачивания, так и растворения. Значительное количество радия, попавшего в раствор за счет растворения в первых порциях выщелачивающего раствора, указывает на то, что минерал сильно разрушен с поверхности и поэтому легко растворяется. При повторных выщелачиваниях минерал освобождается от этой разрушенной части и потому в последующих опытах количество радия, переходящего в раствор за счет процесса растворения, становится постоянным.

В процессе выщелачивания изотопы радия ведут себя несколько differently друг от друга. При выщелачивании из монацита в первой порции отношение $\text{ThX}({}^{224}\text{Ra})/{}^{226}\text{Ra}$ равно 0,84, а затем оно резко возрастает и достигает 38. Аналогичная картина отмечается при изучении выщелачивания изотопов радия ${}^{226}\text{Ra}$ и $\text{AcX}({}^{223}\text{Ra})$ из уранинита.

Неодинаковая выщелачиваемость атомов, являющихся изотопами одного элемента, свидетельствует о различном соотношении этих изотопов в капиллярах, что в свою очередь объясняется различием в скорости поступления ядер этих изотопов в капилляры. Эта скорость зависит от периода полураспада материнских веществ. Поскольку вероятность попадания изотопов радия в капилляры примерно одинакова, то скорость, с которой они поступают в капилляры, соответствует скорости их образования. Периоды полураспада предшественников ${}^{226}\text{Ra}$ (${}^{230}\text{Th}$, $T=8 \cdot 10^4$ лет), ${}^{224}\text{Ra}$ (${}^{228}\text{Th}$, $T=1,9$ года) и ${}^{223}\text{Ra}$ (${}^{227}\text{Ac}$, $T=21,6$ год и ${}^{227}\text{Th}$, $T=18,2$ дня) показывают, что по скорости образования изотопы радия располагаются в ряд: ${}^{224}\text{Ra}$, ${}^{223}\text{Ra}$, ${}^{226}\text{Ra}$, совпадающий с выщелачиваемостью этих изотопов.

Хлопин изучал диффузию радия (${}^{226}\text{Ra}$ и ${}^{224}\text{Ra}$) в кристаллах азотнокислого бария при 200 и 300°. Коэффициент диффузии ${}^{226}\text{Ra}$ в кристаллах с поверхностью, приближающейся к идеальной, $D_{300^\circ} = 1,2 \cdot 10^{-12}$ см²/сутки. Коэффициенты диффузии, определенные для радия и его изотопа ${}^{224}\text{Ra}$, между собой хорошо сходятся $D_{\text{Ra}}/D_{\text{ThX}} = 0,74$. Отклонение $D_{\text{Ra}}/D_{\text{ThX}}$ от 1, указывает на ничтожную диффузию радона в поверхностном слое азотнокислого бария при обычной температуре. Энергия активации диффузии Ra^{2+} при высокой температуре в структурно нечувствительной области практически равна энергии эманационно-диффузионного процесса и составляет 16,5 ккал/моль. Диффузия в анизотропных кристаллах зависит от кристаллографических направлений и катион радия диффундирует в альбите по всем направлениям более медленно, чем в микроклине для интервала изученных температур. Диффузионная анизотропия увеличивается с ростом температуры.

7. 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

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ в железном тигле, вливают в большой объём соляной кислоты, содержащей H_2O_2 . Далее $\text{Ba}(\text{Ra})$ осаждают серной кислотой, большую часть раствора декантируют, после чего $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ растворяют в щелочном растворе трилона Б. Для связывания $\text{Fe}(\text{III})$ 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.

Существенное физико-химическое отличие радия от бария - несколько меньшая растворимость его солей. На этом основаны методы отделения радия от его носителя бария. Процесс выделения радия из урановой руды состоит из нескольких стадий.

1. Производится извлечение основной массы урана путем растворения в серной кислоте. При этом U_3O_8 переходит в уранилсульфат UO_2SO_4 , скапливающийся в растворе.

Наряду с окислом урана в серной кислоте растворяется еще и окись железа и магния. Потом из этого раствора при подщелачивании уран выпадает в виде диураната натрия $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, и идёт в дальнейшую очистку. Что касается сульфатов радия и бария, то их растворимость крайне низка. Сульфат бария BaSO_4 при 20°C растворяется в воде в количестве $2,4 \cdot 10^{-6}$ г/мл, а сульфат радия RaSO_4 - в количестве $2,1 \cdot 10^{-6}$ г/мл. В присутствии серной кислоты растворимость еще сильно понижается, так как $C_{\text{Ra}}C_{\text{SO}_4} = K$.

Поэтому радий и барий остаются в осадке в виде сульфатов.

2. Вторая проблема, которую приходится решать, - перевод радия в раствор.

Эта проблема может решаться по-разному. Самый распространенный метод - длительное вываривание осадка сульфатов с крепким раствором соды. Иногда рекомендуется проводить эту реакцию в присутствии свободной щелочи. Сода, воздействуя на сульфаты Ba и Ra , переводит их в нерастворимые же карбонаты BaCO_3 и RaCO_3 . Присутствие NaOH полезно, если руда сильно загрязнена кремнеземом. Щелочь переводит кремнезем в раствор в виде метасиликата натрия Na_2SiO_3 . Радий на этой стадии остается в осадке в виде карбоната. Тантал, присутствующий в руде, образует в щелочной среде нерастворимую танталовую кислоту H_3TaO_4 . Протактиний захватывается целиком осадком этой кислоты. Затем производится растворение осадка в концентрированной HCl . RaCl_2 , BaCl_2 , CaCl_2 , PbCl_2 переходят в раствор. Далее избавляются от свинца, насыщая раствор сероводородом. Происходит реакция



Удаляют осадок PbS и упаривают раствор хлористых солей до начала кристаллизации смеси BaCl_2 - RaCl_2 .

3. Окончательное разделение бария и радия и выделение радия в чистом виде производится с помощью дробной кристаллизации.

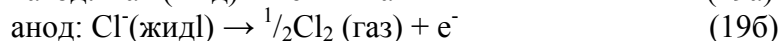
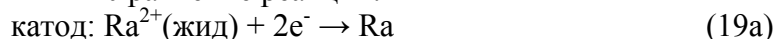
При концентрировании радия предпочтительней пользоваться бромистыми солями, нежели хлористыми, так как они дают более выгодный коэффициент кристаллизации. Особенно удобен процесс, при котором RaBr_2 и BaBr_2 вытесняются из раствора в осадок путем прибавления свободной кислоты HBr .

При комплексной переработке урановой руды получаются как бы три ветви процесса: урановая (в неё входят растворы сульфата уранила), радиевая (она состоит из растворов хлоридов, полученных при выщелачивании карбонатов) и протактиниевая (сюда относится нерастворимый в HCl осадок, содержащий наряду с кремнеземом также танталовую и протактиниевую кислоты).

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.

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° .

Уравнение реакции:



Первая полупромышленная установка по производству радия (для медицинских целей), если не считать прибор М. Кюри, была построена Арме де Лилем в 1904 вблизи Парижа. Сначала на ней перерабатывались концентраты смоляной руды месторождения Яхимова, затем руды Португалии, карнотитовые концентраты из США, позднее - руды с Мадагаскара. Вообще же началом радиевой промышленности считается 1906 - год, когда Яхимовский завод был впервые переведен на производство радия. Производительность его в первые годы была около 1 г/год и к 1940 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 в Денвере начал работать завод, перерабатывающий карнотитовые руды месторождения штатов Колорадо и Юта. Несмотря на то, что США давали 80% всего мирового производства радия, в 1923 все предприятия были закрыты, так как не выдержали конкуренции с крупным заводом в Бельгии. Бельгийский завод (Оолен вблизи Антверпена) с 1923 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 обе фирмы заключили соглашение об объеме производства каждой из них и совместном установлении цен. С 1934 США возобновили производство радия. Однако с этого момента нет данных о производстве радия в Бельгии (можно полагать, что около 60 г/год).

При выделении радия он может быть загрязнен своим изотопом M_sThI вследствие присутствия в некоторых урановых рудах тория. Для измерения содержания M_sThI в препарате радия, его переводят в раствор и путём пятичасового кипячения освобождают от эманации. Первоначально присутствовавший внутри кристаллов радиевой соли активный осадок полностью распадается за 5 часов и вновь не образуется, так как эманация удалена. Если такой препарат содержит чистый радий, то он испускает лишь свойственные ему мягкие γ -лучи. Если измерение обнаруживает присутствие жестких γ -лучей, то они должны быть отнесены целиком за счёт M_sThII - вещества, равновесного с M_sThI . Измеряя эти жесткие γ -лучи (отфильтровав собственное излучение радия), можно количественно оценить содержание M_sThI в радии.

Коротко остановимся по производстве других изотопов радия.

Мезоторий I (^{228}Ra , $T = 6,7$ года) является дочерним веществом тория и содержится в нем в количестве $4,8 \cdot 10^{-8}\%$. Очистка M_sThI от тория осуществляется легко, так как гидроокись радия несравненно более растворима, чем гидроокись тория $Th(OH)_4$. Подщелачивание растворов солей тория аммиаком приводит к выпадению $Th(OH)_4$ в осадок, в то время как весь M_sThI остается в растворе. Необходимо только, чтобы в раствор не попали ионы CO_3 , так как в противном случае весь M_sThI уносится в осадок в виде нерастворимого $RaCO_3$. Для того чтобы очистить M_sThI от веществ, следующих за ним, в отсутствие тория в раствор мезотория добавляют соли алюминия или железа, и гидроокиси осаждают чистым аммиаком [свободным от примеси $(NH_4)_2CO_3$]. Осадок гидроксида захватывает полностью M_sThII , $RdTh$, ThB и ThC . Мезоторий I может быть получен в виде тонкой пленки RaO при испарении раствора и прокаливании осадка. Применяется мезоторий как заменитель радия. В особенности существенную роль он играет для получения α -радиоактивного радиотория, служащего основным ингредиентом для светящихся составов, которыми покрывают указатели различных приборов.

Торий X (^{224}Ra , $T=3,64$ суток) является дочерним веществом радиотория, из которого получается в результате α -распада. Лучший метод получения чистых препаратов ThX заключается в использовании метода активных осадков. Собираение осадка ThX производится на пластинке, заряженной до -1000 В по отношению к той, на которой нанесено материнское вещество $RdTh$. Расстояние между пластинами равно нескольким миллиметрам. Для того чтобы препарат ThX не загрязнялся активным осадком последующих веществ, т. е. продуктами распада торона, слой воздуха из зазора между пластинами все время выдувается, заменяясь свежим. При этом устраняется эманация, происходящая от α -распада ThX , а следовательно, и все последующие члены ториевого ряда. Количественно ThX определяется эманационным методом.

Актиний X (^{223}Ra , $T=11,2$ суток) может быть получен из препаратов очищенного актиния с помощью различных методов соосаждения, а также методом активных осадков, вполне аналогично тому, как это описывалось для получения ThB .

8. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАДИЯ

К методам определения радия относятся 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.

8.1 Идентификация изотопов радия и качественное определение радия

8.1.1 Радиометрические методы

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. 32. γ -Спектр радия-226 и продуктов его распада (Все пики, кроме указанных для ^{226}Ra и ^{214}Pb , относятся к ^{212}Bi).

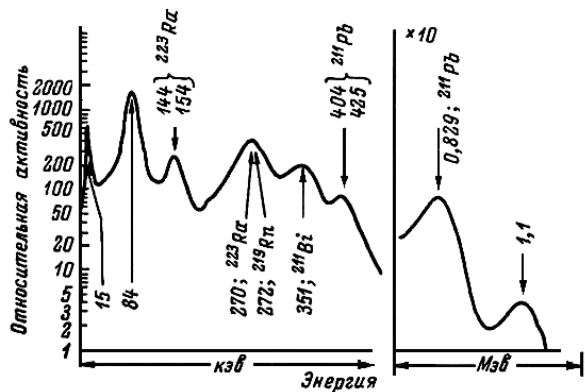


Рис. 33. γ -Спектр радия-223 и продуктов его распада (Масштаб правой ординаты увеличен в 10 раз).

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. 32, 33, 34 и 35** соответственно. Идентификация и обнаружение изотопов радия 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 растёт до момента наступления равновесия между короткоживущими продуктами распада и радонем. Затем происходит уменьшение активности, определяемое распадом ^{222}Rn ($T=3,823$ дня). Изменение α -активности ^{222}Rn показано на **Рис. 36**.

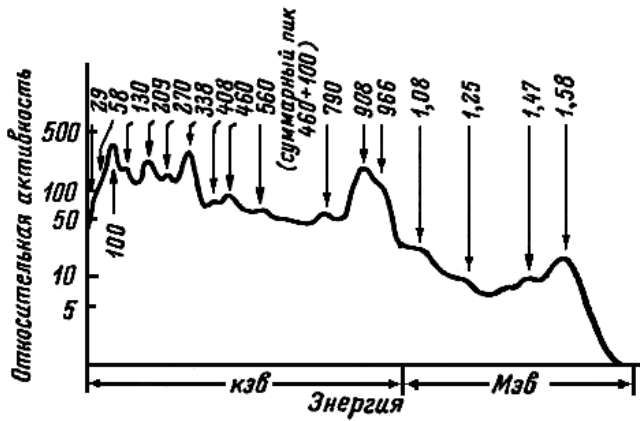


Рис. 34. γ -Спектр радия-228 и актиния-228.

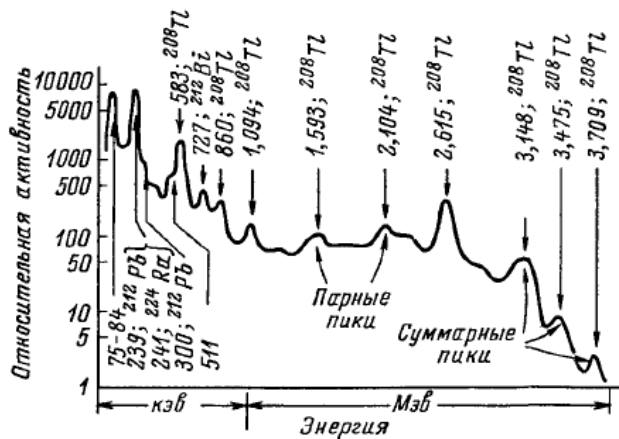


Рис. 35. γ -Спектр радия-224 и продуктов его распада. Составляющие для суммарных пиков ^{208}Tl : $3,148=2,615+0,583$; $3,475=2,615+8,60$; $3,709=2,615+1,094$.

Активность ^{220}Rn (торон) и ^{219}Rn (актион), находящихся в запаянной ампуле, в первый момент времени уменьшается в соответствии с периодом полураспада торона $T=55,3$ сек и актиона $T=3,92$ 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 свинца-212 и 211 соответственно. Активность ^{212}Pb составляет $\sim 0,13\%$ 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 радон - в течение первых минут после выделения.



Рис. 36. Изменение во времени α -активности радона-222 после отделения его от радия.

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 с $T=6,13$ часа, не имеет видимых отличий и совпадает со спектрами продуктов распада радия-226 и 224. 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.

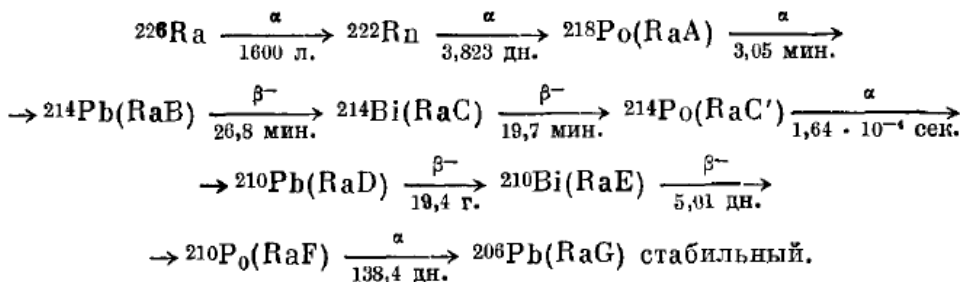


Рис. 37. Изменение во времени α -активности в препаратах радия-223, -224 и -226, полученных в чистом виде.

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 радия-226, 224, и 223 лучше всего следить за изменением α -активности. Нарастание α -активности радиохимически чистых препаратов радия-226, 224 и 223 показано на **Рис. 37**.

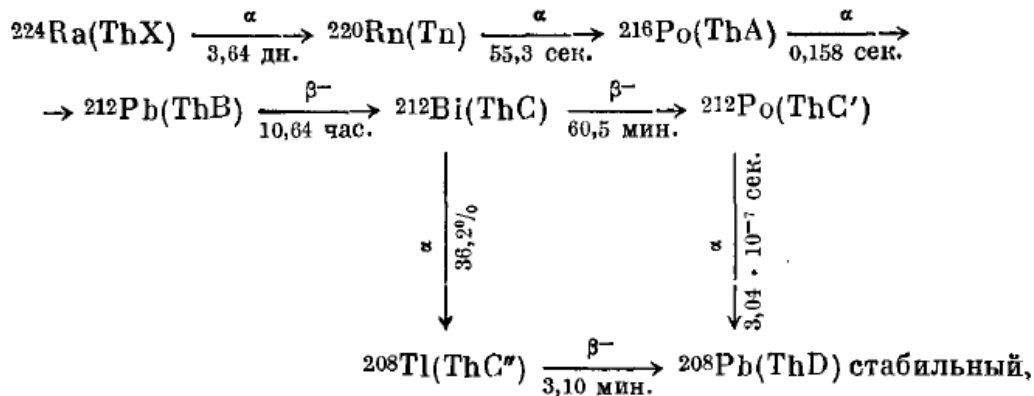
Наблюдение за β -активностью радиевых препаратов не является столь эффективным способом идентификации, поскольку β -активность, характеризующая распад некоторых дочерних продуктов, по мере их накопления быстро растет и наличие небольших количеств β -излучающих примесей сильно искажает форму начальной части кривой накопления.

Распад ^{226}Ra приводит к образованию следующей радиоактивной цепочки:

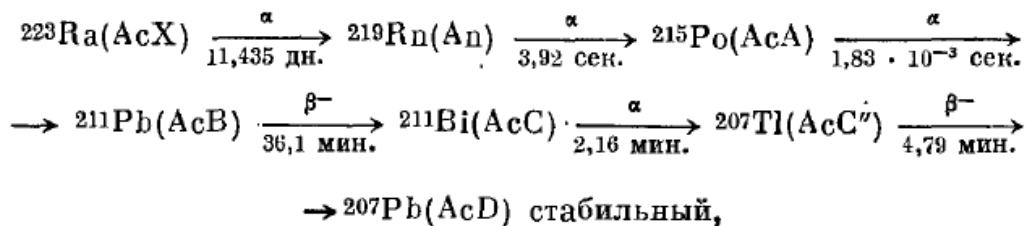


Увеличение активности в препарате ^{226}Ra идёт в соответствии с периодом полураспада радона, равным 3,8 дня. Примерно через 30 дней короткоживущие продукты распада приходят в равновесие с радием. При этом α -активность образца достигает максимального значения, в 4 раза превышающего начальную α -активность радия за счет α -распада Rn, RaA и RaC'. α -Активность ^{210}Po (RaF) в течение первого месяца пренебрежимо мала по сравнению с общей α -активностью препарата ^{226}Ra .

^{224}Ra , распадаясь по схеме



в соответствии с накоплением дочерних веществ вначале обнаруживает резкое увеличение α -активности. Максимум активности, в 3 раза превышающий исходную активность радия, достигается через 15 час. Затем происходит спад ее с периодом полураспада радия-224 $T=3,64$ дня. α -Активность радия-223, распадающегося по схеме



достигает через 4 часа своего максимума, примерно в 4 раза превышающего начальное значение активности, после чего происходит спад ($T=11,435$ дня).

Сравнивая экспериментально полученную кривую изменения активности выделенного из образца радия с теоретической, представленной графически или в виде табличных данных, можно идентифицировать тот или иной изотоп радия. Если в образце содержится только один изотоп радия, то, разделив полученную в любой момент времени величину активности на теоретическую относительную активность для этого же момента времени, можно получить постоянную величину, равную начальной активности анализируемого изотопа радия. Рост активности будет соответствовать расчетному только в том случае, если время, затраченное на выделение радия, будет значительно меньше времени периода полураспада дочерних продуктов.

Смеси из указанных α -излучающих изотопов радия могут быть расшифрованы следующим образом. Пусть в момент времени t после отделения общая активность смеси будет

$$A_t = A_1x_1 + A_2x_2 + A_3x_3, \quad (20)$$

где A_1, A_2, A_3 - начальные активности трех радиевых изотопов; x_1, x_2, x_3 - относительные активности этих изотопов в момент времени t . Измерив активность смеси в три различных момента времени, можно составить систему из трёх уравнений с тремя неизвестными, при решении которой находятся неизвестные величины начальной активности изотопов A_1, A_2, A_3 . Этот метод дает хорошие результаты в том случае, если смесь состоит из двух изотопов, причем один компонент присутствует в количестве не менее 10% от содержания другого. Тем не менее, в некоторых пропорциях и все три изотопа в образце могут быть обнаружены с высокой степенью определенности при условии, что измерения проведены в надлежащее моменты времени. Активность образцов должна измеряться сразу после выделения и затем в такие моменты, чтобы относительная активность одного или двух изотопов в интервале между этими измерениями претерпевала поддающиеся оценке изменения.

Радий-228 испускает мягкие β -частицы с $E_{\text{макс}}=55$ кэВ, которые не регистрируются обычными β -счетчиками. Однако он может быть обнаружен по нарастанию β -активности его дочернего продукта ${}^{228}\text{Ac}$ ($T=6,31$ часа). Экспериментальная кривая накопления сравнивается с кривой, рассчитанной по уравнению

$$A_t = A_0(1 - e^{-\lambda t}), \quad (21)$$

где A_t - активность в момент времени t после отделения; A_0 - начальная активность ${}^{228}\text{Ra}$, соответствующая максимальной активности ${}^{228}\text{Ac}$ в равновесном состоянии, и λ - постоянная распада ${}^{228}\text{Ac}$.

Другие изотопы радия с периодом полураспада более нескольких минут могут быть идентифицированы путем химического отделения и наблюдения за кривой распада.

Следует иметь в виду, что при измерениях образцов с очень тонким слоем происходит потеря радона как за счёт его диффузии из образца, так и за счёт образующихся при распаде радия ядер отдачи, покидающих измеряемый образец. Вследствие этих причин измеряемая активность препарата будет меньше

действительной. В случае ^{226}Ra уменьшение активности за счёт диффузии составляет 2% и за счёт ядер отдачи - 20%. Большинство неорганических твёрдых тел обладает очень низкой эманулирующей способностью, и поэтому, если в образце имеются весовые количества носителя, уменьшение активности за счёт диффузии Rn и ядер отдачи становится очень незначительным. Потерю радона образцом можно определить: помещают образец на несколько минут в газовый проточный счётчик, затем препарат быстро вынимают, закрывают счётчик и перекрывают ток газа. Зарегистрированная счётчиком активность будет соответствовать радону, вышедшему из образца.

Идентификация изотопов радия-226, 224, 223 осуществляют путём наблюдения за изменением активности продуктов распада радона-222, 220 и 219. Для этих целей пригодны изотопы висмута и свинца, так называемые В- и С-продукты распада, с достаточно большими периодами полураспада. Т. к. активный осадок (продукты распада Rn) состоит из изотопов негазообразных элементов, их отделение от радона осуществляется сравнительно легко. Если радон выделен из конденсированной фазы, содержащей радий, и переведён в соответствующий сосуд, то в результате распада радона на стенках сосуда оседает активный осадок. Для снятия осадка стенки сосуда обмывают кислотой, раствор наносят на подложку и упаривают под инфракрасной лампой досуха. Можно также в сосуд, содержащий радон, поместить подложку, либо проволочку, и тогда продукты распада будут выделяться на поверхности этих предметов. Поскольку образующиеся при актах распада «горячие» атомы в течение очень короткого промежутка времени имеют весьма высокий положительный заряд, то количество осевшего осадка может быть значительно увеличено при подаче отрицательного напряжения порядка нескольких сотен вольт на вводимый в сосуд коллектор. При выдерживании коллектора в сосуде с ^{222}Rn в течение нескольких минут на его поверхности собирается только радий-А - первый продукт распада. Радий-А, В и С, накапливаясь на поверхности коллектора, приходят в равновесное состояние через 4 часа, если он не заряжен, и через 2 часа, если он находится под отрицательным напряжением.

Скорость распада выделенного активного осадка определяется периодами полураспада членов радиоактивной цепочки и зависит от состояния равновесия этой цепочки перед выделением. Изменение α -, β - или γ -активности осадка используют для идентификации изотопов радона, а значит и радия. α -Активность осадка, отделенного от ^{222}Rn , с которым он находился в состоянии равновесия, в течение первых 10 мин быстро уменьшается вследствие распада ^{218}Po ($T=3,05$ мин). После этого α - и β -активности в течение нескольких часов убывают ($T\approx 0,5$ часа). При идентификации ^{226}Ra по изменению β -активности деэманированного раствора следует учитывать, что в растворах ^{226}Ra за несколько лет накапливаются значительные количества ^{210}Bi и ^{210}Po . Поэтому на их присутствие необходимо делать поправку, измеряя β -активность, оставшуюся после распада короткоживущих составляющих активного осадка - ^{214}Pb ($T=26,8$ мин.), ^{214}Bi ($T=19,7$ мин.), ^{210}Pb , предшественник ^{210}Bi , испускает очень мягкие β -частицы и, как правило, не обнаруживается, если даже и присутствует.

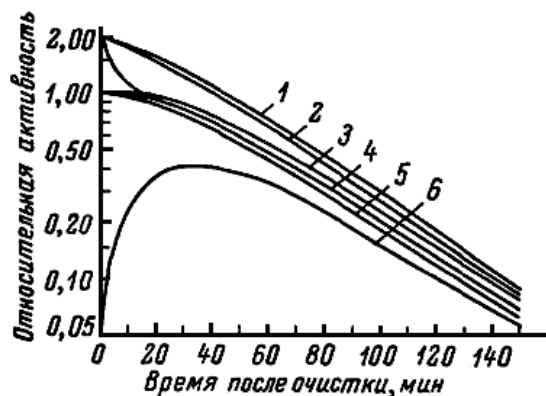


Рис. 38. Накопление и распад ^{218}Po , ^{214}Pb – продуктов распада ^{226}Ra – после их выделения из равновесного препарата радия. Активность относится к начальной активности ^{226}Ra . 1 – общая β -активность; 2 - β -активность ^{214}Pb и висмута-214; 3 - β -активность ^{214}Pb ; 4 – общая α -активность; 5 - α -активность ^{218}Po и 214; 6 - α -активность ^{214}Po .

γ -Активность ^{214}Bi в первый час уменьшается медленно, так как в это время идет накопление ^{214}Bi за счёт распада ^{214}Pb . В следующий, второй, час происходит спад γ -активности (период полураспада около 30 мин.). γ -Излучение ^{214}Pb мягкое и может быть отфильтровано. Скорость распада активного осадка ^{224}Ra в значительной степени зависит от состояния равновесия между ^{212}Pb и ^{212}Bi , которое в свою очередь определяется состоянием равновесия активного осадка в исследуемом образце, а также временем и способом его выделения. ^{212}Pb (ThV) и ^{212}Bi (ThC) достигают равновесия примерно через 7 час после введения торона в герметичный сосуд. Выделенный из этого сосуда через 7 час активный осадок распадается в соответствии с периодом полураспада ^{212}Pb , т. е. 10,64 часа. Если равновесие между ThV и ThC не достигнуто, их суммарная активность будет возрастать до момента наступления равновесия, после чего начнется уменьшение активности, определяемое распадом ^{212}Pb .

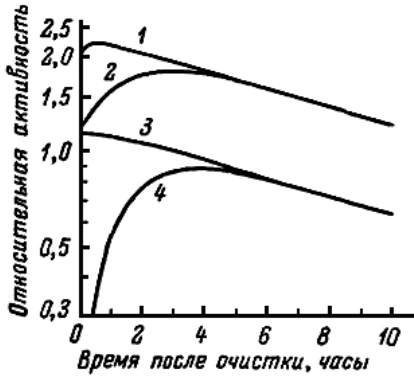


Рис. 39. Накопление и распад ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{212}Po и ^{208}Tl – продуктов распада ^{224}Ra – после их выделения из равновесного препарата радия. Активность относится к начальной активности ^{224}Ra . 1 – общая β -активность; 2 – β -активность свинца-212; 3 – общая α -активность; 4 – α -активность висмута-212.

Распад ^{214}Pb и ^{214}Bi после их отделения от ^{226}Ra , находящегося в равновесии с ними, показан на **Рис. 38**. Соответствующие кривые распада для ^{212}Pb и ^{212}Bi (дочерних продуктов ^{224}Ra) даны на **Рис. 39**.

Изотопы радия также могут быть обнаружены и идентифицированы γ -спектрометрическим методом или в результате наблюдения за изменением у 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 радия-223 может быть использовано γ -излучение свинца-211 с энергиями 0,404, 0,425 и 0,829 МэВ.

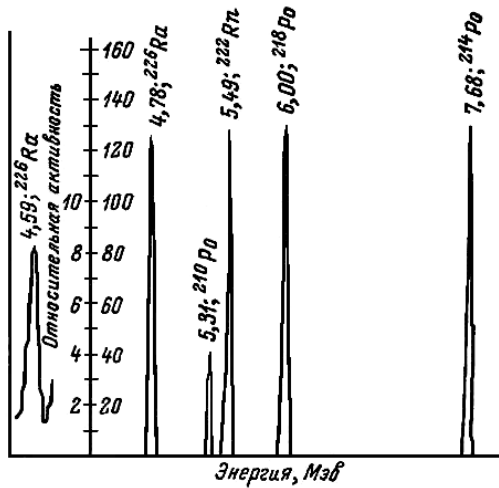


Рис. 40. α -Спектр радия-226 и продуктов его распада.

Наилучшим способом идентификации ^{228}Ra является отделение дочернего продукта – ^{228}Ac , имеющего период полураспада 6,13 часа, с регистрацией β -излучения актиниевой фракции. Простой метод для такого разделения – соосаждение актиния с несколькими миллиграммами гидроксида лантана или железа. Если при этом радий и будет частично захвачен осадком с сильно развитой поверхностью, то его мягкое β -излучение в первое время (несколько периодов полураспада ^{228}Ac) не будет мешать измерению. Кроме того, радий может быть полностью удален в результате двух-трех переосаждений гидроксида. Если имеются другие радиоактивные излучатели, которые соосаждаются с гидроксидом, то необходимо

сначала произвести выделение радия с последующим выделением из полученного препарата ^{228}Ac .

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.

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

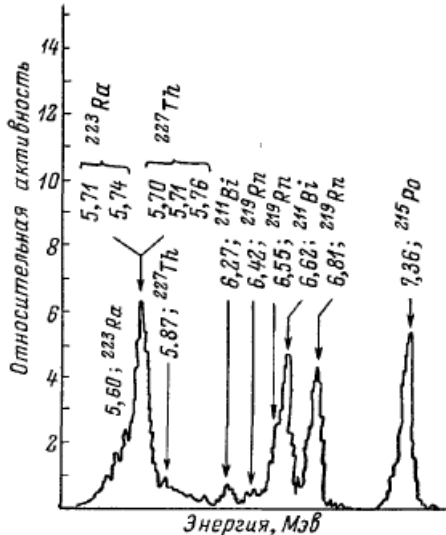


Рис. 41. α -Спектр ^{223}Ra и продуктов его распада.

α -Частицы имеют очень малую длину пробега и потеря энергии частицами в образце приводит к уширению энергетического пика α -частиц в сторону низких энергий. В связи с этим препараты, предназначенные для α -спектрометрии, должны быть нанесены на подложку в виде очень тонкого слоя. (Методика получения тонких радиевых источников для α -спектрометрии будет дана в следующей главе). Если α -частицы по величине энергии достаточно различаются,

то можно воспользоваться источником, содержащим небольшое количество твердого вещества, порядка десятых долей миллиграмма на 1 см^2 . Количество носителя должно быть сведено до минимума, и поэтому,

если содержание радия в образце сравнительно велико, необходимо брать на исследование только некоторую часть выделенного радия. Если нет условий для выделения радия из образца, содержащего большое количество нерадиоактивных твердых веществ, для получения хорошего спектра можно нанести исследуемое вещество на большую поверхность. Для этих целей могут быть использованы ионизационные цилиндрические камеры, в которых образец наносится на внутреннюю поверхность цилиндра камеры. Поскольку поверхность цилиндра такой камеры около 15000 см², то от образца весом свыше 1,5 г может быть получен спектр с энергетическим разрешением ~4%. Спектр образца, имеющего активность в

нескольких сотен распадов в минуту, может быть записан в течение 1 часа. Чтобы получить спектр образца, дающего несколько распадов в минуту, необходимо увеличить время записи спектра. Полученные α-спектры в целях идентификации радиевых изотопов могут быть сопоставлены со спектрами, представленными на Рис. 39-42.

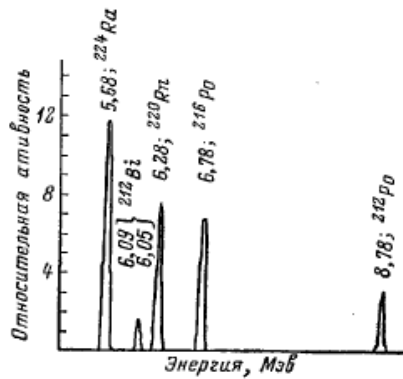


Рис. 42. α-Спектр ²²⁴Ra и продуктов его распада.

8.1.2 Физико-химические методы

Химические методы качественного определения радия в значительной мере уступают только что рассмотренным радиометрическим методам, однако по ряду причин заслуживают определенного внимания.

Радий является ближайшим аналогом бария, и для него характерны многие химические реакции бария. Рентгенографические исследования многих соединений радия показали их изоструктурность (изоморфность) аналогичным соединениям бария. Таким образом, из всех исследованных радиевых соединений (несколько десятков, включая комплексы с органическими кислотами) пока не найдено ни одного, значительно отличающегося по свойствам от аналогичного соединения бария. Поэтому для радия могут быть рекомендованы многие из качественных реакций, характерных для бария.

Существуют химические реакции, позволяющие отличить радий от бария.

Используя различие в растворимости хроматов радия и бария, Никитин открыл первую качественную реакцию на радий. К нагретому до кипения нейтральному раствору соли радия объемом 10 мл добавляют 0,3 мл 50%-й трихлоруксусной кислоты (CCl₃COOH) и 0,5 мл 10%-го раствора хромата калия. Горячий раствор становится мутным, и при охлаждении до 0° из него выпадает плотный кристаллический осадок. Из раствора бариевой соли при тех же самых условиях осадок не выпадает. Данная реакция протекает в области малых концентраций 0,02- 0,1% (в расчете на металл). В более разбавленных растворах осадок радия не выпадает, а при концентрации свыше 0,1% эту же реакцию даёт и барий. Другая реакция на радий применима только в случае, когда радий не находится в смеси с барием. К раствору, содержащему углекислый натрий и хромат калия с отношением концентраций (CO₃²⁻) : (CrO₃²⁻)=23,6, на холоду добавляют нейтральный раствор соли радия. Радий в виде хромата полностью переходит в осадок. В этих же условиях из раствора, содержащего барий, в осадок выпадает карбонат бария.

Известны две микрокристаллооптические реакции на радий. Первая из них основывается на различии кристаллических форм радия и бария, образующихся при взаимодействии с йодной кислотой. На предметное стекло наносят каплю раствора диаметром 2-4 мм, содержащего 0,3 части RaBr₂ на 1000 частей раствора. Рядом помещают каплю 10%-й йодной кислоты. С помощью платиновой проволоочки капли соединяют вместе. Образуются, как в случае радия, так и бария, кристаллы моноклинной сингонии, которые при наблюдении в микроскоп оказываются различными. В другой микрокристаллооптической реакции на радий используется взаимодействие радия с циануровой кислотой. К 20 мл дистиллированной воды добавляют 0,5 г циануровой кислоты, 10 мл раствора аммиака, все это перемешивают в течение 5-10 мин. и, если необходимо, слегка подогревают. После полного растворения добавляют 20 мл воды, перемешивают и оставляют охлаждаться. На предметном стекле смешивают 1 каплю реагента с каплей 0,1-4,0%-го раствора соли радия или добавляют 1 каплю реактива к сухому остатку выпаренного раствора соли либо к очень маленькой частичке (0,2-0,3 мг) Твёрдого препарата. Если кристаллы сразу не образуются, смесь помешивают тоненькой палочкой. Образовавшиеся кристаллы рассматривают под микроскопом при увеличении X 50-130.

Все соединения радия изоморфны аналогичным бариевым соединениям, но поскольку кристаллохимический радиус иона у радия больше, чем у бария, то и размеры элементарных ячеек у радиевых соединений больше, чем у бариевых. Следовательно, кристаллические соединения радия могут быть идентифицированы с помощью рентгенофазового анализа. Ввиду большой сложности аппаратуры методика получения рентгенограмм сильно радиоактивных β⁻, γ-излучающих препаратов на диффрактометрах,

регистрирующих рентгеновские отражения с помощью ионизационных или сцинтилляционных детекторов, не нашла широкого применения. Поэтому рентгенофазовый анализ радиевых соединений производится в порошковых камерах (камера Дебая) диаметром 57,3 мм с регистрацией отражений на рентгеновскую пленку.

В Табл. 26 представлены выбранные из рентгенограмм каждого соединения три наиболее сильных рентгеновских отражения. Интенсивности даются по десятибалльной шкале, оценка интенсивности – визуальная.

Табл. 26. Наиболее интенсивные рентгеновские отражения в рентгенограммах радиевых соединений.

Соединения	Межплоскостные расстояния, Å			Интенсивность		
	d_1	d_2	d_3	I_1	I_2	I_3
Ra (металл)	3,66	2,10	2,571	10	8	6
RaF ₂	3,70	2,263	1,925	10	9	8
RaCl ₂	3,85	2,96	2,097	10	10	9
RaBr ₂	3,10	4,00	2,167	10	6	6
RaJ ₂	3,01	3,33	3,59	10	9	8
Ra(NO ₃) ₂	2,501	1,899	1,853	10	7	7
RaSO ₄	2,164	3,18	3,79	10	8	7
RaS	4,19	3,30	2,34	10	10	10
RaSeO ₄	2,216	3,62	3,27	10	8	8
RaSe	3,44	2,288	1,523	10	9	7
RaCrO ₄	2,21	3,61	3,25	10	7	7
RaMoO ₄	3,41	1,723	1,929	10	8	7
RaWO ₄	3,42	2,143	1,733	10	8	8

Радиометрические методы качественного определения радия обладают наивысшей чувствительностью и высокой избирательностью. Однако этих методов бывает недостаточно для определения химической чистоты радиевых солей в отношении макрокомпонентов, в основном бария. Эмиссионный спектральный анализ может быть применен для определения небольших примесей бария или других элементов или, напротив, для определения малых количеств радия в каком-либо веществе, например, в ²²⁷Ac. Эмиссионный спектр радия, изученный многими исследователями, подобен спектрам остальных щелочноземельных элементов. Наиболее интенсивные линии искрового спектра радия приведены в Табл. 27. Чувствительность определения радия по этим линиям достигает 0,003 мкг в 0,05 мл раствора.

Табл. 27. Основные линии искрового эмиссионного спектра радия.

Длина волн, Å	Интенсивность	Предел чувствительности, мкг	Длины волн мешающих элементов, Å
2836,46	25	1	U 2836,52
3649,55	1000	1	Fe 3649,51; U 3649,73
3814,42	2000	0,003	Fe 3814,52
4340,64	1000	1	Bi 4340,59; Mo 4340,75
4533,11	300	1	Ti 4533,24
4682,28	800	0,3	U 4682,23; Co 4682,38
4825,91	800	0,1	—

В пламени газовой горелки соли радия испускают карминово-красное свечение. Основные линии испускания серии L приведены в Табл. 28.

Табл. 28. Диаграммные линии рентгеновского спектра испускания (серия L) радия.

Переход	Длина волны, Å	Переход	Длина волны, Å	Переход	Длина волны, Å
$L_I - M_{II}$	0,83897	$L_I - P_{II, III}$	0,64379	$L_{III} - M_{IV}$	1,01445
$L_I - M_{III}$	0,80107	$L_{II} - M_I$	0,90554	$L_{III} - M_V$	1,00265
$L_I - M_{IV}$	0,77385	$L_{II} - M_{IV}$	0,81206	$L_{III} - N_I$	0,86908
$L_I - M_V$	0,76698	$L_{II} - N_I$	0,71625	$L_{III} - N_{IV}$	0,83549
$L_I - N_{II}$	0,68058	$L_{II} - N_{IV}$	0,69319	$L_{III} - N_V$	0,83364
$L_I - N_{III}$	0,67398	$L_{II} - O_I$	0,6787	$L_{III} - N_{IV, VII}$	0,8169
$L_I - O_{II}$	0,64996	$L_{II} - O_{IV}$	0,67189	$L_{III} - O_I$	0,8145
$L_I - O_{III}$	0,64830	$L_{II} - M_I$	1,16477	$L_{III} - O_{IV, V}$	0,80460

Рентгеновский спектр радия имеет следующие края поглощения:

Длина волны, Å

L_I	0,64320
L_{II}	0,66934
L_{III}	0,80109

Из-за недостаточной изученности радия и его соединений пока известно сравнительно небольшое число малорастворимых соединений радия с неорганическими реагентами. Растворы радия бесцветны, а его соединения, за исключением хромата, белого цвета. Со временем вследствие радиационных эффектов соединения радия темнеют. Карбонат аммония осаждает из нейтральных или слабощелочных растворов солей радия осадок, который на порядок лучше карбоната бария растворим в концентрированном растворе карбоната аммония. Серная кислота (разбавленная) при добавлении к раствору радиевой соли образует труднорастворимый осадок сульфата радия, являющегося самым малорастворимым из известных соединений радия. Сульфат радия растворим в концентрированной серной кислоте. Иодат калия осаждает из водного раствора иодат радия, растворимость которого примерно 0,4 г/л и в избытке осадителя становится еще меньше. Хромат калия выделяет из раствора радиевой соли желтоватый осадок хромата радия, растворимый в сильных кислотах и не растворимый в горячем разбавленном растворе карбоната натрия. Азотная кислота выделяет из радиевого раствора, содержащего 80% азотной кислоты, кристаллический осадок нитрата радия. При добавлении насыщенного раствора фторбериллат калия к горячему раствору соли радия в 0,2 N соляной кислоте образуется осадок фторбериллата радия. Кремнефтористоводородная кислота при взаимодействии с раствором радия образует труднорастворимое соединение, выпадающее в осадок. Растворимость этой соли ниже, чем у аналогичной соли бария.

8.2 Количественное определение радия

Определение радия в природных образцах связано с большими трудностями, обусловленными главным образом малым содержанием радия в исследуемых пробах. Для определения макроколичеств радия можно применять весовые, спектральные и другие методы. Однако с макроколичествами радия (0,5-1,0 г) не так часто приходится встречаться, а для анализа природных образцов эти методы вследствие их малой чувствительности оказываются непригодными и значительно уступающими радиометрическим методам количественного определения радия и его изотопов.

Во всех методах измерения радия возникает проблема перевода радийсодержащего минерала в раствор. Для этого существуют следующие приемы „вскрытия“ минерала. Навеска минерала, по-возможности содержащая радий в количестве порядка 10^{-8} - 10^{-10} г, сплавляется в железном тигле со смесью NaOH и Na_2CO_3 в соотношении 5:2. Количество плавня зависит от природы взятой руды и составляет от 7- до 25-кратного от навески минерала. После сплавления до прозрачного состояния (при этом силикаты разрушаются и переходят в Na_2SiO_8) и остывания, содержимое тигля выщелачивается горячей водой и кипятится. Радий вместе с носителем барием оказывается в осадке в виде нерастворимого карбоната RaCO_3 . Затем всю полученную взвесь фильтруют, осадок промывают на фильтре горячим 1% раствором соды до исчезновения реакции на ион SO_4 . Затем осадок растворяют в 5% горячей HCl. Барий и радий растворяются в виде BaCl_2 и RaCl_2 и, наконец, радий и барий осаждают серной кислотой. Эта операция довершает очистку бария и радия от сопутствующих элементов. Чтобы получить их теперь в растворимом состоянии, снова сплавляют в тигле BaSO_4 и RaSO_4 с избытком соды. При этом BaSO_4 переходит в BaCO_3 . Затем барий с радием вновь превращаются в хлориды в малом объеме 5% соляной кислоты. Чтобы избежать потерь радия вследствие адсорбции на стекле, фильтрах и осадках и вследствие неполноты осаждения, необходимо соблюдать два условия: во-первых, среда должна быть кислой ($\text{pH} \leq 2$), во-вторых, необходимо, чтобы присутствовал в достаточном количестве носитель барий; если его количество в исследуемом минерале мало, то приходится его добавлять. Можно всегда заранее оценить необходимое количество носителя, исходя из известной растворимости BaSO_4 . Количество раствора (солянокислого), из которого производится осаждение BaSO_4 и RaSO_4 , обычно порядка 100-150 мл. Растворимость BaSO_4 , 2,4 мг/л. Следовательно, если количество носителя порядка 20 мг, то в растворе после осаждения BaSO_4 останется около 1% от всего количества бария и относительно меньшее (из-за благоприятного коэффициента кристаллизации) количество радия. В некоторых случаях (когда минерал содержит в заметном количестве титан, ниобий, тантал) оказывается удобнее „вскрыть“ минерал путем сплавления в фарфоровом тигле; 10-кратным количеством KHSO_4 . Удаление тантала и ниобия производится путем выщелачивания растертого в порошок сплава горячим оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, образующим с танталом и ниобием растворимые комплексы.

Для количественного определения радия в присутствии бария не существует удобных химических методов. Правда, была найдена реакция, в которой радий ведет себя отлично от бария, - это реакция радия с ионом CrO_4^{2-} , ведущая к выпадению нерастворимого осадка RaCrO_4 . Соответствующая соль бария оказывается растворима, если к раствору прибавлен комплексообразователь - 1,5% раствор трихлоруксусной кислоты CCl_3COOH . Однако эта реакция применима только в узком интервале концентраций радия и бария от 0,02 до 0,1%. При меньших концентрациях осадок не выпадает, а при больших происходит выпадение и бария.

8.2.1 Радиометрические методы

Определение радия проводится путем измерения радиоактивности выделенных изотопов радия, продуктов распада радия (эманация или активный осадок), измерения γ -активности равновесных препаратов

радия или методами α - и γ -спектрометрии. Во всех методах измерений необходимым условием точного определения является максимальная стандартизация условий измерения образца и эталона, использование одинаковой подложки, минимальное присутствие посторонних неактивных веществ, тщательное и равномерное нанесение препарата на подложку. Все радиометрические методики определения абсолютных количеств ^{226}Ra обрабатываются по выпускаемым эталонам ^{226}Ra .

Препараты изотопов радия ^{228}Ra , ^{224}Ra и ^{223}Ra могут быть изготовлены в любой радиохимической лаборатории. ^{224}Ra может быть выделен из старых препаратов тория или еще лучше из радиотория (^{228}Th), предварительно выделенного из ^{228}Ra (MsTh_1). Подготовленный эталон ^{224}Ra промеряется на α -счетчике. ^{223}Ra может быть выделен из препаратов ^{227}Ac по известной методике; его α -активность может быть определена на счетчике с геометрией 4 π .

Радий-228 выделяется из ториевых препаратов совместно с ^{224}Ra . Вследствие того что ^{224}Ra распадается сравнительно быстро ($T=3,64$) дня, в препарате остается практически чистый ^{228}Ra , раствор которого (несколько взвешенных капель) наносят на подложку из тонкой органической пленки и измеряют в расчетчике с геометрией 4 π . Ввиду того что β -излучение ^{228}Ra очень мягкое, то регистрируется распад дочернего продукта распада – ^{228}Ac . β -Частицы ^{228}Ra с максимальной энергией $E=55$ кэВ сильно поглощаются уже слоем полученного эталона, и для полной уверенности в их поглощении можно применить алюминиевую фольгу плотностью 5 мг/см^2 , обеспечивающую это поглощение. Долю излучения ^{228}Ac , отфильтрованного этой фольгой, вычисляют по кривой поглощения для чистого ^{228}Ac . Через некоторое время в препарате ^{228}Ra произойдет накопление ^{228}Th , являющегося α -излучателем, и тогда можно будет определить его α -активность, обусловленную как распадом тория, так и распадом его дочерних продуктов. Такой метод измерения активности эталона может быть более предпочтительным по сравнению с β -измерениями, поскольку при α -счете легче достигается большая точность.

Некоторые методики определения радия-223 и 224 могут быть отработаны по эталонным растворам ^{227}Ac и ^{228}Th , находящихся там в равновесии со своими продуктами распада. В ряде случаев методики определения радия-224 и 223, основывающиеся на α -измерениях выделенных изотопов радия, с известными предосторожностями могут быть отработаны на ^{226}Ra .

Чувствительность радиохимических методик определения количества радиоактивного изотопа лимитируется активностью в холостом опыте (естественной радиоактивностью применяемых химических реактивов), эффективностью регистрации излучений применяемым детектором, а в случае анализа низкоактивных образцов - и фоном детектора. При измерении активности препарата регистрируется только часть абсолютной активности A (количество распадов в образце в единицу времени). Истинная скорость счёта I (скорость счёта, учитывающая «мёртвое» время прибора, за вычетом фона) связана с абсолютной активностью A соотношением

$$I = \varphi A, \quad (22)$$

где φ - коэффициент счёта, учитывающий поправки на взаимное расположение препарата и счётчика, поглощение и самопоглощение излучения, обратное рассеяние излучения, эффективность счётчика для данного вида излучения.

Измерения и расчёт перечисленных поправок связаны с рядом трудностей и приводят к ошибке в измерении абсолютной активности с помощью торцовых счётчиков не ниже 10-15%. Лучшие и более надежные результаты даёт метод сравнения анализируемого препарата с эталоном. Этот метод проще и заключается в экспериментальном определении коэффициента счёта φ установки по эталону. Тогда активность препарата A в единицах кюри ($3,70 \cdot 10^{10}$ расп/сек) рассчитывают по формуле

$$A = \frac{I}{\varphi \cdot 3,7 \cdot 10^{10}} \quad \text{кюри}, \quad (23)$$

а весовые содержания радиоактивного изотопа в пробе находят из

$$P = \frac{NA_{эл}}{6,023 \cdot 10^{23}} \quad \%, \quad (24)$$

где A - атомный вес; $N=A/\lambda$ - число ядер; λ - постоянная радиоактивного распада изотопа.

Непосредственные измерения абсолютной активности проводят в газовых проточных счётчиках с геометрией 4 π или, используя двойные кристаллы, на сцинтилляционных либо полупроводниковых счётчиках. Однако эти измерения требуют изготовления препаратов бесконечно малой толщины на очень тонких подложках.

Точность радиохимической методики зависит от применяемой измерительной аппаратуры, активности образца и главным образом качества и воспроизводимости метода выделения. Кроме ошибок

обычных анализов, радиохимическим методам присущи ошибки статистического характера, обусловленные вероятностной природой процессов радиоактивного распада. Следовательно, ошибка в значительной мере зависит от числа зарегистрированных импульсов.

Относительная ошибка в определении скорости счёта образца вычисляется по известной формуле

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{I - I_{\phi}} \cdot 100\%, \quad (25)$$

где σ - средняя квадратичная ошибка в определении скорости «счёта образца; I - скорость счёта образца с фоном и I_{ϕ} - скорость счёта фона. Чтобы найти оптимальное число импульсов от образца с фоном I и от фона I_{ϕ} для получения заданной относительной ошибки, необходимо по формулам (26)

$$t = \left(\frac{100}{\varepsilon}\right)^2 \cdot \frac{I + \sqrt{I + I_{\phi}}}{(I - I_{\phi})^2}; \quad (26a)$$

$$t_{\phi} = \left(\frac{100}{\varepsilon}\right)^2 \cdot \frac{I + \sqrt{I \cdot I_{\phi}}}{(I - I_{\phi})^2}; \quad (26б)$$

вычислить t - время измерения образца, и t_{ϕ} - время измерения фона, и умножить их на I и I_{ϕ} соответственно. Величины оптимального времени измерения или оптимального числа импульсов для получения необходимой относительной ошибки измерения могут быть найдены из таблиц и номограмм.

Точное определение активности чистого препарата ^{226}Ra может быть выполнено путём измерения γ -активности радия, находящегося в равновесии с продуктами его распада, и сравнения её с активностью радиевого эталона. Прежде чем провести такое измерение, выделенный изотоп ^{226}Ra следует во избежание утечки радона запаять в стеклянную ампулу и в запаянном виде хранить в течение месяца до наступления равновесия между радием и γ -активными продуктами его распада. Для уменьшения ошибки необходимо измерения производить в одинаковых условиях. Желательно, чтобы измеряемый объект и эталон были одинаковых размеров. Толщина стенок ампул эталона и образца также должна быть одинаковой. Если указанные требования выдерживаются, то даже при сравнении препаратов, сильно различающихся по активности, в благоприятном случае можно ожидать точности в 0,5%.

Такие измерения проводят обычно с помощью ионизационных камер, свинцовые стенки которых толщиной 5 мм отфильтровывают β -излучение и слабое γ -излучение. Высокая точность измерения радиевых препаратов по γ -излучению обеспечивается применением ионизационной камеры с динамическим электрометром. При использовании для измерений сцинтилляционных детекторов усилительное устройство измерительной установки может быть настроено на усиление импульсов от γ -квантов с энергией свыше 0,6 МэВ, и тогда отпадает необходимость применения свинцовых γ -поглощающих фильтров. В качестве прибора для измерения содержания радия могут быть использованы радиационные весы. Чувствительность весов такова, что позволяет проводить измерения с небольшими количествами радиевых препаратов (до 5 мг). Сравнительные оценки дают значение стандартного отклонения примерно 0,1% или меньше.

Методы современной γ -спектрометрии позволяют определить состав смеси естественных изотопов радия, а также смеси радиевых изотопов с другими γ -излучателями. Для этого требуется, чтобы определяемый изотоп имел по крайней мере одну линию, которая почти не перекрывается с γ -линиями других изотопов. Чувствительность и точность определения того или иного изотопа во многом зависит от положения его γ -спектра в общем получаемом спектре. Использование в качестве детектора наиболее чувствительного сцинтилляционного кристалла NaI(Tl) позволяет определять около $2 \cdot 10^{-8}$ г радия.

При измерении радия по α -активности раствор соли выпаривают в чашке Петри так, чтобы образовался однородный тонкий слой. В благоприятном случае этот слой оказывается непроницаемым для эманации, тогда его α -активность нарастает со временем по закону, который легко может быть написан, если учесть точную схему распада до RaD:

$$I = I_{\infty} [0,25 + 0,75(1 - e^{-\lambda t})] \quad (27)$$

где I - измеряемая α -активность, I_{∞} - предельная активность по истечении достаточного времени (большого в сравнении с периодом полураспада радона), λ - константа распада радона.

Метод, основанный на измерении α -активности выделенных изотопов радия, является одним из наиболее чувствительных методов определения ^{226}Ra , ^{224}Ra и ^{223}Ra . В отличие от метода γ -измерений здесь, однако, требуется проводить полное растворение образца, отделение радия от других α -излучателей и нанесение известной доли полученного раствора на подложку. Радийсодержащие образцы могут быть подразделены на два вида: 1) руды и минералы (урановые и ториевые) и 2) биологические материалы.

Каждый из указанных образцов для полного извлечения радия должен подвергаться специальной обработке. Методика полного растворения образцов урановых руд является, по-видимому, самой трудоемкой и длительной. Предложенная М. Кюри методика растворения урановых руд не претерпела существенных изменений и, вероятно, может быть рекомендована в прежнем виде. Для вскрытия образцов урановой руды применяют сплавление с содой, с перекисью натрия, либо растворение и сплавление; образцы с высоким содержанием силикатов растворяют обработкой смесью либо плавиковой и хлорной, либо плавиковой и ортофосфорной кислот. Металлический торий растворяют в концентрированной соляной или азотной кислоте, но с добавлением небольшого количества HF или $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, препятствующих образованию чёрного осадка (при растворении в HCl) или пассивации металла (при растворении в HNO_3). Диоксид тория растворяют при длительном нагревании в концентрированной HNO_3 , содержащей 0,1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Биологические образцы могут быть переведены в раствор обработкой с концентрированными кислотами (HCl и HNO_3) или прокаливанием в муфеле с последующим растворением остатка в кислоте.

Для получения на подложке тонкого слоя, необходимого для прецизионного определения радия, последний следует выделять без носителя. Если это по каким-либо причинам осуществить не удастся, то можно воспользоваться другим, менее точным методом измерения радия в толстом слое. Тогда твердые одинакового размера (60-100 меш) частицы полученного осадка (носитель + радий) размещают в нерастворяющей их жидкости и в виде суспензии ровным слоем наносят на подложку. Известен ряд методов приготовления твёрдых образцов для измерения радиоактивности. Один из простейших методов заключается в нанесении капли раствора непосредственно на подложку с последующим упариванием его под инфракрасной лампой. Образующийся при этом слой вещества, как правило, расплывается по подложке в виде колец. Добавление поверхностно-активных веществ, например тетраэтиленгликоля, позволяет при упаривании раствора на подложке получать ровный слой радиоактивного вещества. Если к раствору бария-радия добавить каплю разбавленной серной кислоты, то после высушивания осадка может получиться также хороший слой. С этой целью иногда используют специальное устройство с отделяемым дном, которое одновременно является подложкой. С помощью ячеек такого типа, помещенных в пробирки лабораторных центрифуг, можно получать компактные однородные осадки. В тех случаях, когда объемы осадков, растворов или суспензий значительны, можно рекомендовать фильтрование через тигель Гуча, на дне которого находится кружок фильтровальной бумаги. На этой бумаге можно получить почти однородный и количественно перенесённый осадок.

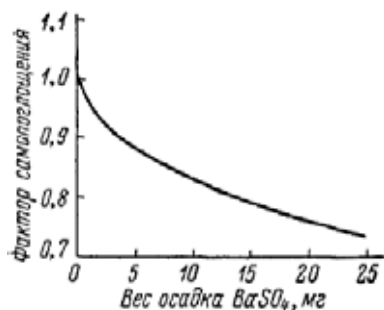


Рис. 43. Самопоглощение α -частиц в зависимости от веса сульфата бария, нанесённого на поверхность - 40 см^2 .

Полученные любым из описанных способов образцы необходимо перед измерением тщательно высушивать во избежание дополнительного, не поддающегося учету самопоглощения α -частиц. Чтобы уменьшить самопоглощение в получающихся на подложке осадках, следует в растворы радия вводить как можно меньше носителя. Самопоглощение в осадке можно учесть, построив калибровочную кривую изменения удельной активности раствора в зависимости от количества нанесенного раствора или приготовлением эталонного раствора радия постоянной удельной активности, но с разным количеством носителя. Пример кривой самопоглощения α -частиц осадком сульфата бария приведена на **Рис. 22**. Наряду с недостатками препаратов с толстыми слоями присуще в случае определения радия одно положительное качество - образующиеся на подложке осадки хорошо удерживают радон. Для приготовления радиевых источников, обеспечивающих минимальную потерю радона, может быть рекомендован метод адсорбции радия из слабокислых растворов сульфатом бария, диспергированным в желатине, который тонким слоем нанесен на стекло. При 2-4-часовом контакте этой пластины с раствором радия может быть достигнуто почти 100%-е выделение радия.

Для количественного определения радия могут быть применены некоторые α -счётчики, предназначенные для измерения твердых препаратов, например сцинтилляционный детектор в виде майларовой пленки с нанесенным на неё слоем сернистого цинка. Чувствительным слоем данный детектор накладывают на подготовленный к измерению α -препарат, а возникающие сцинтилляции регистрируют через светопроводящую пленку фотоумножителем. Сообщается, что эффективность этого детектора может быть доведена до 100% при очень низком фоне.

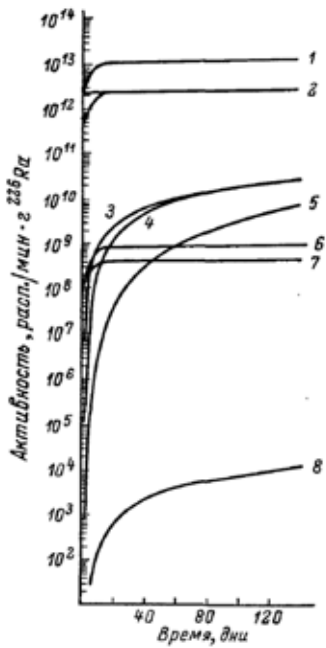
Изотопы радия-226, 224 и 223 имеют сравнительно большие радиоактивные цепочки распада, в результате чего после выделения этих изотопов в полученных препаратах происходит увеличение активности, которое должно обязательно учитываться. Изменение α -активности указанных изотопов радия в

зависимости от времени может быть рассчитано с помощью известных уравнений радиоактивного распада. Относительное изменение α -активности в препарате ^{226}Ra описывается уравнением, учитывающем все члены радиоактивной цепочки:

$$\frac{A}{A_0} = 5,0141e^{-\lambda_1 t} - 3,0096e^{-\lambda_2 t} + 0,0006e^{-\lambda_3 t} + 0,0208e^{-\lambda_4 t} - 0,0118e^{-\lambda_5 t} - 1,0327e^{-\lambda_6 t} - 0,0001e^{-\lambda_7 t} + 0,0187e^{-\lambda_8 t} \quad (28)$$

где A - общая активность в момент времени t после отделения радия от продуктов его распада; A_0 - активность ^{226}Ra в момент выделения его, когда $t=0$; $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_8$ - постоянные распада $^{226}\text{Ra}, ^{222}\text{Rn}, ^{218}\text{Po}, ^{214}\text{Pb}, ^{214}\text{Bi}, ^{210}\text{Pb}, ^{210}\text{Bi}$ и ^{210}Po соответственно.

Рис. 44. Изменение активности ^{226}Ra в первые месяцы после выделения.



Рассчитанное изменение α - и β -активности ^{226}Ra представлено на **Рис. 44** и **45**. В течение первого месяца нарастание α -активности определяется накоплением ^{222}Rn , так как короткоживущие продукты распада радона сравнительно быстро приходят в равновесие с ним. Из **Рис. 44** следует, что 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 ее можно не учитывать. ^{210}Po приходит в равновесие с радием более чем через 50 лет (**Рис. 45**). Таким образом, в течение первого месяца к испускаемой ^{226}Ra α -частице добавляются еще три, испускаемых $^{222}\text{Rn}, ^{218}\text{Po}$ и ^{214}Po . Вследствие этого для первого месяца после выделения ^{226}Ra уравнение (28) может быть заменено следующим, более простым:

$$\frac{A}{A_0} = 1 + 3(1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (29)$$

Через 30 дней после выделения ^{226}Ra экспоненциальный член $\exp(-\lambda_2 t)$ становится близким к нулю и общая α -активность к этому моменту в 4 раза превышает начальную.

Изменение α -активности в чистом препарате ^{224}Ra описывается следующим уравнением:

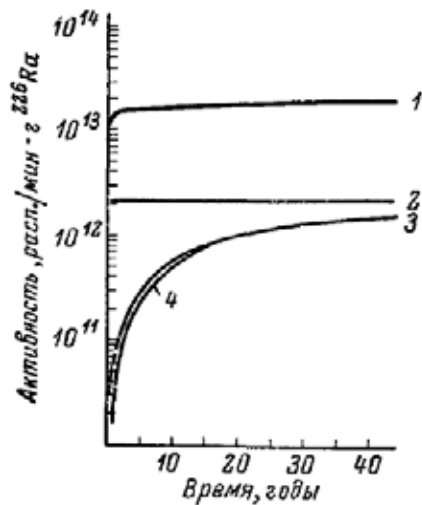
$$\frac{A}{A_0} = 4,1519e^{-\lambda_1 t} - 2,0033e^{-\lambda_2 t} + 0,0029e^{-\lambda_3 t} - 1,2595e^{-\lambda_4 t} + 0,1080e^{-\lambda_5 t}, \quad (30)$$

где A и A_0 - обозначения, аналогичные A и A_0 в уравнении (28); $\lambda_1; \lambda_2, \dots, \lambda_6$ - постоянные распада $^{224}\text{Ra}, ^{220}\text{Rn}, ^{216}\text{Po}, ^{212}\text{Pb}$ и ^{212}Bi соответственно.

В этом случае α -активность возрастает уже значительно быстрее, так как продукты распада радия являются сравнительно короткоживущими, а период полураспада ^{224}Ra - родоначальника цепочки - равен 3,64 дня. 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 . Несмотря на то что после одного акта распада ^{224}Ra в цепочке происходит испускание еще трёх α -частиц, максимальная активность препарата (через 15 час.) вследствие распада ^{224}Ra только в 3,2 раза больше начальной.

Рис. 45. Изменение активности ^{226}Ra в течение многих лет после выделения.

1 - общая активность; 2 - $^{226}\text{Ra}, ^{222}\text{Rn}, ^{218}\text{Po}, ^{214}\text{Po}, ^{218}\text{Bi}, ^{214}\text{Pb}$; 3 - $^{210}\text{Pb}, ^{210}\text{Bi}$; 4 - ^{210}Po .



Относительное изменение α -активности ^{223}Ra может быть представлено

следующим уравнением:

$$\frac{A}{A_0} = 4,0021e^{-\lambda_1 t} - 2,0002e^{-\lambda_2 t} + 0,0003e^{-\lambda_3 t} + 1,0679e^{-\lambda_4 t} + 0,0655e^{-\lambda_5 t} \quad (31)$$

где A и A_0 - прежние обозначения; $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_5$ - постоянные распада $^{223}\text{Ra}, ^{219}\text{Rn}, ^{215}\text{Po}, ^{211}\text{Pb}$ и ^{211}Bi соответственно.

В этом случае равновесие достигается еще 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 (в момент $t=0$) и после этого уменьшается с $T=11,435$ дня. Кривые, характеризующие изменения α -активности в первые несколько дней после отделения радия-226, 224 и 223 от своих дочерних продуктов распада, рассматривались ранее и приведены на **Рис. 16**.

Определение количества радия может быть выполнено путем измерения активности образца в различные моменты времени t после отделения радия от продуктов распада с последующим вычислением по формуле

$$Q = \frac{I(t)}{(A/A_0)_i \varphi y} \quad (32)$$

где Q - начальное количество радия, расп/мин; $I(t)$ - число зарегистрированных импульсов в момент времени t , $(A/A_0)_i$ - относительная активность в момент t , рассчитываемая по уравнениям (22)-(25); φ - эффективность счета, включающая поправки на самопоглощение, геометрию и т. п.; y - химический выход радия в процессе химического извлечения из исследуемого образца.

Если в образце, кроме радия, нет других α -излучателей, не считая продуктов распада, то рассчитанные на основе каждого измерения I_i величины Q должны сходиться в пределах ошибки измерения. Эффективность счета радия определяется путем измерения радиевого эталона или препарата известной активности в одинаковых условиях. Для определения ^{226}Ra образец желательно измерять в следующие моменты времени: через 4 часа, 1 день, 3 дня и 30 дней после отделения радона. Для ^{224}Ra эти измерения лучше всего проводить через 10 час, 1 день, 2 дня и 6 дней после выделения. Поскольку в препарате ^{223}Ra через несколько часов после выделения (4 часа) активность не возрастает, а уменьшается с $T=11,435$ дня, то время для его измерения не является критичным. Однако образец следует измерять в такие моменты времени, чтобы можно было по этим замерам получить значение периода полураспада.

Химический выход радия для каждой методики устанавливается экспериментально путем введения известного количества радия с последующим определением выделенной доли его от первоначального количества. Чтобы учесть специфику образца, которая может повлиять на величину химического выхода в стандартной методике, берут часть исследуемого образца, вводят определенное количество радия, заведомо превышающее исходное, и определяют химический выход, который уже затем будет использоваться для вычисления количества радия в анализируемом объекте. В том случае, если в качестве носителя используется барий, то определяют химический выход носителя одним из методов количественного определения бария (весовое определение в виде сульфата бария или определение на пламенном фотометре).

Применяя уравнения (22)-(25) для вычисления количества радия, необходимо знать момент отделения радия от дочерних продуктов ($t=0$). Для ^{226}Ra это соответствует времени окончания отделения радона. Если активный осадок радона также удаляется в это время, кривая накопления будет соответствовать расчетной кривой в любой момент времени (за исключением незначительной потери радона в момент изготовления источника, для чего должна быть введена поправка). Однако нет большой необходимости в отделении радия от активного осадка радона, если измерение подготовленного источника проводить в течение нескольких часов после удаления радона, так как его активный осадок распадается в течение 5 час. В этом случае подготовленный к измерению образец ^{226}Ra сначала будет показывать уменьшение активности, и только тогда, когда скорость распада активного осадка сравняется со скоростью накопления радона, начнется увеличение активности образца.

Аналогичная картина может иметь место, когда ^{226}Ra , отделенный от дочерних продуктов распада сосаждением с носителем, наносят на подложку, выпаривают и отжигают в пламени. Это обусловлено тем, что после выделения радия с носителем в препарате начинается накопление радона, которое прерывается в момент прокаливании мишени, и весь накопившийся радон удаляется, а оставшийся активный осадок радона распадается, тем самым уменьшая активность измеряемого образца. Если необходимо получение точного результата, то следует сократить время между выделением радия и прокаливанием подложки с препаратом.

Для того, чтобы в препаратах радия-224 и 223 получить накопление, соответствующее теоретическому, одного отделения радона в отличие от радия-226 недостаточно, поскольку В-продукты распада (ThB и AcB) этих изотопов радия имеют по сравнению с радоном-220 и 219 большие периоды полураспада, т. е. если ограничиться только отделением радона, то накопление свежих продуктов распада будет соответствовать скорости распада неотделенных продуктов. Поэтому необходимо производить выделение радиохимически чистых изотопов радия-224 и 223.

Ввиду того что количество радия рассчитывается путём сравнения скорости увеличения общей активности (радий и продукты его распада) с теоретической кривой накопления, необходимо знать потерю образцом радона за счёт диффузии и ядер отдачи и ввести на это соответствующую поправку. Эта потеря может быть значительной в случае измерения радия, выделенного без носителя, в тонком слое.

Потерю радона образцом можно количественно определить путём сравнения экспериментальной и расчётной кривых накопления для какого-либо изотопа радия. Для этого измеряют ^{226}Ra в различные моменты времени и сравнивают увеличение активности образца в эти промежутки времени с расчётным увеличением. Чтобы найти долю оставшегося в источнике радона, экспериментальный прирост активности (в %) делят на расчётный. Затем, зная долю сохранившегося в образце радона, вводят поправочный коэффициент для правильного определения радия.

Для образца, приготовленного выпариванием нанесённого на платиновую подложку хлорнокислого раствора радия, не содержащего носителя (тонкий слой), уменьшение количества радона в образце за счёт диффузии не превышает 5% и имеет хорошую воспроизводимость по этому параметру для параллельных образцов, в то время как потеря радона за счёт ядер отдачи варьирует в пределах 12-15%. Незначительная потеря радона радиевым источником за счёт диффузии согласуется с фактом малой эманационной способности для большинства неорганических соединений радия. Высокие потери радона за счёт ядер отдачи свидетельствуют о весьма тонком слое, а значительные вариации от образца к образцу указывают на отсутствие одинаковых слоёв в изготавливаемых источниках.

Показано, что на подложке из стекла радона остается 24%, в неотожжённом образце на платиновой подложке 47% и на платиновой подложке, нагретой до красного каления, 71%. Если учесть результат работы, где было показано, что потеря радона-219 препаратом радия-223 с очень небольшим количеством носителя составляет 2%, то, очевидно, можно сделать заключение о высокой специфичности (в отношении потерь радона) каждого типа изготавливаемого для измерения образца. Анализы смесей α -излучающих изотопов радия, не содержащих носителя, могут быть в значительной мере искажены за счёт потерь радона.

Уменьшение активности препарата вследствие диффузии радона в значительной степени зависит от периода полураспада изотопа радона: чем больше период полураспада радона, тем больше его успеет выйти за пределы источника. Потеря твердым слоем радона в виде ядер отдачи зависит от энергии α -частиц и атомного веса ядра отдачи. Поскольку разница в атомных весах среди изотопов радона незначительна, потери радона вследствие акта радиоактивного распада и отдачи для изотопов радия не могут сильно различаться. Уменьшение активности за счёт ядер отдачи активного осадка радона не наблюдается, если подложка находится под отрицательным напряжением, так как образующиеся «горячие» атомы имеют высокий положительный заряд. В противном случае такое уменьшение может иметь место, и его следует включать в общую поправку на потерю радона.

Проблема потери радона, возникающая при α -измерении тонкослойных препаратов радия, не имеет особого значения при измерении подготовленного препарата на α -спектрометре (измеряется энергетический пик α -частиц изотопа радия). Для анализа ^{226}Ra в смеси с другими α -излучателями или очень малых количеств его, кроме α -спектрометрии с полупроводниковым детектором, может быть рекомендован эманационный метод, отличающийся большей точностью и избирательностью по сравнению с методом α -счёта радиевых препаратов. Однако в случае изотопов радия-224 и 223 эманационный метод уступает по простоте методу α -счёта из-за слишком коротких периодов полураспада радоновых изотопов торона ($T=55,3$ сек) и актинона ($T=3,92$ сек). Для проведения точного анализа старых препаратов ^{226}Ra (неизвестного срока изготовления) перед началом измерения радий должен быть отделен от полония-210, который накапливается в препаратах ^{226}Ra (период полураспада близок к периоду полураспада материнского вещества - ^{210}Pb).

Для определения радия применяются методы измерения активности его дочерних продуктов распада, по результатам которых легко рассчитывается количество радия. Из них наибольшее распространение получил эманационный метод, основой которого является отделение продукта распада радия - радона, являющегося газообразным веществом с низкой растворимостью в воде. Эти свойства радона позволяют производить его количественное выделение из исследуемого образца и делают эманационный метод методом высокой избирательности для α -излучающих изотопов радия. Данный метод пригоден в основном для определения ^{226}Ra . Это объясняется тем, что ^{220}Rn обладает сравнительно большим периодом полураспада, позволяющим производить его отделение без существенного распада. Эманационный метод определения радия применим к образцам с малым содержанием радия, а также к образцам, содержащим другие α -активные вещества, мешающие непосредственному определению радия и его продуктов распада.

Сущность эманационного метода заключается в полном извлечении из раствора радона, накопленного за определенное время (15-48 час), и измерении активности выделенного радона. Для этого анализируемый

образец полностью растворяют в азотной или соляной кислоте и полученный 2N раствор переводят в колбу для удаления радона, где раствор кипятят и продувают инертным газом-носителем. Затем колбу герметизируют на время, необходимое для накопления радона. Для количественного выделения радона барботёр, в котором содержится раствор радиевого образца, подключают к эманационной установке, заканчивающейся измерительным устройством. Систему с помощью вакуумного насоса разрезают и раствор в течение 20-30 мин. кипятят с одновременным барботированием. При удалении радона из барботёра продуванием 4-литровой порцией азота удается извлечь 99,1% радона. Для полноты извлечения радона необходимо следить за тем, чтобы раствор не содержал ионов SO_4^{2-} , образующих с радием труднорастворимый сульфат, препятствующий выходу радона из раствора. Не рекомендуется также иметь в барботёре раствор с концентрацией по кислоте более 5N.

Чувствительность эманационного метода определения радия зависит от способа регистрации радиоактивного излучения радона и его продуктов распада. При измерении активности с помощью ионизационных электрометров минимально определяемым количеством радия является 10^{-11} г. При регистрации α -излучения радона и его продуктов распада с помощью ионизационной импульсной камеры чувствительность определения в ней достигает 10^{-12} г. Ещё большей чувствительности можно достичь при использовании α -сцинтилляционных камер. В последнее время методу с использованием таких камер отдается значительное предпочтение, ввиду того что он оказывается наиболее удобным и наиболее точным.

Прибор для измерения активности эманации α -сцинтилляционным методом представляет сочетание специальной эманационной камеры с фотоумножителем. Эманационные сцинтилляционные камеры имеют форму цилиндра или полусферы, внутренняя поверхность которых покрыта слоем сернистого цинка с соответствующим активатором; толщина сцинтилляционного слоя 50-100 мг/см². Чувствительность таких детекторов к α -излучению эманации и продуктов их распада определяется в основном формой и размерами камеры и характером распределения в ней α -излучателей. Для получения высокой эффективности счета камера должна быть достаточно мала (примерно 0,1 л по объёму), с тем чтобы испускаемые в газовой фазе α -частицы, достигая сцинтилляционного слоя, имели ещё запас энергии, необходимый для получения заметной вспышки. При вакуумном способе переведения пробы минимальный объём камеры зависит от доли радона, переходящего из раствора в камеру. Например, в камеру объёмом 350 мл из барботера объёмом 40 мл радон можно перевести с потерей, не превышающей 2%. Ограничение объёма является основным недостатком этих камер. Радон следует переводить в камеру вместе с небольшим объёмом газа-носителя. При очень малом содержании радона в образце его приходится извлекать большим объёмом газа-носителя. В этом случае радон сначала должен быть сконцентрирован либо на каком-нибудь сорбенте, либо охлаждением до температуры ниже точки плавления. Сцинтилляционные камеры могут быть вакуумированы и затем наполнены непосредственно выдыхаемым воздухом (при определении содержания радия в организме человека) или воздухом без предварительной очистки. Последнее, конечно, возможно в том случае, если содержание радона в указанных пробах достаточно велико.

Для данного объёма камеры эффективность счета возрастает с уменьшением атомного номера газа и давления, так как с уменьшением этих параметров возрастает пробег α -частиц. При давлении в интервале 0,5-1,0 атм эффективность счета не зависит от давления. Применение гелия, например, повышает эффективность счета на 10% по сравнению с воздухом. Азот и воздух являются взаимозаменяемыми. В этом методе измерения в отличие от измерений на эманационных установках с ионизационными камерами или пропорциональными счетчиками нет необходимости удалять присутствующее в воздухе (даже в выдыхаемом) пары воды.

Предел чувствительности измерения радона в сцинтилляционных камерах определяется коэффициентом использования α -излучения. Опыты показывают, что все продукты распада радона оседают на стенках камеры и коэффициент использования α -излучения радона для камер различного объёма (вакуумный способ переведения радона в камеру) с увеличением объёма уменьшается от 50 до 20%. Чувствительность сцинтилляционных камер такова, что 1 имп/мин соответствует $3 \cdot 10^{-13}$ кюри радона. Небольшое увеличение чувствительности сцинтилляционных камер может быть достигнуто при создании в объёме камеры электростатического поля и в результате некоторого изменения геометрии чувствительной поверхности детектора.

Такая усовершенствованная камера имеет вид усеченного конуса, один торец которого закрыт стеклом, другой изолирован от камеры и находится под отрицательным потенциалом. Положительный потенциал прикладывается к боковой стенке камеры. Слой люминофора нанесён с толщиной не более 30 мг/см². В результате создания электростатического поля на торцевой поверхности камеры собирается 60% продуктов распада радона, имеющих в момент образования высокий положительный заряд; площадь торцевой поверхности составляет 20% чувствительной поверхности камеры. Коэффициент использования α -

излучения данной камеры возрастает на 60%, а чувствительность - на 20% по сравнению с серийными камерами.

Прецизионная методика, реализуемая на установке для определения ультрамикрочислеств ^{226}Ra в различных веществах (Рис. 46), включает следующие стадии. Содержащийся в растворе Rn удаляют из барботера с газом-носителем, состоящим из смеси гелия с ксеноном. На один объем жидкости расходуется 100 объёмов газа-носителя. Радон с ксеноном адсорбируются на активированном угле, охлаждённом до -78° . С активированного угля газы десорбируют и пропускают над нагретым титаном, поглощающим все газы, кроме инертных. Радон с ксеноном полностью перекачивают с помощью насоса Топлера в счетчик, изготовленный на основе счетчика типа Т-25 БФЛ. Фон применяемых счетчиков колеблется в пределах 0,15-0,30 имп/час. Чувствительность данной методики такова, что позволяет определить $2,1 \cdot 10^{-15}$ г радия в 0,75 л дистиллированной воды при длительности измерения, равной 1 суткам.

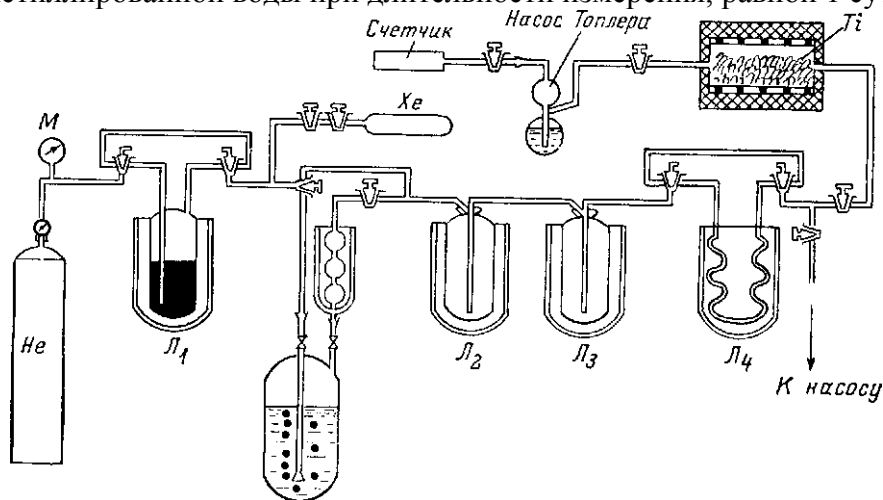


Рис. 46. Схема эманационной установки для извлечения и измерения ^{222}Rn . L_1 - ловушка с активированным углем для очистки гелия; L_2 , L_3 - ловушки для вымораживания паров воды при -60 :- -70° ; L_4 — ловушка с активированным углем для адсорбции радона и ксенона, охлаждаемая до -78° .

Количество ^{226}Ra в растворе определяется по количеству радона в измерительной камере. Для этого необходимо знать время, в течение которого происходило накопление эманации в барботере. Радон переводят в измерительное устройство в свободном от продуктов распада состоянии. В объеме измерительного устройства происходит накопление короткоживущих продуктов распада с соответствующим увеличением активности. Через 4 часа после подачи радона в измерительную систему активность измеряемой пробы достигает максимального значения и затем уменьшается (с периодом полураспада ^{222}Rn). α -Активность на этот момент времени в основном обусловлена распадом ^{222}Rn , ^{218}Po и ^{214}Po . Измеряемая α -активность A_t в момент времени t после начала удаления радона из раствора равна

$$\frac{A}{A_0} = 3,009e^{-\lambda_1 t} - 1,024e^{-\lambda_2 t} - 4,280e^{-\lambda_3 t} + 3,295e^{-\lambda_4 t}, \quad (33)$$

где A_0 - активность радона на момент выделения; $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_4$ - постоянные радиоактивного распада ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Pb и ^{214}Bi соответственно.

Подставляя в это уравнение A_t и время t , можно найти A_0 . В условиях подвижного радиоактивного равновесия, когда t велико по сравнению с периодами полураспада продуктов распада, уравнение (27) записывается в виде

$$A_t = 3,009 A_0 e^{-\lambda_1 t} \quad (t > 5 \text{ час}). \quad (34)$$

Зная A_0 , по уравнению

$$Q = \frac{A_0}{1 - e^{-\lambda_1 t}} \quad (35)$$

легко определить активность Q радия в растворе. В этом уравнении t - время накопления радона в барботёре.

Ввиду того что почти всегда имеется небольшая неопределенность в установлении момента начала и конца накопления радона, то для получения данных с хорошей точностью необходимо накопление проводить по крайней мере в течение суток. Если содержание радия в растворе мало, то накопление радона в барботёре следует проводить в течение месяца, до наступления равновесия между радонем и радием.

В первые 2 часа после выделения радона из раствора и перевода его в камеру активность радиоактивных продуктов, находящихся внутри измерительной камеры, быстро возрастает, достигая максимума через 4 часа. Обычно измерение начинают не раньше, чем через 3 часа после заполнения

измерительной камеры. При более ранних измерениях вводят поправку по кривой нарастания равновесной активности. Для повышения точности определения измерения проводят несколько раз через различные промежутки времени, тем самым получая поправку на распад радона. Результатом каждого такого измерения в момент t_i является величина A_0 , вычисленная по уравнению (28). Из полученных значений A_0 затем находят среднюю величину активности радона на момент $t=0$. С увеличением срока пользования измерительным устройством его фон постоянно возрастает за счёт накопления долгоживущего изотопа - ^{210}Pb . Если возросший фон мешает проведению измерений, то камеру разбирают и дезактивируют.

Эманационные методы определения радия-224 и 223 по их дочерним газообразным изотопам торону (^{220}Rn) и актинону (^{219}Rn) более сложны вследствие малых периодов полураспада последних. Методика определения торона и актинона подобна вышеизложенной методике определения радона с весьма существенным отличием, заключающимся в непрерывном пропускании торона и актинона через измерительное устройство.

Чувствительность определения торона в проходящей струе газа зависит от коэффициента его извлечения из раствора, скорости газового потока и от коэффициента использования α -излучения торона и ^{216}Po в камере. Например, 30-40%-е извлечение торона обеспечивается такой скоростью струи газа-носителя, при которой достигается максимальная скорость счета. При скорости струи 3 мл/мин можно извлечь до 65%, но коэффициент использования излучения торона в этом случае будет низким. При оптимальных скоростях струи газа (0,2-0,4 л/мин) общий коэффициент использования излучения радона-220 составляет 11-19%.

Поскольку период полураспада актинона (3,92 сек) еще меньше, чем у торона, то определение актинона следует проводить при больших скоростях струи газа и по возможности следует сократить объем переходных соединений между барботером и измерительной камерой, тем самым уменьшив долю актинона, распадающегося вне измерительного устройства. Скорость струи газа, обеспечивающая максимальную чувствительность измерения актинона, равна 2-4 л/мин. При этом коэффициент использования излучения актинона составляет около 15%.

Для определения радия-226, 224 и 223 также может быть использовано измерение отделенного от радона активного осадка. Эти методы не столь точны, как эманационный метод определения ^{226}Ra , но для других изотопов радия более предпочтительны по сравнению с эманационным методом. Активный осадок в течение определенного промежутка времени накапливается в отобранной пробе радона, вначале свободной от продуктов распада. Образующиеся в процессе распада радиоактивные продукты собираются на отрицательно заряженном электроде. Можно также измерять свинцовую или висмутовую фракции, выделенные из радиевых образцов. Во время накопления активного осадка, чтобы не было каких-либо потерь, приводящих к заниженным результатам, проба радия должна быть герметизирована. Следует также указать на необходимость введения поправки, учитывающей распад радия-224 и 223 в период накопления активного осадка.

Измерение активности выделенных дочерних продуктов продолжают до полного их распада. Оставшуюся к этому времени «долгоживущую» компоненту вычитают из общей активности наряду с фоном и построенную кривую распада экстраполируют к моменту выделения этих дочерних продуктов распада.

Выделенные В-продукты распада (RaB , ThB , AcB) могут быть использованы для анализа некоторых смесей радиевых изотопов. Например, для определения ^{224}Ra выделяют свинцовую фракцию продуктов распада. Из них ^{211}Pb и ^{214}Pb (от ^{223}Ra и соответственно ^{226}Ra) распадаются за 4-6 час, а оставшийся ^{212}Pb ($T=10,64$ часа) измеряют. ^{223}Ra может быть определен следующим образом. Раствор кипятят в течение 3 час. За это время происходит полное удаление ^{222}Rn , а его дочерний ^{214}Pb ($T=26,8$ мин.) распадается. Так как ^{219}Rn , дочерний продукт распада ^{223}Ra , очень короткоживущий ($T=3,92$ сек.) и в значительной мере распадается в растворе, не успевая отогнаться при кипячении, то через 3 часа ^{211}Pb приходит в равновесие с ^{223}Ra . По истечении этого времени свинец может быть отделен и измерен без помех со стороны ^{214}Pb .

Количественное определение β -активного изотопа ^{228}Ra не имеет такого большого разнообразия методов. Его определение, как указывалось выше, сводится к выделению и измерению дочернего ^{228}Ac с периодом полураспада 6,13 часа. Сравнительно малый период полураспада ^{228}Ac требует быстроты отделения накопившегося актиния от радия.

8.2.2 Весовые методы

Весовые методы определения радия используются редко, что связано с низкой концентрацией элемента в природных объектах. В настоящее время они применяются для определения миллиграммовых количеств радия в концентратах и его соединениях, а также для проверки химической чистоты солей радия, являющихся эталонами. Радий выделяют из растворов в виде труднорастворимых соединений с неорганическими реагентами.

Определение химической чистоты радиевых препаратов, в которых содержание бария может быть весьма высоким, проводят сочетанием взвешивания полученной весовой формы с радиометрическим определением. Наиболее исследованными и пригодными для весового определения соединениями являются сульфат, хлорид, бромид и нитрат радия. Зная вес полученного того или иного соединения радия и содержание в нем радия, легко определить химическую чистоту данного соединения и содержание в нем бария как наиболее вероятной примеси радиевых препаратов.

Сульфат радия RaSO_4 является малорастворимым соединением радия, и это в значительной степени обуславливает его использование в качестве весовой формы. Осаждение сульфата радия производят из слабого солянокислого раствора соли радия при добавлении избытка разбавленной серной кислоты либо раствора сернокислой соли. Для получения крупнокристаллического осадка раствор в течение нескольких часов нагревают на водяной бане, после чего он может быть оставлен на ночь. Осадок переводят на бумажный фильтр, промывают, высушивают в сушильном шкафу и прокаливают в платиновом тигле до постоянного веса.

Хлорид радия может быть получен при растворении карбоната радия в соляной кислоте или в результате многократной обработки бромида либо нитрата радия соляной кислотой. При кристаллизации из раствора образуется дигидрат хлорида радия. Весовой формой определения является безводная соль. Следует учесть, что под воздействием собственного ионизирующего излучения может происходить разложение как дигидрата, так и безводной соли. При этом хлор теряется с заменой на кислород с последующим присоединением двуокиси углерода и образованием карбоната радия; соль со временем темнеет. Поэтому при взвешивании необходимо иметь свежую соль. Для устранения радиационных последствий соль, хранившуюся в течение какого-то срока, обрабатывают соляной кислотой и выпаривают досуха. Растворение полученной соли в воде с последующим упариванием и высушиванием позволяет избавиться от следов кислоты. Наиболее простым способом получения безводного хлорида радия является нагревание кристаллогидрата в токе сухого воздуха при $150-200^\circ$ с высушиванием до постоянного веса. Можно также получать безводный хлорид радия 2-часовым нагреванием бромида радия (безводного) в токе сухого хлористого водорода. Известно также получение безводного хлорида радия путем нагревания сульфата радия в токе паров хлористого водорода и четыреххлористого углерода при 300° .

Безводный **бромид радия** также используют в качестве весовой формы. Он может быть получен растворением карбоната радия в бромистоводородной кислоте либо многократной обработкой хлорида или нитрата бромистоводородной кислотой. Разложение бромида радия вследствие процессов радиоактивного распада также возможно, и потому здесь остаются в силе те же меры предосторожности и требования, что и предъявляемые к хлориду радия. Из растворов бромид радия кристаллизуется в виде гекса- и дигидрата. Для получения безводного бромида радия нагревают дигидрат в токе сухого воздуха при $150-200^\circ$ до постоянного веса или нагревают безводный хлорид радия в токе бромистого водорода.

Нитрат радия, как и нитрат бария, при температуре от комнатной и выше не образует кристаллогидратов, и потому получение его в форме, пригодной для взвешивания, не представляет особых трудностей. Он может быть получен в результате растворения карбоната радия в азотной кислоте. Полученный раствор упаривают на водяной бане до постоянного веса. Для удаления следов азотной кислоты нитрат радия растворяют в небольшом количестве воды и высушивают на водяной бане до постоянного веса.

Весовой формой радия может явиться и **хромат радия** - устойчивое соединение с низкой растворимостью. Хромат радия получают добавлением раствора хромата калия к нейтральному раствору соли радия. Выпавший осадок отфильтровывают и высушивают до постоянного веса.

С целью подтверждения правильности химической формулы полученного соединения может быть проведен рентгенофазовый анализ небольшой доли приготовленного вещества. Присутствие в нём значительных количеств бария будет обнаружено на полученной рентгенограмме, так как наиболее интенсивные рентгеновские отражения для изоморфных солей радия и бария различаются довольно четко.

Содержание бария в препаратах радия может быть определено и не радиометрическим методом. В этом случае можно воспользоваться способом, примененным М. Кюри и Гёнигшмидтом для определения атомного веса радия. Взвешенную сухую соль хлорида радия растворяют в дистиллированной воде, добавляют горячий раствор азотнокислого серебра с небольшим содержанием азотной кислоты. При помешивании и умеренном нагревании дают осадку хлористого серебра отстояться и осесть на дно стакана. Осадок фильтруют, высушивают и отделяют от фильтра. Фильтр сжигают в тигле, остаток выпаривают с каплей азотной кислоты и затем соляной. Полученный осадок объединяют с основной порцией хлорида серебра, которую затем плавят и после остывания взвешивают. Таким образом, можно определить атомный

вес радия. Если он окажется меньше 226,05, то, значит, в препарате радия содержится барий, количество которого легко рассчитать из величины полученного атомного веса радия.

8.3 Методы отделения радия от сопутствующих элементов.

Основной проблемой, возникающей при выделении радия из урановых руд или продуктов их переработки, является проблема отделения ультрамалых количеств радия от макроколичеств других элементов. Наибольшие затруднения появляются при отделении радия от бария, в ходе которого приходится проводить многократные операции концентрирования и очистки радия.

Как в аналитической практике, так и в производственной процесс выделения радия разделяется на два этапа: 1) отделение радия и бария от урана и других макрокомпонентов руд и 2) разделение бария и радия. В настоящее время радий получается в качестве побочного продукта уранового производства, но всё же полезно рассмотрение процесса выделения радия из руд, в результате чего будут указаны основные приёмы отделения радия от макрокомпонентов.

В практике выделения радия встречаются в зависимости от форм нахождения радия в руде, а также и от химического состава руд три различных случая:

- 1) радий находится в руде в кислотнорастворимой форме;
- 2) радий находится в кислотнонерастворимой форме либо после извлечения из руды кислотами вследствие химических особенностей руды переходит вместе с барием в осадок;
- 3) радий только частично выделяется вместе с барием в осадок (т. е. сочетание двух первых случаев).

Первый случай - наиболее выгодный. К нему относятся процессы выделения радия из большинства урановых смоляных руд, карнотитов и отенитов, т. е. минералов, богатых ураном и радием. Так, например, уранторитовые руды, содержащие около 20% U_3O_8 , обрабатывают кипящей концентрированной азотной кислотой. В полученном растворе после экстракции урана и тория трибутилфосфатом остаются свинец и радий. Для выделения из раствора свинца и радия используют низкую растворимость нитрата свинца в холодных сильноокислых растворах и способность радия к сокристаллизации с нитратом свинца. Таким образом, в данном процессе получение чистого радия сводится к отделению радия от свинца. В основу отделения радия от свинца положено различие в растворимости хлоридов радия и свинца: хлорид радия более растворим. К раствору нитратов при 0° добавляют концентрированную соляную кислоту, и в осадок переходит 96—98% хлорида свинца, не содержащего радий. Этот метод имеет большие преимущества по сравнению с более ранними схемами, заключающиеся в том, что в данном случае радий выделяется со свинцом и нет надобности проводить длительные операции по отделению радия от бария.

Предложенные для обработки бедных руд (случаи 2 и 3) методы в основном подразделяются на три группы: первую составляют методы, применяющие кислотную обработку, вторую - использующие мокрую щелочную обработку с последующей кислотной, третью - методы сплавления руды с соответствующими реагентами.

При обработке руд (первый случай) радий содержится вместе с барием в сульфатной фракции, которую часто называют сырым сульфатом. Сырые сульфаты представляют, как правило, сравнительно чистый продукт, состоящий на 85-90% из сернокислого бария с 10-15% примесей алюминия, железа, кремнезема, свинца и кальция. Получаемый при переработке бедных руд (случаи 2, 3) нерастворимый радийсодержащий остаток очень сложен по химическому составу и, конечно, радия содержит в десятки раз меньше, чем сырые сульфаты. Этот радиевый концентрат необходимо подвергнуть специальной очистке и обогащению, после чего уже получится собственно сырой сульфат. С целью очистки от посторонних примесей радиевый концентрат переводят в растворимое состояние с помощью карбонизации или восстановления углём при высокой температуре с последующим осаждением сульфата.

В ходе перевода сульфатов в растворимую форму, помимо основной задачи - перевода, осуществляется и другая - отделение от различных примесей. Так, в методе Кюри-Дебьерна радиевый концентрат обрабатывают кипящим концентрированным раствором щелочи, в результате чего сульфаты свинца и алюминия переходят в растворимые плюмбаты, алюминаты, а кремнезем - в растворимую кремнекислоту. В нерастворимом остатке содержатся сернокислые барий и радий, и для их извлечения осадок кипятят с концентрированным раствором соды до тех пор, пока из него не будет выделен весь радий. Образовавшиеся карбонаты бария и радия растворяют в чистой, не содержащей ионов SO_4^{2-} соляной кислоте с последующим осаждением сульфатов и получением таким образом сырых сульфатов.

Для перевода их в растворимое состояние проводят трехкратную обработку содой с растворением образовавшихся углекислых соединений в чистой разбавленной соляной кислоте. Полученный солянокислый раствор обрабатывают сероводородом, при этом в осадок вместе со свинцом и висмутом переходят радиоактивные свинец и полоний. Из фильтрата производят осаждение чистым, не содержащим

углекислоты и ионов SO_4^{2-} аммиаком металлов третьей аналитической группы, редкоземельных элементов, актиния и тория. Для отделения бария и радия от кальция производят осаждение карбонатов и растворение их в соляной кислоте с упариванием раствора досуха. Полученный хлоридный осадок обрабатывают концентрированной соляной кислотой, которая растворяет хлористый кальций, оставляя нерастворенные хлористый барий и радий почти чистыми.

При выделении радия из бедных урановых руд, имеющих высокое содержание кремнезема, Хлопин и Башилов предложили переводить сульфаты в карбонаты, используя содовый раствор, содержащий 2,5-5% едкого натра. Добавка к содовому раствору щелочи несколько увеличивает образование растворимого стекла, но вместе с тем предохраняет его (растворимое стекло) от гидролиза, в результате которого получающиеся растворы застывают в сплошную студнеобразную массу. Таким образом, добавление щелочи позволяет решить задачу осветления растворов. Для отделения радия и бария от различных примесей к полученному после растворения карбонатов раствору добавляют едкий натр NaOH или известковое молоко $\text{Ca}(\text{OH})_2$, не содержащие ионов CO_3^{2-} и SO_4^{2-} . Из раствора выпадает осадок гидроксидов металлов третьей аналитической группы, вместе с которыми выпадают актиний и торий. Свинец в виде сульфида удаляют в этой схеме на более поздних стадиях, когда имеются растворы с более высокой концентрацией радия. Вместе с сульфатом свинца из раствора выводится ^{214}Po (RaD).

Второй способ перевода сульфатов бария-радия в растворимую форму основывается на восстановлении сульфата до сернистого соединения с последующим переводением сульфида в хлорид. Этот способ по сравнению с карбонатным имеет три преимущества: во-первых, здесь нет места подвижному равновесию, легко смещающемуся в невыгодном направлении; во-вторых, получающийся хлоридный раствор свободен от свинца, так как получающийся в ходе реакции сульфид свинца практически не растворим в разбавленной соляной кислоте; одновременно благодаря малой растворимости сульфида кальция CaS раствор освобождается от основной массы кальция; в-третьих, реакция восстановления является специфической на сульфаты и не затрагивает кремнезём, который затем отделяется при обработке разбавленной соляной кислотой.

На радиевом заводе в Денвере (США) переводение сульфатов в сульфиды осуществлялось восстановлением древесным углем при высокой температуре или недостатке угля. Эблер проводил восстановление сульфатов бария-радия карбидом кальция при высокой температуре. Выход радия при таком методе восстановления составляет 80-85%. Спекшуюся массу извлекают 1N горячей соляной кислотой. Из отфильтрованного слабокислого раствора хлористый барий-радий осаждают путем насыщения раствора хлористым водородом. Было также предложено проводить восстановление сульфатов гидридом кальция. Выделяющийся при реакции водород разрыхляет массу и горит. Для протекания этой реакции не требуется постоянного нагрева; достаточно местным нагревом заставить ее начаться, как она продолжается за счет выделяющегося в результате самой реакции тепла. Вся реакция заканчивается в течение нескольких минут. Присутствующий в сульфатах кремнезём при этих условиях не восстанавливается. Наличие сульфата свинца увеличивает энергию реакции настолько, что, если в смеси содержится более 20% PbSO_4 , реакция протекает так бурно, что пользоваться ею уже опасно. Наилучшие результаты по извлечению радия, согласно, получаются при восстановлении сульфатов наиболее сильным восстановителем.

Сульфаты бария-радия можно также переводить в сульфиды восстановлением газами (водород, окись углерода и светильный газ). Выход радия в этом случае составляет 75-90%. Гёнигшмидт переводил сульфаты бария-радия в хлориды путем обработки хлористым водородом, насыщенным парами четырёххлористого углерода, при высокой температуре.

8.3.1 Осаждение неорганическими и органическими реагентами

Для концентрирования и выделения радия из растворов, в которых его концентрация очень низка и недостаточна для образования твердой фазы, широко применяется метод соосаждения с носителем. Несмотря на то, что в последние годы в радиохимической практике происходит широкое внедрение методов ионного обмена и экстракции, осадительные методы применительно к радю не потеряли своего значения и могут быть с успехом применены для его выделения из природных объектов, а также для очистки элемента от большинства присутствующих макрокомпонентов, за исключением бария.

При соосаждении радия из крайне разбавленных растворов (по радю) в качестве носителей используют барий либо свинец. В том случае, когда на конечной стадии методики необходимо получить радий без носителя, свинец является более приемлемым носителем, поскольку его отделение от радия не вызывает особых трудностей. Хороший носитель для радия - стронций, применение которого в отличие от бария обеспечивает простоту отделения радия от носителя, например при дробном осаждении сульфатов, нитратов и хлоридов при 4°.

Носитель	Концентрация катиона, мг/мл	Осаждающий агент	Условия осаждения	Количество осаждаемого радия, %
Ac(OH) ₃	—	NH ₄ OH	Комнатная температура	0
AgBr	2,8	Твердый носитель	0°; 0,0015 M Br ⁻ , 0,005 M H ⁺	3
AgCl	2,1	То же	0°; 0,015 M Cl ⁻ , 0,005 M H ⁺	0,5
Ag ₂ C ₂ O ₄	—	H ₂ C ₂ O ₄	Избыток H ₂ C ₂ O ₄	0,4
Ag ₂ CrO ₄	—	CrO ₄ ²⁻	Ag (I)	4
AgJ	3,5	Твердый носитель	0°; 0,015 M J ⁻ , 0,005 M H ⁺	8
Ag ₂ SO ₄	—	H ₂ SO ₄	37%-й спирт, избыток SO ₄ ²⁻	85
			37%-й спирт, избыток Ag ⁺	23
BaBr ₂ ·2H ₂ O	—	HBr	Насыщенный раствор BaBr ₂ ·2H ₂ O охлаждали до 40°, верхний слой ~0,9 M HBr:	
			1) осаждалось 30% Ba	94
			2) осаждалось 12% Ba	60
BaCl ₂ ·2H ₂ O	—	HCl	Осаждалось 6,3% Ba	20
			» 93% Ba	99
BaCl ₂	1	HCl	HCl + эфир (6 : 1 объемных) при 0°	100
Ba(NO ₃) ₂	2	Дымящая HNO ₃	Осаждение дымящей HNO ₃	90—95
BaSO ₄	0,01 0,02	(NH ₄) ₂ SO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	pH верхнего слоя 5 pH верхнего слоя 3—5; присутствует 40% ЭДТА	~100 > 90
	0,14	H ₂ SO ₄	Ba осажден неполностью; присутствует HCl	18—39
			Верхний слой: 0,043 M H ₂ SO ₄ , 0,002 M HCl	90
	1	Сульфаминовая кислота	Гомогенное осаждение при 90°; присутствует NH ₄ Cl	97
BaCrO ₄	—	K ₂ CrO ₄	pH 5,5—5,7	99,7
Ca ₃ PO ₄	—	NaOH	pH верхнего слоя 9	> 95
	—	NH ₄ OH	pH верхнего слоя 7	> 95
CaCO ₃	—	Na ₂ CO ₃	Верхний слой щелочной; коагулянт — активированный уголь	> 90

Соосаждение радия в зависимости от выбранного носителя или условий может протекать по различным механизмам. При соосаждении с соединениями бария и свинца имеет место изоморфное распределение, а соосаждение радия с такими соединениями, как гидроокись железа и двуокись марганца, обусловлено адсорбционным механизмом. Имеющиеся данные по соосаждению радия с различными осадками приведены в Табл. 31.

Табл. 29. Данные по соосаждению микроколичеств радия

Соосаждение радия с хлоридом бария применяют для выделения радия из урановых руд. Соосаждение радия с барием из солянокислых растворов с помощью холодной смеси концентрированной HCl и диэтилового эфира избирательно и обеспечивает эффективную очистку от U, Pa, Th и Po. Присутствие урана в количестве 300 мг/мл не препятствует количественному соосаждению радия с хлоридом бария. Условием соосаждения радия является отсутствие в растворах сульфат-ионов.

При осаждении из насыщенного раствора бромида бария BaBr₂ с 30% выделившегося бария соосаждается 94% радия. Если насыщенный раствор, нагретый до 100°, быстро охладить до комнатной температуры, то количество радия, перешедшего в осадок с теми же 30% бария, уменьшится. Помимо отделения от других элементов, достигается некоторое отделение бария от радия.

Носитель	Концентрация катиона, мг/мл	Осаждающий агент	Условия осаждения	Количество осаждаемого радия, %
CaC ₂ O ₄	6,7	Na ₂ CO ₃	pH верхнего слоя 6—7	~100
CaSO ₄	—	Ca(NO ₃) ₂	Раствор щавелевой кислоты	10—15
	—	H ₂ SO ₄	Спиртовой раствор; избыток SO ₄ ²⁻ ; осаждалось 70% Ca ²⁺	30
	—	CaCl ₂	Спиртовой раствор, избыток Ca ²⁺ ; осаждалось 70% SO ₄ ²⁻	5
CaF ₂	0,1	HF	0,1 M HNO ₃	92
Fe(OH) ₃	0,16	NH ₄ OH	pH верхнего слоя 5—6,5	0—12
			pH верхнего слоя 8,25	~100
Родизонат натрия	11	NH ₄ OH + (NH ₄) ₂ CO ₃	Щелочной раствор, содержащий 1,5·10 ⁻³ M BaBr ₂	~100
LaF ₃	10	NH ₄ Cl или C ₂ H ₅ OH	pH 5—7	99
	—	HF	Избыток HF; присутствует уксусная кислота	~100
	0,1—0,2	HF	0,1 M HNO ₃ 0,1 M HNO ₃ ; 0,5—1,0 мг/мл Ba	95 1—3
La(OH) ₃	0,2	NH ₄ OH	pH 3,7	86
	—		> 2 мг/мл Ba	1—1,5 1—1,5
La ₂ (C ₂ O ₄) ₃	0,1	H ₂ C ₂ O ₄	—	12—16
LaPO ₄	0,1	NH ₄ OH NH ₄ OH CrO ₄ ²⁻	1 мг/мл Ba H ₂ PO ₄ H ₂ PO ₄ ; 1 мг/мл Ba	1,8 96 5
PbCrO ₄	—	—	Избыток Pb (II) »CrO ₄ ²⁻	17 84
PbS	—	H ₂ S	Кислый раствор	—0
PbSO ₄	0,4	—	Осадок PbSO ₄ вносят в 0,04 M HNO ₃	97
	1	H ₂ SO ₄	70%; в верхнем слое 0,5 M H ₂ SO ₄	> 95
	1,5	H ₂ SO ₄	К раствору RaSO ₄ добавляют Pb (II) и H ₂ SO ₄	> 95
	20	H ₂ SO ₄	pH 5,5 (ацетатный буфер), 2·10 ⁻⁴ M Ba; раствор доводят до 0,03 M H ₂ SO ₄	97

Табл. 29. (Продолжение)

С сульфатом бария радий соосаждается почти полностью. Осаждение сульфата бария можно проводить как добавлением к раствору серной кислоты, так и сульфаминовой. В последнем случае (метод возникающих реагентов) осаждение производится в результате гидролиза сульфаминовой кислоты (H₂NSO₂OH) при 90°. Получение осадка сульфата бария является длительной операцией вследствие малой скорости гидролиза кислоты. Сульфат бария, осажденный из растворов, содержащих уранилнитрат, захватывает заметные количества α-активных веществ уранового ряда, которые не удаляются в результате даже нескольких промывок осадка. Такое загрязнение осадка сульфата бария может быть устранено при осаждении BaSO₄ из растворов, содержащих сильный комплексообразователь - ЭДТА. К раствору объемом 1 л с pH 3-5 добавляют 2 мл 50%-го раствора сульфата аммония, 20 мл 10%-го раствора динатриевой соли ЭДТА и 20 мг бария в виде раствора хлорида бария. С осадком BaSO₄ соосаждается более 90% радия.

Соосаждение радия с хроматом бария применяют для выделения радия из кислых урановых растворов. Процент выделенного радия в сильной степени зависит от pH растворов и в меньшей степени от количества добавленного к раствору хлорида бария. Из растворов, содержащих уран и радий и имеющих pH 5,5—5,7, производят осаждение

хромата бария при медленном добавлении 5%-го раствора хромата калия. Присутствующие в урановом растворе компоненты не влияют на процесс осаждения. Полученный осадок содержит не более 3% железа и алюминия.

При осаждении бария 80%-й азотной кислотой с **нитратом бария** соосаждается 90-95% радия. В результате такого соосаждения радий отделяется от актиния, тория и других актинидов. Этот метод отделения был применен для анализа продуктов биологической деятельности.

Радий может быть извлечен из раствора при добавлении к нему готовой кристаллической суспензии **сульфата свинца**. При внесении 60 мг PbSO₄ в раствор (0,04 N HNO₃) в осадок через 0,5 часа переходит 97% радия. При выделении радия из сернокислых или карбонатных технологических растворов уранового производства он может быть соосажден с сульфатом свинца. Это осаждение используется в качестве первой ступени очистки. Осаждение проводят при 70° из раствора с pH 1 медленным приливанием серной кислоты (1:1) при постоянном перемешивании. Осадок увлекает из раствора, кроме радия, U (2%), Pa (30%), ²³⁰Th (7%), ²²⁸Ac (40%), Po (90%) и Ba (45%).

При быстром осаждении **хромата свинца** из 0,02 M раствора азотной кислоты при избытке аниона 99% осажденного свинца захватывают 80% радия. В тех же самых условиях, но при избытке свинца в осадок переходит только 20% радия. В условиях длительной перекристаллизации при 0° из 0,5 N раствора соляной кислоты в осадок хромата свинца переходит примерно 1 % радия.

Радий может соосаждаться вместе с **карбонатом кальция**, образующимся при добавлении соды к нейтральному раствору. Метод соосаждения радия с CaCO₃ применялся в анализе воды на содержание радия; для лучшей коагуляции выпадающего осадка применялся активированный уголь.

Радий соосаждается из слабощелочных растворов с **фосфатом кальция**. Этот метод применяется для выделения радия из мочи: добавляют H₃PO₄ и с помощью аммиака pH раствора доводят до 9. Выпадающий при этом фосфат кальция, однако, захватывает уран.

Табл. 29. (Окончание)

Носитель	Концентрация катиона, мг/мл	Осаждающий агент	Условия осаждения	Количество осажденного радия, %
Th(C ₂ O ₄) ₂	—	H ₂ C ₂ O ₄	—	~100
Th(OH) ₄	—	Пиридин	Повышенная температура	0
	—	NH ₄ OH	Комнатная температура	0
Th ₂ O ₇	—	H ₂ O ₂	Разбавленная кислота	0
Th ₃ (PO ₄) ₄	—	—	—	~100
Танин—полиакролеиновый комплекс	—	Танин	2%-й раствор полиакролеина, содержащий нейтральный электролит	15
Танин—желатиновый комплекс	—	Танин	Избыток танина; pH 8	~90
Фумарат меди	—	Фумарат аммония	—	0
Фумарат тория	—	Фумаровая кислота	40%-й раствор спирта	0
Метанитробензоат тория	—	Метанитробензойная кислота	—	~0

Радий, как и многие радиоактивные изотопы, присутствующие в растворах в виде микроколичеств, осаждается или, вернее, адсорбируется гидроксидом железа. Вследствие этого данный носитель не является специфичным для радия. Количество радия, перешедшего в осадок с гидроокисью железа, в значительной степени зависит от pH раствора, а также от соотношения радия и железа. Радий полностью переходит в осадок (100%), когда гидроокись железа осаждается из раствора с pH 8,25. Осаждению радия препятствуют сульфат-ионы, а также катионы, десорбирующая способность которых уменьшается в следующем ряду: H > Mg > Ba > Sr > Ca > K > Na. Концентрирование радия в морских донных осадках обусловлено адсорбцией радия на постепенно осаждающийся гидроксид железа.

Коллоидная **кремнекислота** примерного состава 4SiO₂-3H₂O при встряхивании с нейтральным водным раствором хлористого бария-радия избирательно

поглощает радий. Из раствора в осадок переходит в среднем 86-100% радия.

Адсорбционные свойства коллоидной **диоксида MnO₂-H₂O** по отношению к радю были подробно изучены Эблером и Бендером. При контакте слабокислого (0,01N) раствора хлорида радия с двуокисью марганца или в результате осаждения коллоидальной MnO₂ из раствора бария-радия осадком извлекается 65% радия. Необходимо также отметить, что данный процесс адсорбции носит избирательный характер: содержание радия по отношению к барию в осадке значительно выше по сравнению с раствором. Десятикратное повторение операций дает обогащение бария радием в 10⁴ раз. Аморфный диоксид марганца применяется для удаления радия из сбросных вод уранового производства. Применение этого сорбента позволяет снизить концентрацию радия на два порядка и тем самым довести ее до значения предельно допустимой концентрации 5·10⁻¹¹ кюри/л.

Радий увлекается из раствора с pH 3,7 выпадающим **фторидом лантана**. Извлечение радия при этом достигает 86%. С увеличением в растворе концентрации бария, играющего роль удерживающего носителя, количество радия, перешедшего в осадок, уменьшается. Фторид лантана не является специфическим носителем для радия.

Радий соосаждается с **родизонатом калия**, который выпадает в осадок из растворов при добавлении хлорида аммония или этилового спирта. При кристаллизации родизоната калия с помощью этилового спирта в осадок переходит 99% радия даже в том случае, когда в осадок переходит только 50% родизоната калия. Коэффициент кристаллизации D радия в этой системе необычайно высок и составляет 120. Велики также коэффициенты кристаллизации для бария и стронция; в осадок переходит 96% стронция и 97% бария. Для определения радия в моче используется соосаждение радия с родизонатом калия непосредственно из анализируемого раствора, рН которого доведен до 5-7. Этот метод применен также для анализа радия в морской воде.

При смешивании растворов **таннина** с желатином в осадок выпадает 90% радия в виде комплекса (рН среды 9). При рН 6 извлечение радия составляет ~60%, в то время как кальций остается в растворе. Меняя кислотность раствора, добиться отделения урана от радия.

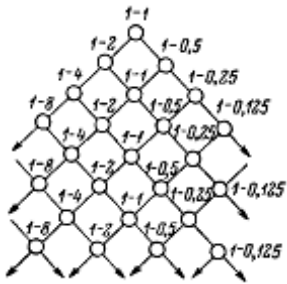
Основной проблемой в производстве радия, как указывалось выше, является отделение микроколичеств радия от макроколичеств других элементов, и в частности от бария. Эта проблема была успешно решена с помощью методов дробной кристаллизации и дробного осаждения. При сокристаллизации изоморфных соединений коэффициент кристаллизации D либо больше 1, и тогда происходит обогащение твердой фазы микрокомпонентом, либо меньше 1, и тогда твердая фаза обедняется микрокомпонентом. Указанное обстоятельство лежит в основе процесса разделения двух компонентов с помощью дробной кристаллизации. В изоморфных системах $D > 1$ при частичном выделении макрокомпонента должно происходить обогащение его микрокомпонентом. В таком случае образуются две фракции: концентрат, обогащенный микрокомпонентом, и хвосты, обедненные микрокомпонентом. Эти две фракции опять-таки можно разделить на две, и уже получится четыре фракции. Последовательным проведением кристаллизации можно получить сколь угодно чистый микрокомпонент. Схема такого процесса показана на **Рис. 47**.

Рис. 47. Схема дробной кристаллизации радия и бария.

Коэффициент обогащения в процессах дробной кристаллизации равен

$$K_A = \frac{x}{y} : \frac{a}{b}, \quad (36)$$

где x/y - относительная концентрация радиоактивного изотопа в выделившейся твердой фазе; y - относительная концентрация радиоактивного изотопа в исходной соли.



Коэффициент обогащения зависит не только от коэффициента кристаллизации D , но и от степени осаждения макрокомпонента. На **Рис. 48** показана зависимость количества осажденного микрокомпонента от доли осажденного макрокомпонента. Из **Рис. 48** следует, что чем больше D или X , тем эффективнее происходит дробная кристаллизация. При постоянных значениях D и X коэффициент обогащения зависит от степени осаждения макрокомпонента: чем она меньше, тем больше обогащение. Для наиболее целесообразного ведения процесса дробной кристаллизации необходимо подобрать оптимальные условия для выделения микрокомпонента.

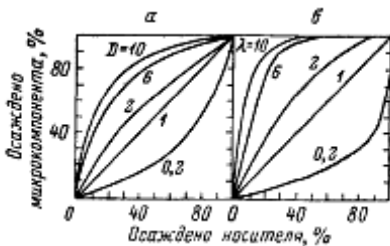


Рис. 48. Зависимость степени осаждения микрокомпонента от доли осажденного макрокомпонента. а - однородное распределение; б - распределение по логарифмическому закону.

Хлопин показал, что между коэффициентом обогащения K_A и коэффициентом кристаллизации существует следующая простая связь:

$$D = K_A^2. \quad (37)$$

Для случая дробной кристаллизации хлоридов, как это следует из **Рис. 31**, коэффициент обогащения равен 2 при $D=4$. Сравнение результатов дробной кристаллизации по Хлопину и по Дернеру-Госкинсу показывает, что кристаллизация с соблюдением логарифмического закона оказывается выгоднее. Так, когда $D=10$, при десятикратной перекристаллизации 50% макрокомпонента можно извлечь 98% микрокомпонента, если процесс ведётся по логарифмическому закону, и всего 38,5%, если выделение идет из пересыщенного раствора по закону Хлопина. Поэтому, казалось бы, наиболее удобным в заводской практике должно быть осаждение путем медленного изотермического испарения пересыщенного раствора, приводящее к логарифмическому распределению, но в действительности последнее требует много времени и оказывается менее выгодным, чем осаждение по закону Хлопина.

Метод дробной кристаллизации впервые был применён М. Кюри при открытии и выделении радия и использовался рядом исследователей. Хлористые соли бария-радия, более или менее свободные от примесей, растворяют в малом объёме воды, не содержащей серной и угольной кислот. Полученный нейтральный раствор упаривают до состояния насыщения и раствор кристаллизуют охлаждением. На дне вырастают хорошо ограненные кристаллы дигидрата хлорида бария. Маточный раствор по охлаждению сливают и вновь выпаривают до насыщения; по охлаждении из него снова выделяются кристаллы хлористого бария, а с остающимся маточным раствором вновь повторяют ту же операцию. Таким образом, находившийся в растворе хлористый барий разбивается на ряд фракций. При этом оказывается, что содержание радия в выпавших в ходе первой операции кристаллах будет в 2 раза выше, чем в исходной соли, а содержание Ra в оставшемся маточном растворе понизится в 2 раза. После проведения этой же операции над кристаллами, выпавшими в первый раз, активность, соответствующая содержанию радия, должна увеличиться в 4 раза по сравнению с исходной, т. е. в 2 раза по отношению к первым кристаллам, и т. д. Соединяя все фракции кристаллов и маточные растворы одинаковой активности и продолжая процесс дробной кристаллизации достаточно долго, можно весь хлористый барий-радий распределить на две части: небольшая часть хлористого бария, содержащая весь радий, и основная часть бария, содержащая следы радия. Последняя выбрасывается, а первая вновь поступает на такую же обработку, пока в результате не получится, с одной стороны, чистый радий, а с другой - чистый барий со следами радия. М. Кюри показала, что если иметь дело с чистыми солями бария-радия и если процесс дробной кристаллизации протекает без осложнений, то коэффициент обогащения $K_d=2$. Присутствие в растворе, кроме бария и радия, других элементов, и особенно свинца, отрицательно влияет на коэффициенты обогащения и кристаллизации и, следовательно, нарушает цикличность процесса и как следствие влечет за собой увеличение числа фракций.

В дальнейшем в предложенный М. Кюри метод были внесены небольшие изменения. Так, Горный департамент США предложил вести процесс кристаллизации с самого начала не в нейтральном, а в солянокислом растворе, поскольку при этом уменьшается влияние примесей и хлориды могут не подвергаться предварительной очистке, в результате чего разделение радия и бария достигается гораздо быстрее. Далее, было предложено вести упаривание солянокислых растворов таким образом, чтобы осаждалось по охлаждению примерно 50% всего находившегося в растворе хлористого бария и 80% радия. При этом коэффициент обогащения равен 1,6, т. е. в осадок переходит радия на 60% больше, чем остается в растворе.

Гизель показал, что дробная кристаллизация бромидов приводит к получению чистых солей радия с меньшей затратой времени, чем дробная кристаллизация хлоридов. Этот процесс в 2 раза эффективнее хлоридного. Процесс кристаллизации бромидов ведётся в точности таким же образом, что и хлоридов, с той только разницей, что растворимость бромистых солей выше, и потому добавление бромистоводородной кислоты с целью понижения растворимости бромидов бария-радия начинают значительно раньше, чем в случае кристаллизации хлористых солей. При выпаривании нейтральных растворов бромистых солей коэффициент кристаллизации D равняется 16. Разработанный Горным департаментом США процесс кристаллизации бромидов проводился в растворе бромистоводородной кислоты с таким расчетом, чтобы осаждалось около 45% присутствующего в растворе бромистого бария; коэффициент обогащения колеблется при этом от 2 до 2,2. При кристаллизации из 0,33N раствора HBr, насыщенного Ba(Ra)Br₂ при 100°, выделяющиеся при охлаждении в осадок 33,3% бромиды бария содержат 83,1% радия, т. е. коэффициент обогащения равен 2,5. Было предложено также вести кристаллизацию из раствора, испаряемого при 20° до тех пор, пока 60% бария не перейдёт в осадок. Выпавшие кристаллы содержат около 99% первоначально присутствующего радия. Кристаллы промывают и растворяют в чистой воде, и вновь из раствора кристаллизуется 60% бромиды бария, содержащего 99% от количества радия во второй порции. После девятикратного повторения указанных операций полученная соль будет содержать 1% от исходного количества бария и 95% радия.

Дробное осаждение хлоридов спиртом было впервые применено М. Кюри. При добавлении этилового спирта к водному раствору хлоридов бария-радия в осадок выделяется часть хлористого бария-радия. Выделяющиеся кристаллы богаче радием, чем остающийся раствор. Этот метод не нашел широкого распространения.

Осаждение концентрированной соляной кислотой предложено Хлопиным. Оно основано на правильном изменении растворимости хлорида бария в воде по мере увеличения концентрации соляной кислоты. Хлорид бария-радия растворяют в воде и к раствору добавляют соляную кислоту в количестве, необходимом для выделения той или иной доли бария. Коэффициент обогащения уменьшается с увеличением количества выделенного хлорида бария. Температура в пределах 0-30° не влияет на распределение радия между жидкой и твердой фазами. Чем медленнее растут кристаллы, тем больше

коэффициент обогащения. Особое значение имеет тот факт, что присутствие различных растворимых солей даже в очень значительных количествах не оказывает заметного влияния на величину K_A . Соли свинца не представляют исключения в этом отношении. Благодаря этому становится возможным производить разделение непосредственно сырых хлоридов, не прибегая к их предварительной очистке.

Осаждение концентрированным раствором хлорида кальция - дальнейшее развитие процесса дробного осаждения путем увеличения обогащения от количества увеличения концентрации одноименного иона. При дробном осаждении хлоридов концентрированным раствором хлористого кальция, распределение радия между раствором и твердой фазой происходит таким же образом, как и при использовании соляной кислоты. Этот метод применялся только на первых стадиях процесса отделения бария от радия, поскольку в течение этого процесса не происходит дополнительной очистки хлоридов бария-радия от примесей.

Бромидный метод аналогичен предыдущему и основан на правильном изменении растворимости бромистого бария в воде по мере увеличения концентрации бромистоводородной кислоты в растворе. Коэффициент обогащения у бромидов бария-радия является функцией относительного количества выпадающего в осадок бромида бария, а следовательно, и концентрации HBr в растворе, возрастая с уменьшением последней. Коэффициент обогащения может изменяться в пределах 1-14. Классический коэффициент 4 (для дробной кристаллизации бромидов) достигается при осаждении 18% бромида бария. Данный процесс не требует нагрева и позволяет вести более тонкую регулировку по сравнению с процессом дробной кристаллизации.

Хлопин показал, что при дробном осаждении нитратов бария-радия концентрированной азотной кислотой (удельный вес 1,4) коэффициент обогащения K_A достаточно высок и при увеличении количества выделенного в осадок нитрата бария падает от 6 до 1.

В последние годы широкое практическое применение получил метод дробного осаждения хроматов с использованием системы $BaCrO_4-RaCrO_4-HNO_3-H_2O$. Существуют две схемы хроматного разделения бария и радия, различающиеся самим методом осаждения хроматов. Хроматный метод разделения имеет ряд несомненных преимуществ перед другими, ранее применявшимися методами (хлоридным и бромидным): высокий коэффициент обогащения, простота схемы и контроля за условиями осаждения, высокая скорость выполнения операций (на одно осаждение требуется около 1 часа).

Проводя осаждение карбонатов методом возникающих реагентов, можно произвести отделение бария от радия. Для этого применяют нагревание трихлорацетатного раствора бария и радия. В результате нагрева трихлорацетатный ион гидролизует с образованием хлороформа и двуокиси углерода. Хлороформ из горячего раствора улетучивается. Двуокись углерода реагирует с водой, образуя после этого с находящимися в растворе катионами бария и радия карбонаты. Карбонаты радия и бария, имеют различную растворимость, и поэтому при образовании карбонатов радия и бария из гомогенного раствора происходит обогащение раствора радием, а осадка - барием. Возможно, что разделение радия и бария дробным осаждением карбонатов будет эффективнее при более высоких температурах.

Неполное осаждение сульфата бария-радия серной кислотой из нейтрального раствора приводит к небольшому концентрированию радия в осадке. Если полученный из нейтрального раствора осаждением сульфатом аммония сульфат бария-радия растворить в аммиачном растворе динатриевой соли ЭДТА и затем к нему по каплям добавлять соляную кислоту, то в первых порциях выпадающего осадка будет концентрироваться радий. Ввиду низкого коэффициента обогащения этот метод не получил особого распространения.

Для первоначального отделения радия от бария предлагалось проводить дробное осаждение бария-радия из раствора путем добавления щелочи. Выделяющийся сначала осадок гидроксида бария беднее радием, чем остающийся раствор. Осадок отфильтровывают, а из обогащенного радием маточного раствора проводят дробную кристаллизацию. Выделяющийся при этом осадок гидроксида бария почти не захватывает радия.

8.3.2 Хроматографическое отделение радия

Особенно широкое распространение в аналитической химии радия получили ионообменные методы отделения радия от других элементов. Методы ионообменного разделения элементов смогут заменить классические методы дробного осаждения и дробной кристаллизации, но до настоящего времени необходимых данных о режиме подобного процесса в заводском масштабе не опубликовано. Кроме того, следует указать на два немаловажных обстоятельства, вследствие которых, вероятно, не удастся отделение радия от бария производить только с помощью ионообменных процессов. 1) Радий может быть отделен от бария при соотношении не ниже 1:4440, т. е. необходимо предварительное концентрирование радия. 2)

Радиационные нагрузки, которым будут подвергаться смолы при разделении больших количеств радия и бария.

Хроматографические методы очистки радия применяются на заключительных стадиях выделения радия в чистом виде, без носителя. Последнее обстоятельство само по себе представляется весьма важным, так как в ряде случаев (анализ смеси изотопов радия) определение ведется с помощью α -спектрометрических методов. Для препаративных и аналитических целей, кроме ионообменных методов, применяют распределительную хроматографию, а также используют методы разделения на неорганических сорбентах, отличающихся большой радиационной устойчивостью.

Для отделения радия ионнообменными методами используют сильнокислые катиониты и сильноосновные аниониты. Основное преимущество таких сорбентов состоит в том, что их обменная ёмкость по отношению к различным ионам остается максимальной и практически постоянной в широком интервале значений pH. Избирательность сорбции на таких ионитах невелика. Вместе с тем использование растворов с различной концентрацией кислоты и комплексообразующих веществ на стадии сорбции, а также применение органических комплексообразующих реагентов на стадии элюирования позволяет проводить простое и эффективное отделение радия от многих элементов. Обычно условия сорбции стараются подобрать таким образом, чтобы радий имел высокий, а остальные элементы - низкие коэффициенты распределения (K_d). Иногда проводят очистку радия путем поглощения примесей. В ряде случаев методы ионного обмена применяются для изучения состояния радия в водных растворах неорганических и органических кислот.

В лаборатории возможно разделение радия и бария на ионообменной колонке. В качестве смолы берут сульфостирол. В колонку диаметром 1 см и высотой 15 см вводят 20 мг Ra и 20 мг Ba. Так как ёмкость сульфостирольной смолы составляет 5 миллиэквивалентов на грамм смолы, т. е. для радия около 500 мг/г, то для поглощения введенного количества ионов достаточно 0,1 г смолы. Но берут 5 г (объем смолы в колонке 10 см³). Элюция ведется 0,5 М раствором лимоннокислого аммония (NH₄)₃Citr при pH 7,8. Получается практически полное разделение радия и бария.

Предложена технологическая схема отделения радия от бария с использованием ЭДТА. Из числа широкодоступных комплексообразователей ЭДТА отличается максимальным различием в константах устойчивости комплексных соединений щелочноземельных элементов. Максимальный коэффициент разделения получен при pH раствора 6,25. Коэффициент распределения с ростом величины pH резко падает.

Исходный раствор, содержащий 20 г/л бария (количество радия в десятки тысяч раз меньше), 40 г/л ЭДТА, с pH 6,5 пропускают через ряд колонок, заполненных катионитом КУ-2 с размером зерен смолы 100-200 меш. Объем раствора составляет 13-14 объемов колонки, скорость пропускания раствора 3-4 см/мин. Десорбцию производят раствором ЭДТА с pH 10. Радий вымывается в последних фракциях элюента, где его содержание достигает 99% от исходного. ЭДТА регенерируют осаждением соляной кислотой и возвращают в процесс. Две стадии концентрирования обеспечивают обогащение радием в 5000 раз. Для выделения радия из 100 кг бария необходимы колонны с общим объемом сорбента 0,5 м³, объем растворов при этом 8 м³.

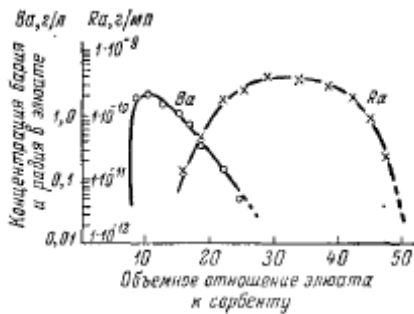


Рис. 49. Разделение радия и бария на катионите КУ-2Х 8 при элюировании соляной кислотой

Максимальными коэффициентами распределения и разделения обладают сульфокатиониты с большим содержанием дивинилбензола (ДВБ), осуществляющего поперечные связи полимерных цепочек. Коэффициент распределения K_d является основной величиной, характеризующей процесс сорбции иона ионнообменными смолами. При сорбции радия катионитами Дауэкс-50 и КУ-2 из растворов соляной кислоты происходит резкое уменьшение коэффициента распределения с ростом концентрации кислоты. В области концентраций 2-6 М HCl коэффициент распределения радия несколько больше, чем бария. Однако, начиная с концентрации ~6 М HCl K_d радия становится меньше и для 12 М HCl оказывается равным ~9; K_d бария в этой области концентраций изменяется медленно и доходит до ~18. Для кальция и стронция, напротив, в области 6-12 М HCl происходит увеличение коэффициента распределения.

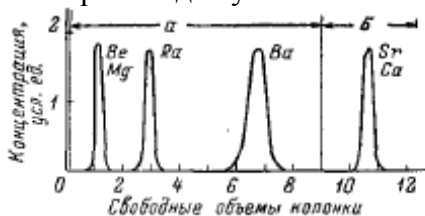
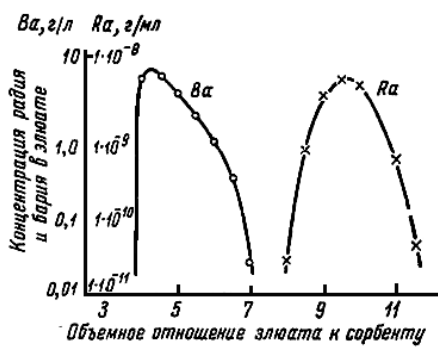


Рис. 50. Хроматограмма смеси щелочноземельных элементов, полученная на смоле Дауэкс-50 X 4 при элюировании бромистоводородной кислотой. Объем колонки 0,25x6 см³, t=60°. а - 12 М HBr; б - 5 М HBr.

При использовании соляной кислоты в качестве элюента разделение бария и радия можно произвести на катионите КУ-2 X 8 с размером зёрен 100-200 меш. Разделение проводят при 90° и равномерном увеличении концентрации соляной кислоты от 0,5 до 5,0 М; скорость пропускания элюента 2 см/мин. Барий и радий сорбируются в верхней части колонки. Высота слоя катионита, насыщенного барием, составляет 10% от общей высоты слоя сорбента. Низкие значения коэффициента распределения радия, поглощаемого катионитом Дауэкс-50 из солянокислых растворов, позволяют проводить количественное разделение бария и радия. При элюировании 6 М раствором HCl извлечение радия составляет ~95%. Смолой Дауэкс 50 X 4 радий слабо поглощается из раствора 9 М HClO₄. Коэффициент распределения при этом равен 4,2, а для бария 10.

Лучшее, по сравнению с вышеуказанными способами, разделение дает метод, использующий в качестве элюента цитрат аммония. 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 1:1) 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. 51**.

В аналитических и препаративных целях, так же как и технологических, с успехом может быть применен 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. Была предложена также аналогичная методика, но с применением смолы Дауэкс-50. Кальций вымывается 0,01 М раствором ЭДТА с pH 7,4, а стронций, барий и радий - раствором той же концентрации, но с pH 9. При использовании натриевой соли ЭДТА в качестве элюента указанная методика в случае её применения в аналитических целях имеет один существенный недостаток: радий вымывается из колонки сравнительно концентрированным раствором, который при выпаривании на подложке образует толстый слой, непригодный для измерения α-активности. Поэтому приходится каким-то образом удалять избыток растворителя. Поэтому в качестве элюента применяют двуаммонийную соль ЭДТА, которая может быть полностью удалена с подложки в результате прокаливания. Разделение проводят на катионите Дауэкс-50x8 (400 меш), 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 удалён из колонки при pH ≥ 10, когда его коэффициент распределения становится меньше 1. Хроматограмма смеси бария и радия показана на **Рис. 52**.

Рис. 51. Разделение радия и бария на катионите КУ-2 при элюировании цитратом аммония.

Хорошее разделение бария и радия обеспечивает методика, в которой в качестве элюента используется формиат аммония. Формиат аммония легко готовить, и он хорошо сохраняется. Кроме того, раствор формиата аммония при прокаливании подложки не образует осадка, и потому полученные образцы пригодны для измерений активности или снятия α-спектров. Эта методика была применена для определения ²²⁶Ra в морской воде.

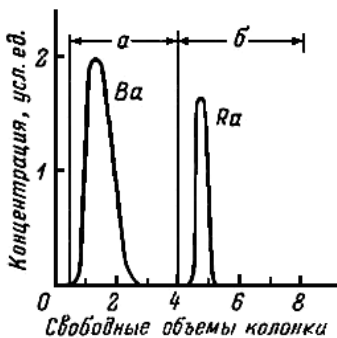


Рис. 52. Хроматограмма смеси радия и бария, полученная на смоле Дауэкс-50 X 8 при элюировании 0,01 М раствором аммониевой соли ЭДТА. Объем колонки 0,28x3 см³, а - pH 8,8; б - pH 10,5.

Радий может быть количественно выделен из смеси щелочноземельных элементов на колонке со смолой Дауэкс-50 при элюировании 1,5 М раствором лактата аммония, имеющего pH 7 с одновременным обогревом колонки до 80°. Коэффициент разделения бария и радия в этих случаях составляет 2,1. Методика может быть применена для определения содержания радия в молоке. В качестве элюента при выделении ионообменным методом радия из смеси щелочноземельных элементов может быть использован уксуснокислый раствор ацетата аммония. Разделение проводят на смоле Дауэкс-50X8 в NH₄⁺-форме при постоянно возрастающей концентрации

ацетата аммония в элюенте. В указанных условиях радий также отделяется от свинца, который вымывается первыми порциями элюента. Радий вымывается последним. Для быстрого отделения радия от бария, редких земель и продуктов распада радия, сорбируемых из солянокислых растворов (1-6 М HCl) катионитом Дауэкс-50X8 в H⁺-форме, была использована в качестве элюента α-гидрооксиизомасляная кислота, 1,5 М раствор которой имел pH 5. При этом радий хорошо отделяется от продуктов своего распада и от редких земель, но пики фракций бария и радия заметно перекрываются. С уменьшением концентрации α-гидрооксиизомасляной кислоты до 1 М разделение бария и радия значительно улучшается.

В аналитической практике весьма часто приходится производить отделение радия от других радиоактивных элементов, которые присутствуют вместе с ним в природных образцах, или от радиоактивных продуктов распада радия.

Радий и торий делят на смоле Дауэкс-50 зернением 50-100 меш. 0,1 N солянокислый раствор смеси наносят на хроматографическую колонку, откуда торий десорбируется 7%-м раствором щавелевой кислоты при 80°, а радий вымывается при обычной температуре 3N соляной кислотой. Пик вымывания у радия шире, чем у тория. Для выделения ²²⁸Ra (MsTh₁) из препаратов тория можно воспользоваться значительной разницей в устойчивости их лактатных комплексов. Установлено, что при равновесии в системе лактат аммония-торий-смола Дауэкс-50X8, когда отношение концентраций лактата аммония и Th больше 6, в фазе смолы торий не связывается. После достижения этого концентрационного отношения предполагается преобладание в растворе нейтральных и отрицательных комплексов тория. Поэтому при использовании в качестве элюента 0,5 М раствора лактата аммония из катионообменной колонки быстро вымывается торий и практически не вымывается радий. Для отделения радия от больших количеств тория последний экстрагируют из 8 М раствора HNO₃ трибутилфосфатом (40%-й раствор в бензоле). Сухой остаток водной фазы растворяют в 0,5 М растворе лактата аммония, и раствор пропускают через катионо-обменную колонку (Дауэкс-50 X12, 60-80 меш, в NH₄⁺-форме). ²²⁸Ra вымывают 3 М HNO₃.

В случае необходимости выделения из полученного ²²⁸Ra дочернего актиния (например, для измерения) их разделение проводят на катионите Дауэкс-50X12 при пропускании через колонку 0,65 М раствора лактата аммония. Очистку ²²⁸Ac от ²¹²Pb (ThB) и ²¹²Bi (ThC) проводят, нанося подкисленный до pH 1 раствор (HCl) на колонку и пропуская через нее 2 М раствор соляной кислоты. Висмут и свинец вымывают первыми порциями элюента, а актиний-228 - последующими.

Выделение радия из более сложных смесей изотопов радиоактивных элементов производят на катионообменных колонках при элюировании сильными кислотами различных концентраций. Так, при пропускании 2 М раствора HCl, содержащего радий, актиний, торий, свинец, висмут и франций, через колонку с катионитом Дауэкс-50 (размер зерен 200-400 меш) первые три элемента сорбируются на смоле, а остальные смолой не задерживаются. (Свинец и висмут в солянокислых растворах, как известно, образуют анионные комплексы, а франций в этой среде имеет низкий коэффициент распределения). На этой основе была разработана методика разделения указанной смеси.

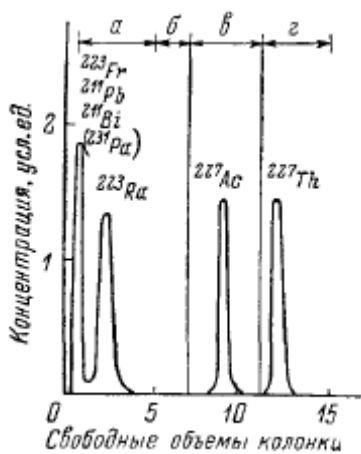


Рис. 53. Хроматограмма смеси радия, актиния, висмута, свинца, тория и франция, полученная на смоле Дауэкс-50x4.

При необходимости выделения ²²³Ra из смеси продуктов распада ²³¹Pa можно воспользоваться методикой для выделения ²²⁷Ac из миллиграммовых количеств ²³¹Pa. Разделение ведётся в 2 стадии. Сначала для отделения протактиния раствор 0,5 М по HF и 0,5 М по HCl пропускают через катионообменную колонку. Протактиний при промывании колонки элюентом такого же состава элюируется в виде анионного фторидного комплекса. Все остальные элементы смеси сорбируются на колонке. Промывая колонку смесью 6 М HCl и 1 М HF, десорбируют ²²⁷Ac, ²²³Ra, ²²⁷Th и продукты распада радия. Полученную фракцию в растворе смеси 8,5 М HClO₄, 0,5 М HCl и 0,1 М HF сорбируют на колонке со смолой Дауэкс-50 X 4 (400 меш), обогреваемой при 50°. HF вводят в состав элюента для удаления возможных следов протактиния, HCl - для вымывания Bi и Pb в виде хлоридных комплексов. Радий, как это следует из **Рис. 53**, элюируется небольшим объёмом, и кривая его вымывания представляется узким пиком. Актиний и торий десорбируются 6 М HNO₃ и соответственно смесью 6 М HCl и 1 М HF.

Радий-226 можно отделять от дочерних продуктов распада (свинца и висмута), сорбируя его на сильно кислом катионите Вофатит KPS-200 и пропуская затем через колонку соляную кислоту

возрастающей концентрации. Висмут и свинец в виде хлоридных комплексов вымываются 0,5 М HCl и соответственно 1 М HCl; радий элюируется 8 М HCl.

Несмотря на то что радий образует анионные комплексы с некоторыми органическими кислотами, метод анионного обмена для отделения радия от бария не получил широкого развития. В некоторых случаях анионообменный метод применяется для отделения радия от продуктов его распада, которые в растворах минеральных кислот (HCl, HBr) образуют анионные комплексы, сорбируемые анионитами.

При распределении радия и других щелочноземельных элементов между анионитом Дауэкс-1 и раствором цитрата аммония K_d уменьшается с ростом концентрации элюента. Щелочноземельные элементы образуют комплексы типа $Me^{2+}Cit$, устойчивость которых падает в ряду Mg, Ca, Sr, Ba и Ra. В соответствии с этим порядок вымывания элементов обратный указанному ряду. Разделение радия и бария проводят путём нанесения анализируемого раствора на анионит в цитратной форме с последующим элюированием 0,01 М раствором цитрата аммония. Коэффициент распределения у радия самый низкий, поэтому радий вымывается первой порцией элюента и первые ~50% выделенного радия не содержат бария. Применяемая в аналитической практике сорбция радиевых растворов анионообменными смолами предполагает возможность очистки радия от таких радиоактивных элементов, как уран, полоний, висмут, протактиний и свинец. Для очистки радия от продуктов его распада - полония, висмута и свинца - пропускают солянокислый раствор радия (2 N по HCl) через колонку со смолой Дауэкс-1. В этих условиях радий, а также барий смолой не сорбируются и дополнительное промывание разбавленной HCl (2-1,8 М) позволяет почти полностью выделить радий. Для выделения радия-224 (ThX) из радиотория (^{228}Th) используют анионообменную смолу, при определенных условиях количественно удерживающую торий, но не сорбирующую радий. Такой вариант позволяет в течение достаточно длительного промежутка времени периодически вымывать из радиотория накапливающийся радий-224. В основу разделения положено различие в способности тория и радия к комплексообразованию с оксалатом аммония. Сорбция тория анионитом из слабокислой среды, содержащей органический растворитель, гораздо больше, чем радия. Так 100%-е удержание тория на сильноосновной смоле АВ-17 при незначительном захвате радия происходит из раствора 0,5-1,0 М азотной кислоты, содержащей 80% (по объему) метилового спирта. Отделение радия от тория, протактиния, урана и железа может быть проведено на смоле Дауэкс-1 X 8. Разделяемая смесь элементов в оксалатном растворе сорбируется на смоле. Радий, как известно, на анионной смоле в оксалатной форме не сорбируется и легко удаляется из колонки в результате ее промывания 0,5 М раствором щавелевой кислоты.

Для отделения ^{226}Ra от радиоактивных продуктов распада в некоторых случаях применяется последовательное разделение на катионообменной и анионообменной смолах. Так, сорбируя 2N по HCl раствор радия на слабоосновном анионите Нальцит WBR и пропуская затем через колонку 2N соляную кислоту, отделяют радий от полония, висмута, свинца, которые в этих условиях образуют хлоридные комплексы и сорбируются анионитом. Радий смолой не задерживается и уходит в фильтрат.

В полученном очищенном от долгоживущих продуктов распада (RaD и др.) растворе радия через месяц опять накапливаются продукты распада ^{226}Ra . После удаления из этого раствора радона в нём остаются RaB (^{214}Pb) и RaC (^{214}Bi), для удаления которых солянокислый раствор (0,5 N) сорбируют на катионите Нальцит HCR и элюируют 0,5N HCl. В этих условиях радий сорбируется количественно, а ^{214}Bi в виде анионного комплекса уходит в фильтрат. Затем элюированием колонки 2N HCl удаляют ^{214}Pb . Эта схема применена для получения свободного от носителя ^{214}Bi , препараты которого, выделенные таким образом, содержат менее 1% ^{214}Pb (RaB).

Для выделения радия особенно перспективным представляется использование неорганических сорбентов, поскольку иониты в условиях большого α - и γ -ионизирующего излучения изменяют свойства, что приводит к ухудшению их работы. Следует, однако, отметить, что число работ, посвященных этому вопросу, весьма мало.

Было изучено разделение радия и бария с помощью порошкообразной окиси алюминия. Разделению могут быть подвергнуты смеси с отношением бария к радью порядка 1000. Таким образом, можно получить радий, свободный от бария ($K_p=10^3$), с выходом первого около 80-90%. Барий десорбируется в результате промывки сорбента водой. Радий удаляется при кипячении окиси алюминия в течение 5 мин. в растворе бромистоводородной кислоты низкой концентрации (0,05M). С помощью окиси алюминия можно отделить радий от продуктов его распада, в частности от свинца. С этой целью раствор радия сорбируют на Al_2O_3 , которую затем промывают слабым раствором HBr, и в фильтрат вымывается только радий. Выход радия при этом составляет 98%. Таким способом проводилось отделение ^{224}Ra от ^{212}Pb (ThB).

Торий очень прочно удерживается сорбентом из гипофосфата циркония и силикагеля и не вымывается 6N соляной кислотой. Раствор радиотория (0,5 М по соляной кислоте) сорбируют на колонке и

^{224}Ra вымывают 20 мл 0,5 М HCl . Высокая степень очистки (10^5) радия от тория сохраняется в широком интервале концентраций соляной кислоты (0,1-6 М). Однако с увеличением концентрации элюента увеличивается выход продуктов распада радия в фильтрат. Количественное выделение радия (100%) достигается при использовании 0,5-2,0 М соляной кислоты. При пропускании элюента объемом, равным двукратному объему смолы, в фильтрат уже выходит 90% радия. Таким образом, гипофосфат циркония с сорбированным на нем радиоторием может быть, как и анионит, использован в качестве источника, выделяющего радий-224 без носителя. В отличие от гипофосфата циркония фосфат циркония не сорбирует торий из 6 М HCl . Однако при элюировании колонки, заполненной фосфатом циркония, 0,5М соляной кислотой можно отделить радий от тория. Фосфат циркония сорбирует радий из нейтральных растворов. Его сорбционная емкость соответствует $2,8 \cdot 10^{-9}$ кюри радия на 1 г.

Цеолиты способны сорбировать радий из растворов, содержащих радий-барий. При промывании цеолита соляной кислотой или концентрированным раствором хлористого натрия можно десорбировать радий. Обширное исследование сорбции радия из нейтральных и кислых растворов различными природными и синтетическими цеолитами проведено в динамических и статических условиях. Наряду с цеолитами были исследованы и другие неорганические сорбенты, такие как барит (сульфат бария), молибдат и вольфрамат циркония. Большинство сорбентов имеют ёмкость свыше $2 \cdot 10^{-9}$ кюри/г. Наиболее эффективным в условиях нейтральных растворов является синтетический цеолит Decalso. Из кислых растворов с рН 1 только барит и клиноптилолит могут в небольшом количестве сорбировать радий.

Исследования в динамических условиях барита, Decalso и клиноптилолита показали, что эффективность сорбции уменьшается с увеличением размеров зерен сорбентов и скорости пропускания раствора через колонку. Наибольшей эффективностью по десорбции радия с цеолитов и барита обладают растворы аммонийных солей - хлорид, нитрат. Указанные неорганические сорбенты могут быть использованы для выделения радия из сбросных технологических растворов уранового производства.

Радий избирательно сорбируется из растворов, содержащих микроколичества урана, тория, рутения, полония, висмута и свинца на пластинку, покрытую мелкодисперсным сульфатом бария. Для предотвращения адсорбции указанных элементов был подобран соответствующий раствор такого состава: 0,1 М раствор лимонной кислоты, 0,01 М раствор комплексона III и 0,2% сухого альбумина. Сульфат бария в смеси с желатином наносили на стеклянную пластинку. Для получения этой смеси в нагретый водный раствор желатина добавляли раствор сульфата аммония и раствор хлорида бария. Адсорбция радия заканчивалась через 3-4 часа.

Разделение элементов методом распределительной (экстракционной) хроматографии основано на различии в коэффициентах распределения элементов между двумя несмешивающимися растворителями, один из которых подвижен, а другой фиксирован на носителе. Применение гидрофобных носителей, способных прочно удерживать достаточное количество органического растворителя, открывает возможности для разделения близких по химическим свойствам элементов. К числу таких носителей относятся силиконированный силикагель, поливинилхлорид, фторопласт-4 и др.

При применении метода распределительной хроматографии для разделения ^{228}Ra и ^{228}Ac , отделение актиния проводится на колонке высотой 10 и диаметром 0,5 см, наполненной порошкообразным полимером трифторомоно-хлорэтилена зернением 200-350 меш с сорбированной на нём 0,15 М диэтилгексилфосфорной кислотой. Солянокислый раствор (0,012 N HCl) радия и актиния сорбируется на колонке, и радий вымывается малым объемом 0,79 М HCl . Актиний десорбируется с колонки 1,2 М HCl . Свинец и висмут - продукты распада ^{224}Ra - могут быть отделены от радия в результате их вымывания 0,36 М раствором соляной кислоты.

Метод бумажной хроматографии получил наибольшее применение в препаративной практике хроматографии. Основное преимущество метода состоит в том, что он позволяет разделять малые количества вещества (порядка долей микрограмма). Для характеристики эффективности хроматографического разделения элементов на бумаге используется величина R_f , называемая подвижностью.

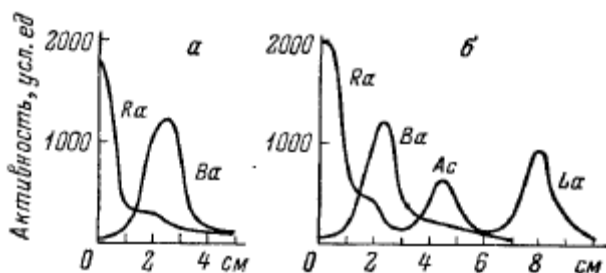


Рис. 54. Хроматограммы смесей радия и бария (а) и радия, бария, актиния и лантана (б), полученные на бумаге Ватман № 1 при элюировании смесью пропанола (80%), 2 М раствора HNO_3 и 4 М LiNO_3 .

Радий и барий можно разделить в азотнокислой среде с использованием в качестве органического растворителя пропилового спирта. Для улучшения качества разделения к

раствору HNO_3 добавляли азотнокислый литий. На **Рис. 54** показана хроматограмма (на бумаге Ватман № 1), полученная с пропанолом (80%) и 2М водным раствором HNO_3 и 4М LiNO_3 ; разделение отрабатывалось на радиоактивных изотопах ^{228}Ra и ^{140}Ba . Как следует из рисунка, разделение радия и бария в этих условиях не является количественным. Более того, разделение возможно только в случае, когда количество бария не превышает 10^{-7} - 10^{-5} г. Вместе с тем этот метод пригоден для отделения радия от актиния и лантана, имеющих R_f равную 0,25 и 0,47 соответственно.

Для бумажной хроматографии применяют бумагу с повышенной обменной ёмкостью, достигаемой в результате импрегнирования бумаги ионообменными сорбентами. В этом случае разделение зависит от типа нанесенного сорбента и не зависит от свойства применяемой бумаги.

Радий от актиния и франция можно отделить на бумаге, импрегнированной фосфатом, гидроокисью и вольфра-матом циркония. Бумагу пропитывают оксихлоридом циркония, а потом обрабатывают аммиаком или вольфраматом натрия. Полоски отмытой и высушенной импрегнированной бумаги помещают в атмосферу паров воды при 60° . Элюентами служат растворы аммониевых солей.

8.3.3 Экстракционное определение радия

Преимущества экстракционных методов перед другими методами разделения элементов известны. Весьма важным из них является возможность быстрого выделения как больших, так и ультрамалых количеств вещества в чистом виде. Несмотря на значительные преимущества, этот метод не нашел должного распространения в аналитической и препаративной химии радия, поскольку радий, являясь представителем щелочноземельных элементов, исключительно трудно переходит в органическую фазу. В большинстве описанных в литературе случаев применения экстракционных методов для отделения радия от различных элементов производится экстракция в органическую фазу именно отделяемых элементов, а не радия.

Тетрафенилборат радия экстрагируется из щелочного раствора (рН9) нитробензолом. Константа устойчивости тетрафенилбората радия ниже, чем у комплекса радия с натриевой солью ЭДТА. Это обстоятельство было положено в основу методики отделения радия от франция.

Методика отделения радия от актиния и продуктов распада радия и актиния основана на том, что радий в отличие от этих элементов не образует хелатов с теноилтрифторацетоном (ТТА) и остается в водной фазе. Эта методика применялась для выделения ^{227}Ac , полученного в результате облучения ^{226}Ra нейтронами. ^{227}Ac , распадаясь с испусканием β -частицы, образует ^{227}Th , затем ^{223}Ra и т. д. Поэтому облученный препарат ^{226}Ra содержит радиоактивные изотопы актиния, радия, свинца, висмута, таллия, тория и полония, переход которых в бензольную фазу, содержащую ТТА, зависит от рН водной фазы т.к. катионы с высоким зарядом (Th, Po, Bi) образуют более устойчивые комплексы, чем радий, и экстрагируются из более кислой среды.

Можно отделять радий от актиния, экстрагируя актиний 0,25 М раствором 1-фенил-3-метил-4-бензоил-пиразолона-5 в смеси бензола и 3,15 М октилового спирта из водного раствора с рН 2,6. Актиний количественно переходит в органическую фазу, а радий остается в водной фазе. Вместе с актинием экстрагируются торий и свинец, однако при реэкстракции актиния раствором 1 N HNO_3 достигается отделение от тория и свинца. Радий не экстрагируется трибутилфосфатом (ТБФ) из солянокислых растворов. Радий способен количественно экстрагироваться смесью ТТА и ТБФ в четырёх-хлористом углероде. Экстракция смесью ТТА и ТБФ благодаря образованию смешанных комплексов высокоэффективна и количественна при рН 4 для Ac^{3+} и рН 8 для Ra^{2+} . Проводя экстракцию этим методом при рН 5, можно отделять радий не только от актиния, но и от тория, полония, висмута, таллия, свинца и даже радона. Радон, как известно, в органических растворителях вообще имеет высокие коэффициенты распределения.

Экстракции радия можно осуществить растворами 8-гидро-оксихинолина (НОХ) и его 5,7-дихлор- и 5,7-дибром-производными в CHCl_3 . Радий экстрагируется из щелочных растворов (рН 10-12), и коэффициент распределения Ra в области исследованных концентраций экстрагента (0,1-2 М 8-гидрооксихинолина в CHCl_3) с концентрацией экстрагента увеличивается. Актиний и протактиний (V) экстрагируются с высокими коэффициентами распределения 0,1 М раствором НОХ в CHCl_3 , в то время как радий не экстрагируется. Актиний экстрагируется при рН 6,62, а протактиний - при рН 1,35. Радий может быть отделен от Ac, Np (IV), Am (III), Cm (III) и Pa (V) экстракцией 1,0 М раствором НОХ в CHCl_3 при 25° ; при рН 10,76 извлекается 50% радия. При добавлении к раствору НОХ или его хлор- и бромпроизводных н-бутиламина в отношении 1:1 экстракция радия улучшается из слабощелочных и ухудшается из сильнощелочных растворов. С помощью 8-гидрооксихинолина радий может быть отделен от висмута, который при рН 4 экстрагируется 0,1 М раствором НОХ в хлороформе.

Органические растворители используют для отделения радия от радиоактивных продуктов распада, а также тория и актиния. После обработки сухой смеси нитратов лантана и бария, содержащей ^{228}Ra , ^{228}Ac ,

^{228}Th и ^{224}Ra , абсолютным этиловым спиртом в остатке содержатся только барий, ^{228}Ra и ^{224}Ra , а также 5% ^{228}Ac и 10% ^{228}Th . Последние удаляют в результате повторных обработок этиловым спиртом. Из фильтрата удаляют ^{228}Th (добавлением нитрата тория и пиридина, в результате чего образуется желатинообразный осадок). В фильтрате остаются лантан и актиний, а также продукты распада радия, которые извлекают соосаждением с сульфидом свинца. Лантан и ^{228}Ac отделяют осаждением гидроксида или оксалата лантана.

Для отделения свинца, висмута и полония - продуктов распада радия - экстрагируют устойчивые дитизонатные комплексы этих элементов хлороформом. При pH 9 равным объемом раствора дитизона (0,1 г/л) в CHCl_3 экстрагируется 100% Pb, 70% Bi и 50% Po. Для удаления оставшихся следов свинца проводят 4 последовательных экстракции. Затем доводят pH до 2 и извлекают оставшиеся висмут и полоний. При этом значении pH в органическую фазу переходит 95% Bi и Po. Радий и в этом случае остается в водной фазе. Экстракция свинца дитизоном применяется также для отделения изотопов свинца ^{211}Pb (T= 36,1 мин.) и ^{212}Pb (T=10,6 часа) от изотопов ^{223}Ra и ^{224}Ra . Это отделение должно быть количественным, так как на основании результатов измерения активности выделенных изотопов свинца рассчитывают содержание соответствующих изотопов радия. Большие количества свинца от радия удаётся отделить, экстрагируя свинец в виде хлоридного комплекса четвертичным амином. Первоначально производят осаждение хлорида свинца концентрированной соляной кислотой и из раствора экстрагируют свинец 30%-м раствором четвертичного амина (Аликват-336) в бензоле. Затем к осадку хлорида свинца добавляют раствор 1,5 М соляной кислоты, охлаждают и центрифугируют. Осадок хлорида свинца отбрасывают и из раствора проводят вторую экстракцию в течение 2 мин. Органическую фазу отбрасывают, а водную фазу объединяют с водной фазой после первой экстракции. В полученной водной фазе содержится радий. В данном случае радий отделяется не только от свинца, но и от полония, урана и тория. Коэффициенты очистки составляют: по Pb и Bi - 10^4 , по U - $5 \cdot 10^4$ и по ^{230}Th - $5 \cdot 10^4$. Свинец - радиоактивный продукт распада радия - также может быть отделен от радия экстракцией 0,5 М раствором ТТА в бензоле из раствора с pH 4.

Торий может быть отделен от радия экстракцией 0,25 М раствором ТТА в бензоле при pH 2. Большие количества тория отделяют от радия обычно экстракцией из 8 N раствора азотной кислоты 40%-м раствором трибутилфосфата в бензоле. Актиний, помимо экстрагирования ТТА, может быть экстрагирован из раствора радия ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (ДЭГФК). Экстракцию актиния производят из азотнокислого раствора, при этом в органическую фазу вместе с актинием переходят свинец и висмут, так что экстракция с ДЭГФК может быть применена для отделения радия от радиоактивных свинца и висмута. В тех случаях, когда отделение актиния проводят с целью его измерения и тем самым определения ^{228}Ra , актиний необходимо отделять от возможных примесей радиоактивных свинца и висмута. Поэтому актиний реэкстрагируют в 1,5 М HBr, откуда висмут и свинец экстрагируют четвертичным амином Аликват-336 (хлорид метилтрикаприл аммония).

8.3.4 Электрохимическое отделение радия

Измерение радия в присутствии бария можно осуществить полярографическим методом. Гейровский показал, что потенциал выделения радия на ртутном электроде достаточно отличен от потенциала выделения бария, чтобы можно было измерить радий полярографически.

Для отделения радия могут быть применены электрохимические методы. Возможности этих методов были проверены уже в первые годы после открытия радия. Эффективность электрохимических методов выделения и разделения элементов в каждом отдельном случае определяется, с одной стороны, различием в величине потенциала выделения разделяемых элементов, и с другой - величиной этих потенциалов по отношению к потенциалу выделения водорода, т. е. их положением в электрохимическом ряду напряжений. Достаточная полнота разделения может быть достигнута при условии, что потенциалы выделения элементов с учетом их концентраций заметно отличаются друг от друга. Ввиду того что потенциал выделения радия равен -1,718 В по отношению к нормальному каломельному электроду, он может быть выделен из водного раствора только в виде амальгамы при электролизе с ртутным катодом.

При электролизе водных растворов хлорида бария и радия с ртутным катодом и платиновым анодом образующийся в начале процесса слой амальгамы более активен, чем последующие слои, что указывает на некоторое разделение бария и радия. М. Кюри и Дебьерн применяли ртутный катод для выделения амальгамы радия с последующим получением радия в виде металла. ^{226}Ra и ^{228}Ra от бария отделяют путём электролиза с ртутным катодом при плотности тока менее 15 а/дм^2 . Полученная амальгама разрушается разбавленными кислотами или водой.

Эффект разделения двух катионов на ртутном катоде ограничивается процессами, протекающими в диффузном слое, а эффективный коэффициент разделения, определяемый опытным путем, зависит от плотности тока. Коэффициент разделения бария и радия также зависит от концентрации электролита. При

использовании в качестве основного электролита хлористого бария (1-3N) коэффициент разделения увеличивается с ростом общей концентрации электролита. Коэффициент разделения, однако, не зависит от температуры (в интервале 15-58°) и от относительного содержания радия в пределах исследованных соотношений. Также установлено, что коэффициент разделения существенно не меняется при разделении в растворе гидроокисей бария и радия.

В электролизёре для разделения радия и бария используется принцип ртутного капельного электрода. Электролиз проводится в растворе бромистого тетраметил аммония или гидроокиси тетраэтиламмония при напряжении, соответствующем потенциалу выделения радия на ртутном катоде. В качестве анода использовалась платиновая проволока в виде концентрических колец. Капельки ртути, вытекающие из капилляра, проходили через электролит и собирались на дне аппарата уже в виде амальгамы, которую затем через кран выпускали в стакан с 0,5 N соляной кислотой. Как следует из **Рис. 55**, таким образом можно получить практически чистый радий при начальном отношении бария к радю, равном 1000. При содержании радия в растворе около 10^{-6} г за 3 часа может быть выделено 75% радия. Разделяя барий и ^{223}Ra у катода можно получить обогащение радием примерно в 3 раза. Относительная разность подвижностей ионов радия и бария составляет 7,2%. При определенной разнице в подвижностях ионов разделение тем больше, чем больший путь они проделывают.

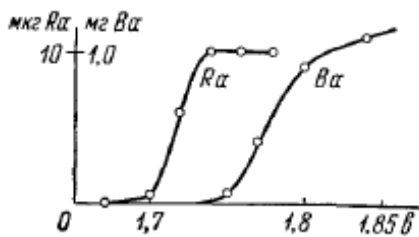


Рис. 55. Кривые выделения радия и бария на ртутном катоде Электролит: 30 мкг радия, 30 мг бария в 2%-м растворе гидроокиси тетраэтиламмония.

Константинов провёл экспериментальное и теоретическое исследование вопроса о разделении бария и радия при обмене между амальгамой и раствором. Было установлено, что равновесное состояние достигается через 15 мин.; коэффициент разделения остаётся равным 50 при изменении концентрации амальгамы бария от 0,2 до 0,4 N. Он практически не меняется при изменении концентрации раствора хлористого бария от 1 до 3 N. Коэффициент разделения в значительной мере зависит от температуры. Кинетика обмена между ионами в растворе и атомами в амальгаме прежде всего определяется скоростью диффузии вещества в амальгаме. Одновременно было установлено, что скорость электродной реакции типа $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{2+} + 2e^-$ на границе раздела фаз, определяющей наряду с диффузией

кинетику обмена, велика и не удаётся достичь условий, когда скорость обмена определялась бы скоростью электродной реакции.

При обмене с раствором, относительная концентрация радия в котором составляла 0,1%, была получена амальгама с относительной концентрацией радия 1,4%. Коэффициент разделения равен 50. В дальнейшем после разложения амальгамы разбавленной соляной кислотой полученный раствор использовался для получения амальгамы. В последнем случае относительная концентрация радия уже достигла 10%.

При выделении радия из ацетатных растворов с помощью амальгамы натрия радий извлекается в 10 раз лучше, чем Pu, Ac, U, Am, Np, Th, и в 100 раз лучше, чем Pa. Извлечение проводится из 7 M раствора ацетата натрия амальгамой, содержащей 3,5-4,0 мг-экв натрия в 1 мл. Извлечение радия, так же как и других исследованных элементов, зависит от количества добавляемой перед извлечением 1 N соляной кислоты. Максимальное извлечение радия в этих условиях достигает 50%. В присутствии носителей степень извлечения амальгамой из раствора уменьшается. У свинца и калифорния коэффициенты извлечения несколько выше, чем у радия.

Радий осаждается на различных катодах (Pt, Au, Ni, Си), что используется для получения препаратов для α -спектроскопии. Данных об отделении радия от сопутствующих элементов в результате выделения на катоде нет. При электролитическом выделении радия из нейтральных растворов на платиновом диске выход радия в отличие от других элементов составляет всего лишь 5-10%. При добавлении к раствору оксалата аммония выход радия повышается и достигает 10-20%. Проведено электролитическое выделение ^{224}Ra , предварительно отделенного от больших количеств тория, на платиновой проволочке из водного раствора, через который пропускали слабый ток двуокиси углерода. Сила тока при постоянном напряжении 50-100 В равнялась 10-20 ма. Радий был выделен с небольшим количеством бария. Полученный таким образом препарат использовался для изучения β -спектра. Выделение тория не имеет места в кислых растворах, а в щелочном растворе происходит выделение на катоде продукта распада радия - ^{212}Pb (ThB).

Радий в силу своих электрохимических свойств не может быть спонтанно (безтоковое осаждение) выделен из раствора. Однако можно полагать, что этим методом он может быть отделен от своих продуктов распада - висмута, свинца и полония, которые количественно осаждаются на более благородных металлах,

например полоний на серебре из 0,5 М раствора азотной кислоты в течение 2 час, а висмут (RaB) на никеле из 0,1 М раствора HCl, и т. д.

Электрофоретический метод разделения ионов на бумаге, в основу которого положено различие в подвижности ионов, также был применён для отделения радия от некоторых элементов. При использовании в качестве электролита применялся 0,1 М раствор молочной кислоты и градиенте потенциала 5 в/см и токе 20 ма радий вместе с барием может быть отделен от многих элементов, в том числе от продуктов распада радия, урана и тория. Радий мигрирует быстрее, чем свинец и висмут. Отделение радия от его долгоживущих продуктов распада проводили на полосках бумаги длиной 1-2 м. Перед разделением бумагу смачивали 0,1 М раствором молочной кислоты. Концы бумаги помещали в ячейки с электродами, заполненные электролитом. Градиент потенциала в зависимости от общей длины бумаги составлял 3,5 или 7 в/см. Разделение проводилось в течение 20-24 час. Зоны с нерадиоактивными веществами определялись обычными химическими методами; зоны, содержащие радиоактивные изотопы, - методом автордиографии. Отделение небольших количеств радия от дочерних продуктов - свинца, висмута и полония - с этим же самым растворителем может быть выполнено количественно и за короткий срок (1 час).

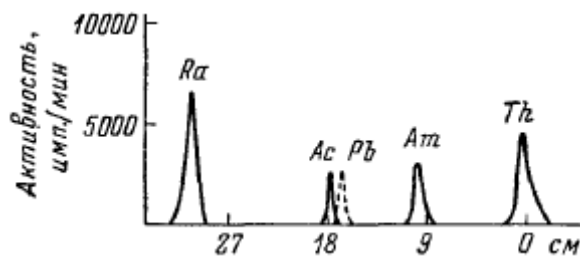


Рис. 56. Данные по отделению радия от актиния, америция, свинца и тория методом высоковольтного электрофореза. Комплексообразователь - 0,7 М раствор α -гид-рооксиизомасляной кислоты с pH 2,1; время разделения 45 мин

Отделение Радия от актиния, тория, свинца и висмута проводят методом высоковольтного электрофореза. Для разделения применяются полоски бумаги размером 44x3 см. Положение зон определяются с помощью низкофоновых высокочувствительных α - и β -детекторов. Концентрация электролита 0,05 М, напряжение 500 В, температура 15°. Время разделения 35 мин. В качестве комплексообразователя используют растворы лимоннокислого аммония (ЦИТ), нитрилтриуксусной кислоты (НТУК) и ЭДТА. Выделение радия от америция, актиния, свинца и тория методом высоковольтного электрофореза (комплексообразователь 0,7 М α -гидрооксиизомасляная кислота с pH 2,1, высокий градиент напряжения (90 в/см), время разделения 45 мин) осуществляется эффективно (**Рис. 56**).

8.3.5 Отделение радия методом возгонки

Разделение элементов методом возгонки основано на летучести некоторых их соединений: хлоридов, фторидов и т. д. Наиболее просто и быстро разделение осуществляется в кварцевой трубке с градиентом температур, через которую пропускают газ-носитель: кислород, аргон, хлор, смесь четыреххлористого углерода и хлора. Достоинством метода является возможность выделения индикаторных количеств радиоэлементов без носителя.

Бромид радия менее летуч по сравнению с бромидом бария: бромид радия возгоняется при 900°, в то время как бромид бария - при 820°. Таким образом, после термической обработки в оставшейся массе вещества наблюдается некоторое обогащение радием.

Предложено методом возгонки проводить отделение радия от своих продуктов распада - висмута и свинца, а также и от изотопов тория. Известно, что при 800° хлориды тория, висмута и свинца практически количественно уносятся током хлористого водорода или хлора, в то время как хлориды бария и радия в этих условиях не улетучиваются. Исследование проводилось с препаратами радиотория (^{228}Th), содержащими ThX (^{224}Ra), ThV (^{212}Pb) и ThC (^{212}Bi). Обнаружено, что отгоняется 80-95% ^{228}Th и практически 100% ^{212}Pb . При этом сульфат бария переходит в хлорид и на конце трубки с поглотителем собирается гексахлорэтан, который может быть легко удален из раствора кипячением. Потерь радия-224 обнаружено не было. Отгоняется практически 100% ThV и от 80 до 100% радиотория. Изотоп висмута ThC также оказывается в отгоне.

Опыты, проведенные с хлоридом бария-радия, показали, что, несмотря на отсутствие изменений твердой фазы (переход из бромида в хлорид), ThV и RdTh при 800° уносятся током HCl так же хорошо, как и из бромида. Свинец-212, изоморфно замещающий барий, при этой температуре настолько летуч, что он полностью уходит из сильно разрыхленной кристаллической решетки хлорида бария. Между тем ток воздуха при этой же самой температуре совершенно не уносит ни радиотория, ни свинца, возможно, из-за окисления этих элементов. При более низких температурах, например при 500°, отгоняется 30-40% свинца-212, а радиоторий количественно остается в лодочке. В токе HCl и CCl₄ при высоких температурах уносятся также все обычные загрязнения - следы железа, алюминия, кремнекислоты.

На этом принципе основаны методики получения радиоактивных продуктов распада радия без носителя. Например, можно отделить свинец от тория. Для этого сначала при 800° отгоняют свинец (RaD или ThB) и радиоторий. Затем производят отгонку ThB или RaD уже без радия при 500° в токе HCl. В этом случае за 1,5 часа улетучивается 90% ThB. При такой отгонке ThB и RdTh осаждаются без носителя на холодном конце трубки и в первой промывной склянке. Из трубки изотопы свинца легко смываются разбавленной азотной кислотой. Если трубка новая, то радиоторий также смывается со стекла полностью.

Этот метод удобен при работе с концентрированными препаратами радия и мезотория (^{228}Ra). После вскрытия ампулы вся операция заключается в насыпании соли в лодочку и пересыпании ее в ампулу после нагрева в печи. Через 2-3 часа после вскрытия ампулы можно снова иметь запаянный препарат радия, а выделенные из них ^{228}Th , RaD, Po и ThB получить в соляно-или азотнокислом растворе практически свободными от носителей.

При нагреве смеси сульфатов и хлоридов бария-радия при $700-1000^{\circ}$ концентрация радия в хлориде (по отношению к барию) возрастает. Эта разница увеличивается с ростом температуры нагревания смеси.

8.4 Определение радия в природных и промышленных объектах

Рассмотрим теперь методы анализа типичных образцов, содержащих радий, методы радиохимической очистки радия, схемы растворения образцов, выделения и определения радия. Встречающиеся в аналитической практике радийсодержащие образцы разделены на несколько групп: рудные образцы, образцы из отвалов уранового производства и образцы с низким содержанием радия - вода, почва, пищевые продукты и биологические объекты. Будут также рассмотрены методы анализа смеси радиевых изотопов.

Ввиду того что содержание радия в образцах, как правило, мало и в ходе химических операций по его выделению возможны значительные потери, к анализируемому образцу добавляется носитель радия, выход которого может быть точно определен. Наиболее часто носителем служит барий. Используется также свинец, который на заключительной стадии методики сравнительно просто может быть отделен от радия.

8.4.1 Анализ руд и остатков от переработки руд

Эманационные методы определения радия получили очень широкое распространение в аналитической химии радия. Одной из положительных черт этого метода является возможность использования простой измерительной аппаратуры, типа ионизационного электрометра СГМ, пригодного для работы в полевых условиях. Однако анализ радия в рудных образцах требует предварительного переведения их в раствор, что в полевых условиях связано с определенными трудностями.

Несмотря на то что радон может быть полностью извлечён из образца в результате его плавления, этим методом извлечения радона практически не пользуются, а производят полное растворение образца с последующим извлечением радона с газом-носителем, продуваемым через полученный раствор.

Растворение силикатного образца является подготовкой пробы к эманационному определению радия-226 и 224. Переведение тонко растёртой пробы в растворимое состояние осуществляется сплавлением с содой и едким натром с соотношением $\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3=5:2$. Количество плавня берётся в зависимости от природы образца: 7-кратное количество для силикатной пробы и 25-кратное для циркона. Сплавление проводят в железных тиглях, предварительно обработанных 2-3%-й соляной кислотой. Во избежание потерь радия к навеске образца весом 0,5-5,0 г добавляют 0,05 г хлористого бария, в дальнейшем выполняющего роль носителя радия. После этого проводят сплавление до тех пор, пока масса не станет однообразной. Полученный сплав растворяют в воде, а оставшийся осадок - в соляной кислоте. После объединения этих растворов производят осаждение сульфата бария с последующим переведением его в карбонат путём сплавления с содой. Полученный карбонат бария-радия растворяют в соляной кислоте. Вообще говоря, при анализе сравнительно простых по составу проб не обязательно удалять из раствора все посторонние элементы, и можно обойтись без осаждения сульфатов бария-радия. Важно, чтобы конечный раствор был прозрачен и не содержал коллоидальной кремневой кислоты. Получающийся после растворения сплава в воде осадок растворяют при нагревании в небольшом объеме кислоты. Существует метод переведения сульфата радия в растворимую форму с помощью комплексообразователя - ЭДТА и ионообменных смол. Соли этилендиаминтетрауксусной кислоты способны образовывать прочные внутрикомплексные соединения с щелочноземельными металлами. Константы нестойкости комплексных производных натриевой соли ЭДТА настолько малы, что в горячих растворах её способны растворяться почти все нерастворимые соединения двухвалентных металлов, за исключением сульфидов и ферроцианидов. Двухзамещенную соль ЭДТА переводят в четырехзамещенную путем растворения в избытке соды Na_2CO_3 . К полученному осадку сульфата бария-радия приливают горячий раствор, содержащий 10% трилона Б и 10%

Na_2CO_3 . Раствор с осадком энергично встряхивают и нагревают на водяной бане до полного растворения осадка. Использование трилона Б позволяет значительно сократить время анализа, не производя полного отделения кремнекислоты и гидролизующихся катионов, так как трилон Б удерживает их в растворе; отпадает также необходимость отмывания осадка карбонатов от сульфат-ионов.

Барий-радий из их сульфатов в раствор переводят, смешивая сульфаты с анионообменной смолой. При 60° барий-радий переходит в раствор за 0,5 часа. Ион SO_4^{2-} вымывается из смолы 1N NaOH. С тем чтобы барий и радий не увлекались раствором щелочи, к анионообменной смоле добавляют небольшое количество катионообменной смолы в H^+ -форме. Барий-радий после удаления Na_2SO_4 вымывают раствором 1 N HCl. Исследуемый образец весом 0,5-5,0 г иногда подвергают сплавлению в смеси с 6-10-кратным количеством перекиси натрия и едкого натра. Из полученного после растворения сплава щелочного раствора осаждали сульфат бария-радия, который затем растворяли в щелочном растворе трилона Б. Основным преимуществом этого ускоренного метода является полное отсутствие операции фильтрования. Предложено обрабатывать образцы тугоплавких силикатов и окислов плавиковой кислотой, затем сплавлять с фторидом калия. Если образовавшийся застывший расплав не растворяется, то следует проводить 1-2 сплавления с пиросульфатом натрия или полученный фторидный сплав смачивать серной кислотой и нагревать. В результате этого происходит образование пиросульфата, который сплавляется с силикатным материалом (вернее с оставшейся частью). Для вскрытия пород и минералов, содержащих 50- 0% кремнекислоты, используется сплавление с фтористым аммонием при $600-650^\circ$. При этом кремнекислота улетучивается в виде SiF_4 . На 1 г кремневой кислоты берут 4 г фторида аммония. Исчезновение на стенках тигля белого налёта и прекращение выделения белых паров свидетельствует об окончании реакции между фторидом аммония и кремневой кислотой и о полном удалении SiO_2 . В зависимости от состава исследуемого образца его после прокалывания растворяют в соляной кислоте, либо сплавляют с 7-8-кратным количеством перекиси натрия. В последнем случае для связывания избыточного фтора, мешающего полноте осаждения сульфатов бария-радия, добавляют борную кислоту.

Иногда после сплавления силикатных проб (с повышенным содержанием тория) с NaOH и Na_2CO_3 не удаётся полностью перевести сплав в раствор. В этих случаях применяют перекись натрия. Однако использование железных тиглей для сплавления приводит в последующем к извлечению большого количества железа, препятствующего растворению полученного сплава. В связи с этим сплавление указанных образцов с перекисью натрия и углекислым барием проводят в корундовых тиглях при температуре не выше $600-700^\circ$. Полученный после выщелачивания осадок растворяют затем при нагревании в смеси концентрированной соляной и 0,5 М лимонной кислот. Лимонную кислоту применяют для стабилизации кремневой кислоты. Радон и торон удаляются из полученного раствора по мере их накопления. При анализе монацита - минерала, представляющего фосфат редких земель цериевой группы с высоким содержанием тория, разложение образца весом не более 0,1 г производят концентрированной ортофосфорной кислотой. Метод требует дополнительного разложения силикатного осадка (кроме того, при перегреве раствора могут выпадать метафосфаты редких земель). Образцы горных пород и минералов могут быть растворены в результате их обработки плавиковой кислотой и смесью концентрированной ортофосфорной и плавиковой кислот. Радийсодержащие остатки переработанных урановых руд, включающие кремнекислоту, сульфаты бария и свинца, могут быть растворены в результате обработки минеральными кислотами, сплавления или, наконец, выщелачивания. После того как анализируемый образец переведен в раствор, ^{226}Ra определяют эманационным методом.

Анализируемый раствор подкисляют до концентрации кислоты 1N, и кислый раствор переводят в эманационную колбу. ^{222}Rn удаляют пропусканием через раствор воздуха или азота из баллона. Объем пропускаемого воздуха должен примерно в 12 раз превышать объем раствора. По окончании дезаманирования раствора замечают время, являющееся затем нулевой точкой накопления ^{222}Rn . Колбу герметизируют на несколько дней (в зависимости от содержания радия). По прошествии этого времени колбу подключают к эманационной установке. Радоновую ловушку заполняют активированным углем с размером зёрен 6-8 меш и охлаждают. Охлаждают также и предыдущие, предназначенные для конденсации паров воды, смесью сухого льда и ацетона или какой-либо другой аналогичной смесью. Систему откачивают (за исключением эманационной колбы) до давления 1 мм рт. ст. Затем через раствор начинают пропускать воздух со скоростью 1 л/мин. Замечают время окончания данной операции, которое соответствует окончанию накопления радона и началу его распада. Эманационная колба отсоединяется и герметизируется. Откачивая ловушку с радоном в течение 5 мин., десорбируют радон и переводят его в α -сцинтилляционную измерительную ячейку. Методику определения отработывают на растворах с точно известным содержанием радия. Фоновые значения холостого опыта находят в результате анализа дистиллированной воды. При измерении активности в течение 20 мин. можно зарегистрировать 0,1 пкюри ^{226}Ra в образце объёмом в 1 л. Активность ^{226}Ra рассчитывают по уравнению

$$A = \frac{I(t)}{EF(t)(1 - e^{-\lambda t})}, \quad (37)$$

где A - число распадов в 1 мин ^{226}Ra ; $C(t)$ - число импульсов в 1 мин., регистрируемых при распаде ^{222}Rn и его дочерних продуктов через время t после отделения; λ - постоянная распада ^{222}Rn ; t - время накопления радона; $F(t)$ - фактор накопления или распада радоновой цепочки (сумма экспоненциальных членов уравнения (27)); E - эффективность счёта системы. Эффективность счёта системы устанавливают измерением стандартного раствора ^{226}Ra , в котором радон и радий находятся в радиоактивном равновесии. E рассчитывается из отношения $I'(t)/S$, где $I'(t)$ - число импульсов в 1 мин радона и его продуктов распада через время t после отделения от стандартного раствора; S - число распадов в 1 мин ^{226}Ra в стандартном растворе. В величину $I(t)$ необходимо ввести поправки на холостой опыт и фон счетчика.

В тех случаях, когда не требуется точности определения радия более 10%, можно воспользоваться методикой, основанное на экстракции ^{222}Rn из раствора гексаном. Известно, что коэффициент распределения радона при 25° в системе гексан-вода равен 80. Коэффициент распределения для системы гексан-водная фаза (60% объёмн. HNO_3 и 20% объёмн. HCl) равен 99. Поэтому к кислому раствору после его продувания воздухом добавляют гексан и сосуд на несколько дней герметизируют. Затем гексан переводят в пробирку, которую герметизируют и передают на измерение γ -активности. Измерение проводят на сцинтилляционной установке.

Для прямого определения радия по α - или γ -излучению необходимо радий, содержащийся в образцах породы или растворах, выделить в осадок, применяя для этого осаждение с носителем. Иногда бывает необходимо провести несколько переосаждений, осуществляя таким образом радиохимическую очистку от других α -излучающих веществ. Соосаждение радия с хлоридом бария используется для анализа технологических растворов уранового производства. Метод основывается на свойстве хлоридов бария и радия выпадать в осадок из концентрированных растворов соляной кислоты. Необходимым условием данного метода должно быть отсутствие сульфат-ионов в растворе. Осаждение хлоридов бария-радия имеет по сравнению с осаждением сульфатов одно весьма существенное преимущество, заключающееся в хорошей очистке данного осадка от других элементов. Осадок сульфата бария, как известно, способен в значительной мере увлекать различные примеси из раствора. В тех случаях, когда в растворе все-таки имеются ионы SO_4^{2-} , в качестве первоначального носителя используют свинец. Сульфат свинца осаждают добавлением серной кислоты и затем растворяют в концентрированной соляной кислоте.

Осаждение хлорида бария-радия производят добавлением холодной смеси (6:1) концентрированной соляной кислоты и эфира. Отделенный центрифугированием осадок промывают той же холодной смесью HCl и эфира, затем растворяют в воде. Для проведения дополнительной очистки производят переосаждение. Осадок растворяют в 1N азотной кислоте и раствор наносят на подложку. Для получения хорошего ровного слоя к раствору на подложке добавляют несколько капель 1N серной кислоты и упаривают его на подложке досуха. Этот метод в применении к свежим растворам даёт хорошее отделение радия от других α -излучающих веществ, присутствующих в радиоактивных рудах, за исключением актиния, 10% которого переходит в осадок при анализе растворов, содержащих сульфат-ионы.

Иногда сбросные растворы рудоперерабатывающих производств содержат α -излучающие изотопы тория, вероятно, находящиеся в состоянии радиоколлоидов, поскольку они оказываются в окончательно полученной радиевой фракции. По-видимому, это присуще сравнительно старым растворам. (Напомним, что в истинных растворах торий может быть увлечен сульфатом свинца, но ни в коей мере не увлекается хлоридом бария). Тем не менее, во избежание такого рода ошибок можно воспользоваться следующей простой схемой.

Радий из растворов соосаждают с сульфатами бария и свинца, которые затем растворяют в щелочном растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты, и сульфат бария переосаждают из этого раствора путем его подкисления уксусной кислотой. В случае необходимости проведения дополнительной очистки сульфат бария-радия может быть снова растворен в щелочном растворе ЭДТА и вновь выделен в виде сульфата. Применение такого сильного комплексообразователя, как ЭДТА, предохраняющего торий, а возможно, и другие α -активные естественные элементы от соосаждения с сульфатом бария-радия, позволяет использовать большие количества свинца-носителя, необходимые для полного выделения радия из больших объемов исследуемых растворов. Ввиду того что сульфат свинца не выпадает в осадок из уксуснокислых растворов ЭДТА, радий соосаждают с небольшим количеством сульфата бария. Сульфат бария является хорошим носителем для следовых количеств тория, и потому в аналогичных случаях всегда следует применять ЭДТА. Введение в раствор ЭДТА позволяет добиться наилучшего отделения радия от урана, тория и полония. Коэффициент очистки более $2 \cdot 10^4$. Очистка от других долгоживущих, но менее распространенных α -излучателей - протактиния и актиния, имеющих α -активные дочерние продукты, не проверялась. Извлечение радия в данной методике около 95%.

Очистка радия от этих α -активных веществ может быть произведена путем экстракции сначала ацетилацетоном, растворенным в хлороформе, из раствора с pH 1, а затем раствором ТТА в бензоле при pH 1 и при pH 3. После экстракции в водную фазу добавляют ЭДТА и с помощью сульфата аммония производят осаждение сульфата бария, который идет на измерение α -активности. Метод определения ^{226}Ra и ^{224}Ra в слое сульфата радия не уступает эманационному по чувствительности, требует меньше оборудования и отличается большой производительностью. После растворения пробы и введения в раствор бария осаждают гидроокиси с целью очистки раствора от железа, алюминия, циркония и др. Сульфат бария осаждают серной кислотой 1:1 из аммиачного раствора с последующей нейтрализацией до слабокислого. При таком осаждении сульфат бария получается мелкокристаллическим и клейким, что позволяет наносить его на фильтр ровным неосыпающимся слоем. Нанесение осадка на фильтр производят через 18-19 час после осаждения, когда осадок уже окончательно сформируется. После высушивания фильтра производят первое измерение α -активности. В это время α -активность ^{224}Ra и продуктов распада почти максимальна, тогда как α -активность ^{226}Ra и продуктов его распада составляет - 30% от максимальной. Второе измерение проводят через 10-12 суток после осаждения сульфатов; в это время активность ряда ^{224}Ra близка к минимальной, а активность ряда ^{226}Ra в 2,5 раза выше по сравнению с первым измерением. В ходе анализа осадок сульфатов бария-радия не зманирует. Содержание радия-226 и 224 в пробе определяют путем сравнения с эталонами.

В тех случаях, когда на заключительной стадии анализа необходимо иметь радий в чистом виде, в качестве носителя при выделении радия из полученного раствора следует использовать свинец. Преимущество свинца перед барием состоит в том, что после соосаждения радия со свинцом последний может быть отделен сорбцией его хлоридного комплекса на анионообменной смоле (Дауэкс-1) или экстракцией хлоридного комплекса свинца четвертичным амином. Коэффициенты очистки радия в обоих случаях составляют 10^4 для свинца и полония, $5 \cdot 10^4$ - для урана и $5 \cdot 10^3$ - для ^{230}Th .

Коэффициент очистки радия от актиния в растворах без редкоземельного удерживающего носителя мал и достигает всего лишь 2. Ввиду того что с испусканием α -частиц распадается только 1,2% ядер ^{227}Ac , а накопление α -излучающих продуктов распада актиния идет гораздо медленнее накопления дочерних продуктов распада радия, в результате анализа радия будут вносить заметную ошибку только большие количества актиния. Для определения ^{226}Ra в сбросных растворах уранового производства разработана методика, в основе которой лежит соосаждение радия со свинцом с последующим их разделением на анионообменной колонке. Данный радиохимический метод даёт удовлетворительные результаты при анализе проб карбонатных и сульфатных выщелачивающих растворов, а также растворенных руд и их остатков. Примеси удаляют в основном при осаждении сульфата свинца. Отделение от α -излучателей, сопровождающих радий, проводят в ходе соосаждения радия с нитратом свинца. Методом анионного обмена радий дополнительно очищают от изотопов урана, полония, висмута и протактиния. Радиохимическая чистота выделенной фракции радия подтверждается данными α -спектрометрии. (Полученный перед измерением раствор радия не содержит растворимых солей). Методика определения радия состоит в следующем.

Доводят 500 мл осветленного раствора с помощью концентрированной азотной кислоты до pH 1 и нагревают до 70° . При перемешивании раствора магнитной мешалкой (в оболочке из тефлона) добавляют 5 мл раствора носителя - нитрата свинца (100 мг/мл свинца) и затем осторожно приливают 60 мл серной кислоты (1:1). Раствор перемешивают в течение 1 часа. Отстаивают осадок и раствор осторожно декантируют. Осадок переводят в центрифужную пробирку на 50 мл, смывая 1 М серной кислотой, центрифугируют, и раствор отбрасывают. Растворяют осадок сульфата свинца, добавляя в пробирку 5 мл 6 М раствора ацетата аммония. Добавляют 25 мл 25%-го раствора карбоната натрия и перемешивают в течение 15 мин., в результате чего образуется карбонат свинца. Осадок центрифугируют и растворяют в 3 М азотной кислоте до прекращения выделения CO_2 . Добавляют воду и нагревают до растворения нитратов. Общий объем после добавления кислоты и воды должен составлять 5-7 мл. Если соли полностью не растворяются, то опять добавляют 25 мл карбонатного раствора и следующие после этого операции повторяются. После растворения солей центрифужную пробирку охлаждают льдом и добавляют 30 мл дымящей азотной кислоты. Выпавший осадок нитрата свинца отделяют от маточного раствора центрифугированием. Центрифужную пробирку ставят на водяную баню и для предотвращения разбрызгивания раствора накрывают стеклом. Для удаления избытка кислоты раствор нагревают в течение 30 мин., добавляют 30 мл воды и, если необходимо для растворения солей, раствор нагревают. Для осаждения хлорида свинца к раствору по каплям добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты, непрерывно перемешивая раствор. Осадок центрифугируют и раствор пропускают через колонку объемом 15 мл, заполненную смолой Дауэкс-1Х8 (100-200 меш) и 1,8 М соляной кислотой. Скорость элюирования 1 мл/мин. Вытекающий раствор, содержащий только радий, собирают в стакан на 150 мл. К осадку хлорида свинца приливают 35 мл воды и нагревают на водяной бане, помешивая до полного растворения осадка. По каплям приливают 6 мл концентрированной соляной кислоты (при постоянном перемешивании). Охлаждают льдом и центрифугируют. Раствор сорбируют на колонке и элюируют 15 мл 1,8 М соляной кислоты. Полученный раствор радия объединяют с

предыдущим, а осадок свинца отбрасывают. Раствор радия выпаривают досуха, но не прокаливают. Добавляют 10 мл азотной кислоты и выпаривают досуха с целью разрушения органических веществ. Стакан обмывают небольшим количеством 1М азотной кислоты, и раствор переводят в мерную колбу на 10 мл. Аликвоту (0,2 мл) выпаривают на подложке из нержавеющей стали и измеряют α -активность. Измерение проводят немедленно. Если это невыполнимо, пробу перед разбавлением кипятят в течение 2-3 час. Выход радия, независимо от вида исходных образцов (твердые или жидкие), составляет 77%. В данные измерений α -активности необходимо ввести соответствующие поправки. Общее время анализа параллельных образцов составляет 6-8 час. Чувствительность методики 5-10 расп/мин-л.

Урановая смоляная обманка легко растворима в азотной кислоте, что используется для разложения образцов этого типа. В остающемся нерастворимом осадке содержится радий в количестве 10^{-12} г/г. Радийсодержащий остаток в случае необходимости определения в нём радия обрабатывают плавиковой кислотой и затем сплавляют с содой с последующим растворением в азотной кислоте. Подобную обработку применяют и в отношении карнотитовых руд. Свинец- и барийсодержащие остатки растворяют смесью азотной, плавиковой и хлорной кислот. Для извлечения свинца сухой остаток заливают раствором ацетата аммония. Барий-радийсодержащий нерастворимый остаток сплавляют с карбонатом натрия. Во избежание возможных потерь радия в раствор ацетата аммония добавляют сульфат аммония. Сульфатно-силикатные остатки, подлежащие определению в них радия, обрабатываются плавиковой и серной кислотами для удаления кремнекислоты. Из полученного раствора, содержащего сульфаты свинца и бария, извлекают свинец, обрабатывая сульфатный осадок горячим насыщенным раствором ацетата аммония, содержащим небольшое количество сульфата аммония, предотвращающего растворение сульфата бария. Эту операцию повторяют, оставшийся осадок, почти не содержащий свинца, опять обрабатывают серной и плавиковой кислотами, и получаемый сульфат бария и радия сплавляют с 10-кратным количеством соды.

Для определения состояния равновесия между различными радиоактивными семействами в образцах радиоактивных руд необходимо знать содержание не только ^{226}Ra , но и остальных изотопов радия, являющихся членами других радиоактивных семейств. В таких случаях производят выделение радия-226 и 223. ^{224}Ra определяют по активности выделенного ^{212}Bi , а содержание продуктов распада ^{222}Rn - по содержанию ^{214}Bi и ^{210}Po . Такой анализ позволяет определить, находится ли ^{226}Ra в равновесии с ^{222}Rn и другими продуктами распада. Образец весом 1 г или менее (в зависимости от его активности) сплавляют при красном калении с 4-5 г перекиси натрия в никелевом тигле. Полученный расплав после охлаждения растворяют в воде, нейтрализуют соляной кислотой, к полученному после растворения образца солянокислому раствору добавляют висмутовый носитель. Для осаждения сульфида висмута раствор насыщают сероводородом. В осадок вместе с сульфидом висмута переходят все изотопы висмута и ^{210}Po . В оставшемся фильтрате проводят осаждение фосфата циркония с последующим переосаждением оксалата празеодима для определения ^{230}Th и ^{227}Th . В фильтрат после осаждения фосфата циркония добавляют барий и осаждают сульфат бария, являющийся носителем радия-226 и 223. Повторные осаждения показывают, что анализируемые изотопы количественно выделяются из растворов (в растворе остается не более 1-2% полония, висмута и радия). Полученные осадки сульфата бария-радия смешивают с сульфидом цинка (люминофором) и измеряют их активность на установке с фотоумножителем, регистрирующим сцинтилляции, вызванные α -частицами. Количества радия-226 и 223 рассчитывают по изменению α -активности во времени.

Содержание радия и его изотопов ^{223}Ra и ^{224}Ra в сточных водах уранового и ториевого производств определяют по измерению активности их дочерних продуктов распада - ^{211}Pb и ^{212}Pb ; присутствующий ^{226}Ra определяют эманационным методом. Определение ^{223}Ra основывано на измерении экстрагированного дитизоном дочернего ^{211}Pb ($T=36,1$ мин). Если этой экстракции предшествовало отделение радия от макроколичеств свинца, то экстракцию ^{211}Pb дитизоном начинают не ранее чем через 3 часа после отделения, с тем чтобы дать возможность накопиться ^{211}Pb . Во избежание загрязнения его дочерним продуктом распада ^{226}Ra ^{214}Pb раствор для удаления ^{222}Rn кипятят. Если по какой-либо причине в исследуемом растворе окажется ^{224}Ra , не являющийся членом уранового ряда, то при измерении α -активности ^{211}Pb необходимо ввести поправку на присутствие ^{212}Pb ($T=10,6$ часа). Эту поправку легко найти, так как через 4 часа после выделения свинцовой фракции ^{211}Pb практически полностью распадается.

Радий-224 - член ториевого радиоактивного ряда, и потому может присутствовать в сточных водах ториевого производства. Через 16-24 часа после получения азотнокислого раствора, содержащего радий, из него можно провести экстракцию ^{212}Pb дитизоном. Измерения α -активности выделенной свинцовой фракции следует начинать через 3,5 часа после выделения, что обеспечивает распад свинца-211 и 214, присутствие которых не исключено.

Определение содержания ^{228}Ra в рудах и растворах рудного производства представляет особую аналитическую проблему, обусловленную в основном трудностью измерения активности ^{228}Ra , испускающего мягкие β -частицы. В связи с этим определение ^{228}Ra производится по его дочернему

продукту ^{228}Ac (MsTh_2), $T=6,1$ часа. Существует два подхода к измерению активности ^{228}Ac : в одном случае производят выделение равновесного актиния и в другом - измеряют активность ^{228}Ac в препарате ^{228}Ra даже в присутствии ^{226}Ra .

Метод, применяющийся для определения ^{228}Ra в ториевых образцах, основан на разделении тория и его радиоактивных продуктов распада экстракцией раствором ТГА в бензоле. В присутствии лантана и свинца, являющихся удерживающими носителями, торий экстрагируют из раствора с рН 2. После растворения ториевого образца раствор нейтрализуют едким натром до начала образования гидроокиси тория (рН 2). Торий затем экстрагируют ТГА, а в водной фазе остаются его продукты распада. Водную фазу доводят до рН 6 и производят экстракцию лантана, актиния и свинца. Процесс экстракции повторяют с новой порцией ТГА и записывают время окончания экстракции, являющееся нулевым временем отделения актиния от радия. ^{228}Ac реэкстрагируют 0,1 N азотной кислотой. Из полученного азотнокислого раствора осаждают сульфид свинца и после удаления из раствора сероводорода производят осаждение оксалата лантана-актиния. Высушенный осадок периодически измеряют периодически в течение 12 или более часов. Радиохимическую чистоту осадка контролируют по периоду полураспада. Полученную кривую распада экстраполируют ко времени отделения актиния от радия.

Актиний-228 может быть отделен от радия экстракцией ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой, растворенной в *n*-гептане. Из органической фазы актиний реэкстрагируют вместе с висмутом и свинцом разбавленной бромистоводородной кислотой. Образующиеся бромидные комплексы свинца и висмута затем экстрагируют четвертичным амином Аликват-336. Выход ^{228}Ac составляет 86%. Измерению активности ^{228}Ac может помешать присутствие ^{227}Ac , являющегося также β -излучателем. Однако, используя существенную разницу в энергиях испускаемых этими изотопами β -частиц и применяя соответствующие фильтры, можно добиться надежного определения ^{228}Ac . Если же по какой-либо причине полученная фракция радия содержит значительные количества ^{227}Ac , то перед осаждением сульфата свинца в анализируемый раствор вводят лантан в качестве удерживающего носителя. После этого следует подождать некоторое время, необходимое для накопления в осадке сульфата свинца-радия ^{228}Ac .

^{228}Ac отделяют от ^{228}Ra экстракцией 0,1 M раствором ТГА и 0,1 M раствором ТБФ в четыреххлористом углероде. При этом получающиеся коэффициенты очистки актиния от радия выше, чем при экстракции ТГА. Для разделения ^{228}Ac и ^{228}Ra также применяется распределительная хроматография с использованием в качестве экстрагента ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты, нанесенной на порошкообразный полимеризованный трифтормонохлорэтилен. Аналогичная методика с изменениями, связанными с выделением радия с сульфатом свинца, позволяет определять в больших образцах (~50 г) до 10^{-12} кюри ^{228}Ra . Коэффициенты извлечения радия и актиния составляют 95%. При анализе торийсодержащих образцов на ^{228}Ra применяют методику, основывающаяся на различии в устойчивости лактатных комплексов тория, радия и актиния. При обработке больших количеств тория представляется целесообразным удалить основную долю его экстракцией из 8N раствора HNO_3 40%-м раствором трибутилфосфата в бензоле. Разделением на колонке с катионообменной смолой и с использованием лактата аммония можно получить ^{228}Ac без носителя с выходом 70-80%.

Известен также метод определения ^{228}Ra , основанный на выделении из радиевой фракции ^{228}Ac на гидроксиде железа. Выделенный сульфат бария-радия переводят в карбонат, который затем растворяют и проводят несколько осаджений гидроокиси железа. Затем вновь осаждают карбонат бария-радия и после накопления в осадке ^{228}Ac осадок растворяют, а актиний выделяют на гидроокиси железа; для радиохимической очистки ^{228}Ac проводят переосаждение гидроокиси и осаждение сульфидов свинца и висмута. Выход ^{228}Ac определяют по выходу носителя-железа.

Определение ^{228}Ra в сбросных водах, содержащих различные радиоактивные элементы, включая продукты деления, может быть выполнено с применением соосадительных, экстракционных и ионообменных процессов разделения. Методика требует значительных затрат времени, но позволяет получить высокую степень очистки радия от других радиоактивных элементов. Радий соосаждают с сульфатами бария-свинца, которые впоследствии с помощью ЭДТА переводят в растворимое состояние. Радий отделяют от бария с помощью лимонной кислоты на катионообменной колонке, а дочерний ^{228}Ac экстрагируют ди(2-этил-гексил)фосфорной кислотой. Для очистки актиния от свинца, висмута и полония актиниевую фракцию пропускают через анионообменную колонку. Извлечение радия в данной методике составляет 79%; чувствительность метода $5 \cdot 10^{-12}$ кюри/л.

Для определения ^{228}Ra по дочернему ^{228}Ac в выделенной радиевой фракции необходимо проводить отделение радия от изотопов тория, свинца и висмута, среди которых имеются радиоизотопы с жестким β -излучением, а также от урана и актиния, из которых возможно образование β -активных веществ. После отделения указанных радиоактивных элементов измерение ^{228}Ac производят через 20-25 дней. К этому

моменту практически полностью распадутся ^{224}Ra и большая часть ^{223}Ra , присутствие которых обуславливает появление β -излучателей.

Известна методика, по которой сначала осаждают радий с сульфатом бария. Сульфат бария растворяют в аммиачном растворе комплексона III и производят переосаждение сульфата бария добавлением ацетатного буферного раствора. При этом изотопы тория, свинца, висмута и, возможно, актиния, образуя комплексы, остаются в растворе, не соосаждаясь с сульфатом бария. Сульфат бария-радия переводят в карбонат и растворяют, добавляя носитель (лантан) для исключения сорбции ^{228}Ac стеклом. Присутствующие в радиевой фракции ^{226}Ra и ^{224}Ra можно определить эманационным методом. Перед началом определения ^{228}Ac (через 20-25 дней) имеющийся раствор в течение 15-20 мин. тщательно продувают для удаления радона. Затем его упаривают до небольшого объема и бумажный фильтр, пропитанный раствором, оборачивают вокруг β -счетчика. Через 3-4 часа после удаления радона (время, необходимое для распада $\text{RaB} + \text{RaC}$) производят измерение.

^{228}Ra можно также определять путем измерения активности сульфата бария весом 0,2-0,4 г, осажденного из раствора, содержащего изотопы радия. Для этого через 25 дней после отделения радия от тория и измерения содержания в растворе радия-226 и 224 добавляют к солянокислому раствору радия гранулированный цинк и цинковую пыль с целью отделения β -излучателей радиевого ряда (изотопов свинца и висмута) методом вытеснения цинком в слабокислой среде. После удаления оставшегося цинка осаждают сульфат бария и полученный осадок измеряют через 24 часа после отделения цинка. При расчёте количества ^{228}Ra вводят соответствующую поправку на присутствующие β -активные продукты распада ^{226}Ra .

Для определения радия в рудах может быть использован α -спектрометрический метод, который, как известно, не требует разрушения образца. Определение радия лучше всего проводить по его дочерним продуктам распада, в связи с чем измеряемый образец необходимо герметизировать либо до измерения, либо после первого измерения для введения соответствующей поправки, учитывающей коэффициент эманирования данного образца. При α -спектрометрическом определении ^{226}Ra и ^{224}Ra в урановых и ториевых рудах образец можно не разрушать, а растереть в мелкий порошок и нанести тонким слоем на металлический диск. Для лучшего сцепления образца с подложкой порошок суспендируют в воде или к нему добавляют какое-либо связывающее вещество типа силиката натрия или желатина. При определении количества ^{226}Ra в урановых рудах необходимо предусмотреть и исключить возможность эманирования ^{222}Rn из приготовленного образца, так как в данном случае определение проводят по пикам дочерних продуктов полония-218 и 214. ^{224}Ra в ториевых рудах определяют по α -пику собственного излучения. Подготовленные образцы помещают в сеточную ионизационную камеру с аргон (98%)-азотным (2%) наполнением.

8.4.2 Определение радия в образцах с низкой удельной активностью

В практике геохимических, гидрогеологических и биофизических исследований часто приходится определять содержание радия в различных объектах, таких как вода (грунтовая, морская и питьевая), почва, пища и биологические образцы. Как правило, количество радия в перечисленных объектах минимально, но в то же время содержание этого радиоэлемента в указанном обширном классе объектов должно быть известно и представляет большой научный интерес. В связи с этим задачи определения радия в указанных образцах объединяются в единую проблему - проблему измерения низкоактивных образцов радия, и потому вопросы, связанные с определением радия в природных водах, почве, пище и биологических объектах, рассматриваются в данном разделе вместе.

Методы определения радия в воде можно разделить на две основные группы: определение без химического выделения радия, проводимое эманационным методом, и химическое выделение радия с носителем с последующим эманационным либо непосредственным определением. Эманационный метод определения радия в водах получил, пожалуй, наибольшее распространение ввиду своей избирательности, точности и меньших затрат времени. Однако этот метод, как правило, применим только к определению радия-226.

При использовании в качестве измерительного устройства большой α -ионизационной камеры радон из воды извлекают большим объемом воздуха или азота, поступающим в ионизационную камеру. Полное извлечение (99,99%) радона может быть достигнуто при кипячении воды при пониженном давлении и пропускании при этом через воду в течение 20 мин. азота со скоростью 0,25 л/мин. Можно извлечь 99% радона, пропуская более значительные объемы азота через воду при нормальном давлении и комнатной температуре. Применение сцинтилляционных камер, имеющих небольшой объем, порядка 100-200 мл, требует предварительного концентрирования радона на каком-либо сорбенте. Таким сорбентом может служить активированный уголь. Наилучшие результаты

поглощения радона активированным углем получают при охлаждении последнего. Изучение изотермы адсорбции радона активированным углем при парциальном давлении радона 10^{-12} - 10^{-16} атм с различными газовыми носителями показало, что применяемая методика дает хорошие результаты без применения экстремальных условий охлаждения.

Высококочувствительная методика эманационного определения радия в питьевой воде была разработана Лукасом. Радон извлекают из воды продуванием газа в течение 12 мин. при скорости 1 л/мин и подают на охлажденный до -80° активированный уголь. Десорбцию радона производят нагреванием сорбента до 350 - 500° и радон переводят в сцинтилляционную ячейку. Методика при фоне измерительной аппаратуры 0,06 расп/мин позволяет определить ^{222}Rn в количестве $1 \cdot 10^{-14}$ кюри. Для исключения завышенных результатов за счет радона, присутствующего в воздухе, необходимо знать его содержание, с тем, чтобы ввести соответствующую поправку, или использовать азот из баллона, время хранения которого в лаборатории превышает 1 месяц, либо пропускать воздух через охлажденный активированный уголь.

Методы определения радия в воде, основанные на выделении радия с носителем, по чувствительности не уступают эманационному методу и позволяют определять содержание всех четырех естественных изотопов радия. Метод определения в природных водах основан на соосаждении радия с сульфатом бария при нагревании. После упаривания исходного подкисленного раствора до 300-400 мл к горячему раствору добавляют 0,1 г хлористого бария и серную кислоту (1:5). Раствор с осадком доводят до кипения, выдерживают в течение 3 час. в нагретом состоянии и оставляют на ночь. Отфильтрованный промытый осадок сульфата прокаливают и сплавляют с 6-7-кратным количеством соды. Полученный сплав растворяют и радий определяют эманационным методом.

Радий также может быть количественно соосажден с карбонатом кальция. Анализируемую пробу воды подкисляют для разрушения гидрокарбонатов, которые могут способствовать частичному растворению радия. В пробу добавляют насыщенный раствор хлористого кальция и производят осаждение карбоната кальция путем добавления соды. Для улучшения коагуляции осадка в раствор добавляют 0,2 г активированного угля. Осадок можно фильтровать через 1-3 часа с последующим растворением и определением радия эманационным методом. Данный метод экономит время и может применяться в полевых условиях.

В методе измерения радия, со-осажденного с сульфатом бария, полученный осадок наносят на подложку и цементируют. Для повышения активности подготовленного образца измерение α -активности проводят через 10^{-12} дней. Метод позволяет определять радий в количествах порядка 10^{-13} г. Следует, однако, указать, что ^{234}Th почти количественно соосаждается с сульфатом бария из кислых растворов и потому, если в воде присутствует ^{228}Th , то вполне вероятно загрязнение получаемого осадка ^{224}Ra , а также ^{223}Ra , являющимся продуктом распада ^{227}Th и ^{227}Ac . Актиний также увлекается осадком сульфата бария. В связи с этим в тех случаях, когда в анализируемой воде возможно присутствие перечисленных радиоэлементов, указанную методику применять нецелесообразно и следует воспользоваться методами, предусматривающими радиохимическую очистку. Можно также провести осаждение сульфата бария с последующим растворением его в дымящей фосфорной кислоте и выпариванием с HCl . Далее ^{226}Ra определяют эманационным методом в сцинтилляционной ячейке.

Выделение радия из воды с высокими коэффициентами очистки от урана, тория и полония сводится к измерению α -активности радия, соосажденного с сульфатом. Из растворов радий концентрируют соосаждением со смесью двух носителей - сульфатов бария и свинца, что упрощает процесс концентрирования и уменьшает вероятность потерь вследствие получающихся больших и быстро оседающих осадков. Свинец и барий добавляют к щелочному раствору, содержащему лимонную кислоту, которая предотвращает образование осадка даже в присутствии сульфат-ионов, часто встречающихся в различных водах. Количественное соосаждение радия с носителями производят серной кислотой.

Для очистки радия от α -излучающих природных изотопов производят переосаждение сульфата бария из раствора ЭДТА. При этом в растворе остается весь свинец и α -излучатели. Из раствора ЭДТА сульфат бария переосаждают добавлением уксусной кислоты, в результате чего осадок почти не захватывает урана, тория и свинца. Коэффициенты очистки от урана $(1-3) \cdot 10^4$, от ^{234}Th $(4-17) \cdot 10^3$, от полония $4 \cdot 10^3$. Чувствительность методики составляет 10^{-12} г радия; воспроизводимость $+ 10\%$ (при необходимой статистике распадов). Методика предназначена для определения растворенного радия, однако радий, содержащийся во взвеси, будет увлечен осадком сульфата бария и в конечном счете измерен вместе с определяемым. Для точного измерения растворенного радия образец перед анализом следует отфильтровать, приняв меры по предотвращению адсорбции. Нерастворимую часть радия, если необходимо знать его общее содержание, извлекают и переводят в растворимую форму, например, сплавляя с карбонатом.

К образцу добавляют около 5 мл 1 М лимонной кислоты, подщелачивая раствор аммиаком. Затем приливают 2 мл 1 N раствора бария и 1 мл 0,1 N нитрата свинца. Нагревают до кипения и добавляют необходимое количество серной кислоты (1:1) для осаждения, по существу, всего свинца. (Это можно осуществить, доведя pH раствора до 1, т. е. добавив после нейтрализации 0,25 мл избытка кислоты). Осадок собирают, дважды промывают концентрированной азотной кислотой, затем растворяют в щелочном растворе 0,25 М двуназотной соли ЭДТА и переосаждают, добавляя по каплям избыточное количество ледяной уксусной кислоты. (Если необходимо, то можно повторить очистку сульфата бария повторным растворением в растворе ЭДТА и переосаждением. В этом случае для полного осаждения к раствору ЭДТА добавляют немного сульфата аммония). Осадок сульфата бария промывают водой и наносят на подложку, сушат, прокалывают в пламени, взвешивают и измеряют активность. Однородный осадок сульфата свинца получается, если его вместе с 15-25 мл воды переносят в специальные пробирки, дно которых является подложкой. Осадок в пробирке отстаивается в течение 10-20 мин., затем его центрифугируют. Подложку с нанесенным на нее ровным слоем осадка передают на измерение. Присутствие тех или иных изотопов радия в осадке сульфата бария можно идентифицировать по скорости накопления дочерних продуктов распада.

Использование ЭДТА в анализе на радий является большим преимуществом при определении радия в жестких водах, поскольку комплексы кальция, стронция и бария с ЭДТА имеют значительную растворимость. Иногда полученный осадок сульфата бария-радия смешивают с люминофором ZnS(Ag) и фотоумножителем регистрируют сцинтилляции, вызываемые α -частицами ^{226}Ra и продуктами его распада. В 2-литровой пробе воды с точностью 25% можно определить $0,12 \cdot 10^{-12}$ г/л радия-226.

Определение радия в морской воде с высоким содержанием солей представляет значительные трудности. Радий можно выделить из морской воды соосаждением с карбонатом кальция, в этом случае в осадок переходит только 90% радия. Радий соосаждают вместе с углекислым кальцием при обработке 1 л воды карбонатом аммония. Осадок растворяют в соляной кислоте. Из раствора с pH 4 производят осаждение родизоната бария-радия. При этих условиях кальций остается в растворе. Родизонат бария растворяют в 4 N HNO₃ и 0,4 N раствор по азотной кислоте переводят на ионообменную колонку со смолой в H⁺-форме. В качестве элюента используется формиат аммония. Вторую порцию (60 мл) элюента, в которой содержится радий, после упаривания наносят на платиновую подложку. α -Спектрометрическим методом по пику с энергией 4,777 МэВ производят определение радия. Данная методика обеспечивает выделение 94% радия из морской воды.

Для определения в морской воде ^{228}Ra в качестве индикатора, по которому измеряется выход носителя, применяют ^{226}Ra , всегда присутствующий в морской воде. Поэтому сначала из пробы воды объемом 20 л производят удаление ^{222}Rn , в качестве носителя для которого используется гелий. Выделенный радон отделяют от гелия вымораживанием с помощью жидкого азота, и радон после размораживания впускают в сцинтилляционную измерительную камеру. Таким образом производят точное определение содержания ^{226}Ra в воде, по которому затем можно контролировать выход носителя при выделении радия с сульфатом бария.

Сульфат бария осаждают из пробы морской воды после удаления из неё соответствующим способом тория. При этом извлекают примерно 40-70% ^{226}Ra . Полученный сульфат бария-радия сплавлением с карбонатами калия и натрия переводят в карбонат, который затем растворяют в соляной кислоте. Производят осаждение по методу кристаллов хлорида бария с промывкой их холодной концентрированной кислотой, содержащей 5% эфира. Хлорид бария-радия растворяют в воде и производят эманационное определение ^{226}Ra , по которому вычисляют выход носителя. Из полученного раствора удаляют радон с помощью тока азота и после соответствующей корректировки раствора производят экстракцию (2 раза) ^{228}Ac раствором ГТА в бензоле. Нанесенный на стальную подложку раствор актиния поступает на измерение.

Для определения радия в воде применяют метод, основанный на измерении активного осадка продуктов распада радона. Из пробы воды объемом 10 л радон с 80%-й эффективностью извлекают порцией воздуха (12-17 л), поступающей в камеру, где продукты распада радона собираются на отрицательно заряженном электроде. Активность полученного препарата измеряют с помощью аппаратуры (люминофор ZnS и фотоумножитель), смонтированной на корпусе камеры. Используемая установка позволяет измерять 10^{-13} г радия в 1 л воды.

Определение радия в почвах, горных породах и других аналогичных образцах во многом совпадает с анализом рудных образцов, с тем только отличием, что в данном случае приходится иметь дело с большими навесками либо необходимо применение высокочувствительной аппаратуры. Основной проблемой здесь является перевод образца путем плавления или растворения в жидкое состояние.

По методике эманационного определения радия в почвах (в количествах от $0,2 \cdot 10^{-13}$ и выше). Силикатные образцы сплавляют (плавень - карбонаты калия и натрия, бура). После растворения расплава производят осаждение сульфата бария-радия, который переводят затем в растворимое состояние обработкой с

фосфорной кислотой. Методика обеспечивает извлечение радия в количестве 99%. Радон отгоняют из раствора в сцинтилляционную ячейку. Эффективность данной ячейки объемом 140 мл составляет 290-338 расп/час (радон+продукты распада) при фоне 6-15 расп/час. Методика определения ^{226}Ra и ^{228}Ra в почвах и растениях использует в качестве метки для определения выхода носителя ^{225}Ra . Радий из растворов выделяют с сульфатами свинца и бария, которые затем растворяют в аммиачном растворе ЭДТА, и сульфат бария-радия переосаждают добавлением к раствору ледяной уксусной кислоты. Радий отделяют от бария на катионообменной колонке, заполненной смолой Цеокарб-225 (зернение 200-400 меш) в аммиачной форме. Затем для уменьшения количества нелетучих примесей радий пропускают через анионообменную колонку, предварительно осадив радий с нитратом свинца. Из полученной фракции радий электролитически выделяют на подложку из нержавеющей стали и передают на измерение в ионизационной сеточной камере. Активность ^{226}Ra определяют по пику 4,78 МэВ, а выход находят по выходу ^{225}Ra . Ввиду того что ^{225}Ra является β -излучателем, то его активность вычисляют по данным измерения количества ^{217}At (7,06 МэВ) - продукта распада ^{226}Ra . С целью накопления ^{217}At измерения проводят не ранее чем через 7 дней; фактор накопления находят из таблиц. Для определения содержания в выделенной радиевой фракции ^{228}Ra проводят измерение образца через несколько месяцев и рассчитывают активность ^{228}Ra по активности ^{216}Po , испускающего α -частицы с энергией 6,80 МэВ. Чувствительность методики позволяет определять ^{226}Ra в количестве $0,02 \cdot 10^{-12}$ кюри/г сухой почвы.

Радий-226 в смеси с торием, ураном и калием может быть определен в геологических образцах путем проведения α -, β - и γ -измерений одного образца. Высокая токсичность радия-226, концентрирующегося преимущественно в костных тканях, объясняет тот интерес, который проявляется к изучению содержания и распределения радия по биологической цепочке (растительность, вода, сельскохозяйственные животные, продукты питания человека) и в самом организме человека. Кроме того, также необходимо вести контроль за продуктами биологической деятельности человека, работающего с радийсодержащими материалами.

Наиболее часто подвергается анализу моча лиц, занятых на производстве радия и работающих с открытыми препаратами радия. Основным методом данного анализа является соосаждение радия по определенной схеме и измерение α -активности полученного осадка. Подготовка образца к исследованию заключается либо в обработке концентрированной азотной кислотой с упариванием досуха, либо в получении осадка непосредственно из анализируемой пробы путем изменения pH раствора. В последнем случае в осадок выпадают соли кальция, увлекающие из раствора радий. Возможно также разложение мочи обработкой концентрированной азотной кислотой с добавлением перекиси водорода. В большинстве случаев к анализируемой порции мочи добавляют бариевый носитель и производят его осаждение. Для извлечения радия из сухого остатка, полученного при обработке пробы концентрированной азотной кислотой, применяют также методы ионного обмена.

Для выделения радия из мочи используют соосаждение с фосфатом кальция и сульфатом бария, с фосфатом кальция, нитратом и сульфатом (последовательно) бария, с сульфатом бария, с сульфатом свинца и хлоридом бария и, наконец, соосаждение с родизонатом калия. В последнем случае с родизонатом калия, кроме радия, сокристаллизуется кальций. Поэтому с помощью ионообменной смолы производят отделение радия от кальция. Количество радия определяют измерением α -активности полученного осадка солей бария-радия либо эманационным методом, имеющим в данном виде анализа меньшее распространение.

Наличие в организме человека радия-226 и 228 можно также определять по присутствию в моче $^{216}\text{Po}(\text{ThA})$ и $^{210}\text{Pb}(\text{RaD})$, выводящихся из организма после приема внутрь раствора ЭДТА.

Анализ других биологических объектов (кости и мягкие ткани), а также растений и пищевых продуктов сводится к озолению пробы с помощью концентрированной азотной кислоты или прокаливанию при высокой температуре, растворению зольного остатка и затем эманационному определению радия непосредственно из полученного раствора или после соосаждения радия с бариевым носителем и переводением осадка в растворимое состояние. Применение эманационного метода в данном случае обусловлено весьма низким содержанием радия в указанных объектах. Чувствительность метода такова, что позволяет определять $2,3 \cdot 10^{-16}$ г/г радия в 50 г растений. В тех случаях, когда эманационному определению радия предшествует его соосаждение с носителем, для определения выхода носителя используется барий, меченный γ -излучающим изотопом ^{133}Ba . Возможно также определение ^{226}Ra путём измерения α -активности выделенного сульфата радия.

Помимо определения содержания основного изотопа ^{226}Ra , в некоторых случаях приходится проводить аналогичные анализы на ^{228}Ra . Содержание ^{228}Ra определяется по его дочернему продукту распада - ^{228}Ac . После растворения зольного остатка костей или растений в минеральных кислотах из полученного раствора экстрагируют четвертичным амином Аликват-336 полоний, а торий затем экстрагируют ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой. В оставшейся водной фазе осаждают сульфат свинца с

последующим переосаждением в виде нитрата и бромида. Из раствора затем экстрагируют четвертичным амином остатки свинца и после этого, но не ранее чем через 36 час. с момента осаждения нитрата свинца проводят экстракцию ^{228}Ac раствором ДЭГФК в *n*-гептане. Методика позволяет анализировать пробы, достигающие по весу 50 г и содержащие не менее 10^{-12} кюри ^{228}Ra . Содержание ^{228}Ra при определенных соотношениях его с ^{226}Ra может быть определено по регистрации парных импульсов распада ^{220}Rn ($T=54,5$ сек.) и ^{216}Po ($T=0,158$ сек.) - членов радиоактивной цепочки ^{228}Ra . Малые содержания ^{224}Ra без предварительного радиохимического выделения могут быть измерены с помощью сцинтилляционного счетчика с использованием схемы отбора парных импульсов, образующихся при распаде в радиоактивной цепочке ^{228}Ra .

Содержание радия в различных биологических материалах может быть определено как методом γ -спектрометрии, так и методом α -спектрометрии в импульсной проточной ионизационной камере. При этом не требуется химического выделения радия. Исследуемый материал в случае α -спектрометрического метода наносят в виде тонкого слоя ($0,1 \text{ мг/см}^2$) на внутреннюю поверхность камеры. Для измерения пригодны образцы весом около 1,5 г с удельной активностью 0,1 пкюри/г.

Для α -спектрометрического метода определения малых количеств ^{226}Ra разработана методика получения тонкослойных препаратов радия, соосажденного с 0,1- 0,2 мг сульфата бария.

Из раствора, содержащего в качестве макрокомпонента свинец, производят выделение свинца путём сульфидного и хлоридного осаждения. Радий при этом должен оставаться в растворе. Затем в свободный от макрокомпонента раствор добавляют 0,1 мг нитрата бария и при добавлении нескольких капель 10%-й серной кислоты производят осаждение сульфата бария. Полученный осадок фильтруют через мембранный фильтр (размер пор 1,2 мкм) диаметром 25 мм, укрепленный на специальной подложке, и высушивают под инфракрасной лампой. Полученный таким способом препарат, помимо того, что позволяет получить α -спектр на спектрометре с полупроводниковым детектором, также обладает хорошей способностью удерживать радон, тем самым способствуя накоплению продуктов распада радона.

Ввиду сравнительно малой степени естественного выведения радия из организма человека для биофизических исследований одних данных по содержанию радия только в продуктах биологической деятельности человека явно недостаточно. Поэтому разработан ряд методов определения общего содержания радия в теле человека. Основными методами таких измерений является γ -спектрометрический, а также метод измерения общей γ -активности дочерних продуктов распада ^{226}Ra . Установки, применяемые в подобного рода анализах, представляют собой набор больших сцинтилляционных кристаллов NaI, окружающих биологическую камеру, в которой во время измерений находится человек. Кристаллы, как обычно, оптически связаны с фотоумножителями, передающими информацию на многоканальные анализаторы. В результате измерений исследователь имеет спектр γ -излучателей, по которому легко определяется содержание ^{226}Ra . Этим методом можно определить около 10^{-9} г ^{226}Ra .

Другой метод основан на измерении концентрации ^{222}Rn в выдыхаемом человеком воздухе с учетом коэффициента эманирования тканями организма (кости, легкие и др.). Эманационный метод в данном случае имеет более высокую чувствительность и позволяет определять фоновые количества порядка 10^{-10} г радия в теле человека.

8.4.3 Анализ смеси изотопов радия

Для анализа изотопов радия, присутствующих в полном или неполном составе в одной пробе, разработано несколько методик, использующих в своей основе либо различие в периодах полураспада изотопов радона, либо более далеких дочерних продуктов распада, в частности, например, изотопов свинца. В связи с развитием ядерноспектроскопической техники наибольшего внимания, на наш взгляд, заслуживают α - и γ -спектрометрические методы, позволяющие с помощью серийно выпускаемых анализаторов и спектрометрических детекторов, в особенности полупроводникового типа, значительно упростить анализ и сократить затрачиваемое на анализ время.

Приведенные ранее γ -спектры изотопов радия-226, 228, 223 и 224 в равновесии с продуктами их распада показывают возможность количественного определения того или иного изотопа в результате измерения интенсивности фотопиков в характерной для каждого семейства области γ -спектра. Такой подход является справедливым для герметизированного препарата, когда изотопы радия находятся в равновесии с продуктами распада. При определении содержания изотопов в технологических растворах, например ториевого производства, где изотопы радия из-за высокой эманационной способности растворов не находятся в равновесном состоянии с продуктами распада, может быть применима также методика γ -спектрометрии, но с определением ^{226}Ra эманационным методом. Перед измерением количеств ^{224}Ra и ^{228}Ra из раствора в результате 4-часового кипячения удаляют ^{222}Rn . После удаления ^{222}Rn записывают γ -спектр

пробы и по измерению интенсивностей фотопиков с энергией 2,6 МэВ (^{208}Tl - член цепочки ^{224}Ra) и 0,94 МэВ (семейство ^{228}Ra) и решению соответствующих уравнений находят концентрации указанных изотопов. Точность метода 3% и чувствительность $2 \cdot 10^{-9}$ и $0,5 \cdot 10^{-9}$ кюри для ^{228}Ra и соответственно ^{224}Ra .

Радиохимическая методика сводится к определению дочерних продуктов распада радия-223 (свинец-211), радия-224 (свинец-212), радия-226 (висмут-214) и радия-228 (актиний-228).

Перед началом выделения указанных дочерних продуктов распада производят выделение радиевой фракции с носителем (сульфат бария) и переводение его в карбонат с последующим растворением в азотной кислоте. Для определения ^{223}Ra из полученного раствора ^{211}Pb экстрагируют раствором ГТА в бензоле или раствором дитизона в хлороформе. Выделение свинца-211 следует начинать не ранее 3 час с момента получения радиевой фракции (период, необходимый для накопления равновесного количества ^{211}Pb). С целью устранения мешающего ^{214}Pb - продукта распада ^{226}Ra – перед экстракцией производят кипячение раствора в течение 3 час. для удаления ^{222}Rn . Этот прием не затрагивает цепочку $^{219}\text{Rn} \dots ^{211}\text{Pb}$, так как период полураспада ^{219}Rn очень мал ($T=3,19$ сек.) и он распадается еще до отгонки. Через 3 часа после выделения радиевой фракции аликвоту (10 мл) азотнокислого раствора анализируемого образца переводят в делительную воронку. Добавляют 1 мл 2,5%-го водного раствора аскорбиновой кислоты, 1 каплю 1%-го раствора фенолфталеина и нейтрализуют 6 М раствором аммиака. Добавляют еще 2 капли аммиака (избыток). В воронку приливают 5 мл 0,01%-го раствора дитизона в хлороформе и встряхивают в течение 2 мин. Переводят органическую фазу во вторую делительную воронку, содержащую 10 мл 1 М раствора нитрата аммония, имеющего рН 9. Первоначальную водную фазу промывают 2 мл хлороформа и хлороформ сливают во вторую воронку. Исходную водную фазу смешивают со второй порцией дитизона (5 мл). По окончании экстракции записывают точное время (пускают секундомер). Дитизиновый экстракт переводят во вторую воронку. Водную фазу опять промывают и промывной раствор сливают во вторую воронку. Производят встряхивание второй воронки в течение 30 сек. и отделившуюся органическую фазу сливают в центрифужную пробирку (40 мл). Пробирку сразу же ставят на водяную баню и хлороформ осторожно отгоняют. В центрифужную пробирку добавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты и упаривают до 1 мл. Раствор переносят на подложку из нержавеющей стали, выпаривают досуха и с целью разрушения органических соединений подложку прокалывают в течение 1 часа. Измеряют α -активность полученного образца. На секундомере замечают время начала измерения, которое затем ведут в течение 20 мин. Через 4 часа снова измеряют активность и вводят поправку в первоначальные данные на присутствующий ^{212}Pb . Для вычисления концентрации ^{223}Ra в образце записывают время, прошедшее с момента включения секундомера до начала измерения. Этот промежуток времени должен быть известен с тем, чтобы можно было ввести поправку на распад ^{211}Pb . Этот интервал составляет обычно 20-30 мин. Необходимо также учитывать распад свинца во время измерения. При измерении в течение 20 мин. скорость счета должна быть умножена на 1,12; тем самым вводится поправка на распад. Содержание ^{223}Ra (расп/мин) рассчитывают по следующему уравнению:

$$A_0 = \frac{1,12I}{BF E Y_1 Y_2} \quad (38)$$

где I - средняя скорость счета ^{211}Pb в течение 20-минутного измерения, имп/мин; B - доля взятого для анализа раствора; F - поправочный коэффициент на распад ^{211}Pb в ходе анализа; E - эффективность счёта; Y_1 - химический выход радия; Y_2 - химический выход свинца (в данной методике 0,95 каждый).

Методика выделения ^{224}Ra химически идентична вышеописанной для ^{223}Ra и сводится к выделению и измерению дочернего ^{212}Pb ($T=10,6$ часа). Выделенный образец радия необходимо выдерживать от 16 до 24 час. для накопления ^{212}Pb . Время накопления ^{211}Pb отсчитывают с момента последней очистки радия от дочерних продуктов распада. После химического выделения ^{212}Pb образец должен быть выдержан в течение 3,5 час. с тем, чтобы присутствующие свинец-211 и 214 распались. В промежутке времени между 16 и 24 час. после выделения радия берут аликвоту азотнокислого раствора радия и по вышеизложенной методике выделяют свинец. α -Активность выделенной фракции свинца измеряют через 3,5 часа.

Концентрацию ^{224}Ra рассчитывают аналогично концентрации ^{223}Ra . Поправку на распад ^{212}Pb за время измерения не вводят, но обязательно учитывают распад в течение 3,5 час, и вводят поправку, учитывающую накопление ^{212}Pb и распад ^{224}Ra в исследуемом образце. Необходимую величину поправки в зависимости от времени берут из **Табл. 30**.

Табл. 30. Суммарная поправка, учитывающая накопление ^{212}Pb и распад ^{224}Ra

Время после отделения, час.	Фактор накопления	Время после отделения, час.	Фактор накопления
16	0,594	21	0,669
17	0,609	22	0,680
18	0,625	23	0,689
19	0,640	24	0,699
20	0,654		

Если ^{226}Ra определяют по разности, то производят измерение общей α -активности выделенной фракции радия (аликвотной части) через 2 или 3 часа после последнего отделения радия от его дочерних продуктов. К этому моменту α -активность в основном обусловлена радием-226, 223 и тремя α -активными

продуктами распада, а также ^{224}Ra с двумя дочерними α -излучателями. Для получения величины активности ^{226}Ra необходимо из общей активности вычесть 4-кратную активность ^{223}Ra и 3-кратную активность ^{224}Ra .

^{226}Ra можно определять по активности ^{214}Bi , экстрагированного 8-гидрооксихинолином. В этом случае активность висмутовой фракции будет обусловлена висмутом-212 и 214. Точность определения ^{226}Ra (по ^{214}Bi) здесь будет определяться соотношением $^{226}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, а также временем (числом дней) накопления ^{214}Bi . Поэтому ^{226}Ra определяют после того, как станет известным содержание ^{212}Bi . Следует также указать, что при определении радия-226 и 224 в висмутовую фракцию переходят значительные количества ^{227}Ac - материнского вещества ^{223}Ra , - продукты распада которого могут исказить результаты анализа. Во избежание этого перед выделением радиевой фракции, вероятно, следует вводить удерживающий носитель для актиния. Концентрацию ^{228}Ra определяют по измерению активности дочернего ^{228}Ac , который экстрагируют ди(2-этилгексил) фосфорной кислотой. Переходящие в водную фазу (раствор бромистоводородной кислоты) вместе с актинием свинец и висмут после взаимодействия с разбавленной бромистоводородной кислотой образуют бромидные комплексы свинца и висмута. Их экстрагируют четвертичным амином. Экстракцию актиния следует проводить не ранее чем через 36 час с момента выделения радия - времени, необходимого для накопления ^{228}Ac .

Аликвотную часть анализируемого раствора выпаривают досуха. Добавляют 1 мл 1 М азотной кислоты, слегка нагревают и переводят в делительную воронку с 9 мл воды. Приливают 25 мл раствора ДЭГФК, промывают 3 раза, встряхивая с 5 мл 0,10 М азотной кислоты. Промывные растворы удаляют. Актиний реэкстрагируют из ДЭГФК двумя порциями по 10 мл 1,5 М бромистоводородной кислоты. Реэкстракт переводят во вторую делительную воронку, в которой содержится 26 мл четвертичного амина. Раствор ДЭГФК отбрасывают. Встряхивая делительную воронку в течение 2 мин., экстрагируют висмут и свинец. Водную фазу переводят в стакан. Органическую фазу промывают 5 мл 1,5 М HBr и промывной раствор объединяют с водной фазой. Раствор упаривают досуха и прокаливают в течение 15 мин. с целью разрушения органических соединений. Осадок, содержащий актиний, растворяют в горячей концентрированной азотной кислоте. Переводят раствор на подложку из нержавеющей стали (50 мм) и выпаривают под лампой досуха. Подложку прокаливают и измеряют в β -счетчике. Записывают время начала измерений.

Активность ^{228}Ra (A_0) рассчитывают по уравнению

$$A_0 = \frac{I(t)}{E\lambda Y e^{-\lambda t}}, \quad (39)$$

где $I(t)$ - скорость счета ^{228}Ac в любой момент времени t после экстракции из исходного ^{228}Ra ; λ - постоянная распада ^{228}Ac ; E - эффективность счета; B - взятая доля раствора радия; Y - выход актиния; D - выход радия. Время t измеряют по секундомеру и измеряют с момента окончания экстракции до середины периода измерений. Член $e^{-\lambda t}$ учитывает распад ^{228}Ac в течение всего анализа. Выход актиния 86%.

Для менее сложных смесей может быть применена схема выделения ^{212}Bi и ^{214}Bi с осадком сульфида висмута и по их активности рассчитано количество ^{226}Ra и ^{224}Ra . Мешающий определению ^{211}Bi ($T=2,16$ мин.) распадается за время, необходимое для подготовки образца к измерению.

Экстракционные методы выделения дочерних продуктов распада смеси изотопов радия могут быть заменены ионообменными с использованием анионообменной смолы типа Дауэкс-1х8. Выделяют радиевую фракцию в виде сульфатного осадка; до осаждения в раствор также добавляют удерживающий носитель - висмут. Полученную радиевую фракцию с целью очистки пропускают через ионообменную колонку; в качестве элюента используют 1,8 М HCl . К полученной фракции радия-бария добавляют свинцовый и висмутовый носители и через 30 мин. производят их разделение на ионообменной колонке. Барий и радий вымываются 1,8 М HCl (30 мл), свинец 8 М HCl (60 мл) и затем висмут 1 М H_2SO_4 (120 мл).

В основу анализа четырехкомпонентной смеси изотопов радия может быть положено отличие в периодах полураспада как самих изотопов радия, так и дочерних продуктов их распада. α -Активность выделенной из анализируемого образца радиевой фракции измеряют на автоматической счетной установке с записью данных в течение длительного времени (до 30 дней). Если же в смеси присутствует и ^{228}Ra , то измерения необходимо проводить в течение 2 лет. Полученная информация об изменении активности во времени обрабатывается с помощью электронно-вычислительной машины по программе, составленной для решения кинетических уравнений распада и накопления радиоактивных изотопов.

В качестве более узких специфических задач изотопного анализа можно, например, указать на определение содержания ^{228}Ra в препаратах радия, которое выполняется с помощью γ -спектрометрического метода. Иногда бывает необходимым определить изотопную чистоту препарата ^{224}Ra .

9. РАДИОЛОГИЯ РАДИЯ

Радий является сильно токсичным веществом, требующим осторожного обращения.

Изотоп ^{226}Ra является источником α -излучения и считается потенциально опасным для костной ткани человека. Изотоп ^{228}Ra является довольно мощным природным источником β -излучения.

9.1 Поступление, распределение и выведение радия из организма

Рассмотрим основные механизмы поступления радия в организм животного и конкретно – человека. Радий поступает в организм через органы дыхания (в том числе – при курении), желудочно-кишечный тракт (пища, питьё) и неповрежденную кожу (например, с грязных рук).

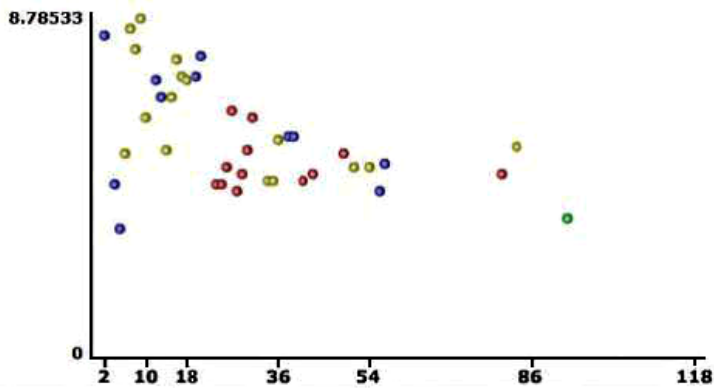


Рис. 57. Логарифм распространения элементов (включая радий, 88) в организме человека

Поступление радия в организм человека с воздухом составляет примерно $1 \text{ фг} \cdot \text{сут}^{-1}$ 1 фг (фемто-г) $= 10^{-15}$ г). Поступление с пищей более значительно (90% радия поступает в организм с пищей и 10 % с водой), особенно с пищей, возвращенной в некоторых регионах. Дело в том, что радий неравномерно распределён в различных участках биосферы.

Существуют геохимические провинции с повышенным его содержанием. 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 $(0,3-9,0) \cdot 10^{-11}$ *кюри/кг*, в морских водорослях $(0,2-3,2) \cdot 10^{-11}$ *кюри/кг*. Содержание ^{226}Ra в отдельных компонентах рациона колеблется от 0,1 до 5 $\text{пг} \cdot \text{кг}^{-1}$: например, в пшенице концентрация радия $20-26 \cdot 10^{-15}$ г/г, в картофеле $67-125 \cdot 10^{-15}$ г/г, в мясе $8 \cdot 10^{-15}$ г/г.

Довольно много радия поступает в организм человека с водой. ^{226}Ra обнаружен в большинстве проб питьевой воды. Его содержание составляет $(0,3-8,0)$ $\text{пг} \cdot \text{л}^{-1}$ в разных районах мира, за исключением небольшого числа районов с высоким содержанием радия в воде.

На примере США попытаемся оценить возможное поступление радия из геосферы в биосферу. Рассчитать вероятность выхода атомов радия на поверхность земли в какой-либо определенной местности довольно трудно, однако среднюю вероятность для всей территории США оценить можно. Для конкретности, оценим среднюю вероятность выхода атомов радия из 600-метрового поверхностного слоя территории США. Эта задача разбивается на две: определение вероятностей того, что атом радия попадет из почвы в реки, и что данное количество воды будет использовано человеком для еды или питья. Средняя концентрация радия в реках (два грамма на 10 триллионов литров), а общий годовой сток рек США (1,6 квадрильона литров). Годовой перенос радия из почвы в реки равен произведению этих двух величин, т. е. 300 г. Поскольку радий является продуктом радиоактивного распада урана, то, зная среднюю концентрацию урана в горных породах ($2,7 \cdot 10^{-6}$) легко подсчитать, что количество радия в верхнем 600-метровом слое континентальной платформы США составляет 12 млрд г. Вероятность ежегодного переноса измеряется отношением последней величины к полному количеству радия, т. е. равна $2,5 \cdot 10^{-8}$ год^{-1} . Обратная величина этой вероятности, - 40 млн. лет, - отвечает среднему времени жизни горных пород, образующих 600-метровый приповерхностный слой территории США. Таким образом, каждый атом захороненных радиоактивных отходов имеет менее одного шанса на 40 млн. выйти в течение года на поверхность.

Около одной десятитысячной годового стока рек США попадает с пищей в организм человека. Однако благодаря различным процессам очистки употребляемая в пищу доля содержащегося в речной воде радия близка к $1,5 \cdot 10^{-6}$. Умножая последнее число на вероятность ежегодного выноса атомов радия в реки ($2,5 \cdot 10^{-8}$), найдём вероятность ежегодного проникновения атомов радия в человеческий организм. Она составляет приблизительно $4 \cdot 10^{-13}$. Приведенный расчёт страдает двумя неточностями. Он игнорирует попадание радия с пищевыми продуктами, что преуменьшает общую вероятность его проникновения в организм человека. Одновременно он предполагает, что весь радий оседает в теле человека, благодаря чему эта вероятность преувеличивается. Эти трудности можно обойти, одновременно упростив вычисления, если перейти к оценке числа заболеваний раком (12), вызываемых ежегодно употреблением в пищу продуктов, содержащих радий, и поделив это число на количество приводящих к заболеванию раком доз радия ($30 \cdot 10^{12}$), содержащихся в 600-метровом приповерхностном слое территории США. Первая из этих величин получена в результате измерений содержания радия в трупах людей с учетом общепринятых норм риска заболевания раком под действием радия.

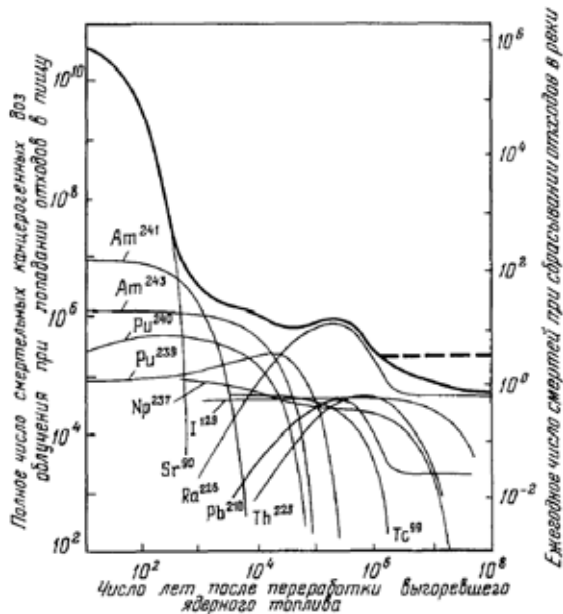


Рис. 58. Если бы все производимые ежегодно в США радиоактивные отходы попали в состав пищевых продуктов, то они оказали бы сильнейшее вредное влияние на здоровье людей.

График показывает, что в этом случае количество доз облучения, которому подверглось бы население, было бы столь велико, что даже если бы это произошло через 10 000 лет, можно было бы ожидать около миллиона летальных раковых заболеваний (левая шкала). Если же обратить все отходы в растворимую форму и сразу же после переработки спустить их в реки США, то это также привело бы к гибели миллионов людей (правая шкала). В расчетах предполагается, что все электростанции переведены на ядерную энергию.

Замечание. Проведёнными оценками можно воспользоваться для решения проблемы, побочной для данного курса лекций, но важной для человечества – предсказания опасности подземного захоронения радиоактивных отходов. Уже грубые оценки опасности показали, что если бы все производимые ежегодно в США радиоактивные отходы попали в состав пищевых продуктов, то они оказали бы сильнейшее вредное влияние на здоровье людей (**Рис. 58**). Однако, аналогия с выходом радия на поверхность, демонстрирует, что чтобы узнать число ожидаемых ежегодных смертельных заболеваний, вызванных радиоактивными отходами ядерной энергетики США, следует масштаб левой вертикальной оси **Рис. 58** умножить на $4 \cdot 10^{13}$. После первых нескольких сотен лет хранения отходов, в течение которых мы надежно защищены благодаря временным задержкам развития опасных процессов, вредное действие накопленных за год захороненных отходов приведёт не более, чем к 10^{-6} случаев смертельных заболеваний ежегодно. Если суммировать эти цифры, то это даст около 0,4 смертельных случая за первый миллион лет плюс 4 добавочных случая за последующие 100 млн. лет.

Суточное поступление в организм человека ^{226}Ra с пищей и водой составляет $2,3 \cdot 10^{-12}$ кюри ($2,3 \text{ пг} \cdot \text{сут}^{-1}$), а потери с мочой и калом $0,8 \cdot 10^{-13}$ и $2,2 \cdot 10^{-12}$ кюри. Независимо от химической формы соединения радия при поступлении, 80% поступившего в организм радия (он близок по химическим свойствам Са) накапливается в костной ткани (скелете) человека (в животных (95-99)%). Довольно активно он накапливается и в мозгу. 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.

Табл. 31. Содержание радия в человеке

Содержание по весу 0.000001 ppb по весу

Содержание на атом 0.00000003 (атом относительно С = 1000000)

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 объёму 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 радий выводится с калом, с мочой (5-6%). Выведение радия через почки ограничено из-за реабсорбции его в канальцах.

9.2 Благотворное действие радия и его излучения на человека

Целебная сила радиевых и радий-радоновых вод известна с древнейших времён (задолго до открытия радиоактивности). Практически все известные курорты характеризуются повышенным радиационным полем. Лечение целебными грязями и глинами с аномально высоким содержанием радия и радиоактивных продуктов его распада – важный компонент современной медицины. Так, лечение глиной даёт организму радий в чистом виде, в естественном состоянии и в тех дозах, в которых нуждается организм. Здесь действует сама Природа, а Природа мудра. Никакой микроб, вирус или другой микроорганизм не может устоять перед таким излучением. Благодаря своей радиоактивности глина является лучшим естественным стерилизатором.

В США самым известным курортом является Radium Springs в штате Нью Мехико, в котором с 1800 по настоящее время радоном и радиевыми водами осуществляется лечение от многих болезней (назла зелёным радиофобам). В настоящее время (2010) наибольшим успехом пользуются ванны с водой, насыщенной радием (ну, и радоном, естественно).

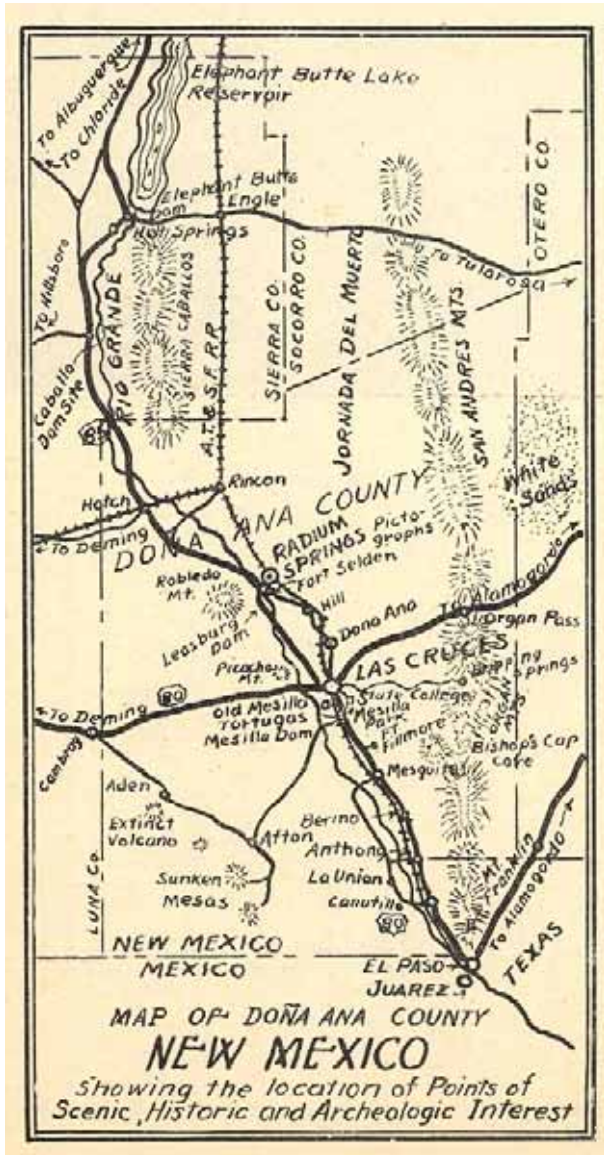


Рис. 59. Карта (1930) района курорта Radium Springs в штате Нью Мехико, США.

До 1930-х гг. к радиоактивности относились без всякой осторожности. Это приводило к несчастьям. В истории радиологии известен случай с промышленником и общественным деятелем из Филадельфии Э.Байерсом. В течение трех лет он принимал препараты радия в качестве лекарства (суточная доза в 2 млн раз превышала установленную в настоящее время норму в 5 мкКи), вследствие чего и умер в мучениях. Важно понимать, что умер он не от рака: накопление радия в организме вызвало сильный некроз костной и других тканей, что и стало причиной его смерти. После этого случая, вызвавшего большой общественный резонанс, к радиации стали относиться с опаской. Однако еще долгое время ведомства, ответственные за охрану труда и здоровья, не могли дать рекомендаций по защите от радиации.

В 1971 Комиссия по атомной энергии выделила средства для проведения исследований взаимосвязи между естественным уровнем радиации и частотой заболевания раком, но в 1973 эти работы были прекращены без объяснения причин. В 1980-е гг. д-р Б.Коэн (университет в Питтсбурге) предпринял аналогичное частное исследование частоты заболеваний раком легких в зависимости от концентрации радона в домах. В конце концов, с помощью 450 профессоров физики из ста одного университета ему удалось собрать данные по концентрации радона в 272 тыс. домов в наиболее населенных графствах США. Ему также удалось получить все данные о концентрациях радона, имевшиеся в распоряжении

Агентства по защите окружающей среды США. Факты свидетельствовали об обратной корреляции частоты рака легких и содержания радона в воздухе: **чем выше концентрация радиации, тем ниже заболеваемость раком.**

В 1950–1960-х гг. прекратилось производство ранее популярных часов со светящимся циферблатом, т.к. в их производстве использовались радиоактивные вещества. В 1981 известный радиолог из Массачусетского технологического института (MIT) Р.Эванс на международной конференции по радиобиологии радия и актинидов (1983) сообщил, что «исследования в течение 12 лет нескольких сотен работников часовых заводов, имевших дело с радием, показали, что у тех из них, кто имел радиационную нагрузку менее 50 мкКи радия-226, что эквивалентно суммарной дозе облучения скелета около 1000 рад, **не обнаружено никаких опухолей или других заболеваний радиогенной природы**».

Систематическое потребление 50 мкКи ^{226}Ra примерно в 125 тыс. раз превышает установленную Агентством по защите окружающей среды (EPA) предельную дозу, получаемую при потреблении воды с радиоактивностью 5 пКи/л. В настоящее время EPA планирует еще больше снизить допустимый порог радиоактивности воды, что потребует дополнительно значительных средств на ее очистку. Если бы вместо этого норму повысили в 4 раза, что для человека, потребляющего 1,1 л воды в день, составило бы дозу в 30 тыс. раз меньшую, чем у работников часовых заводов, то вообще отпала бы надобность в мониторинге уровня радия в питьевой воде.



Рис. 60. Патент на деятельность первого радиевого медицинского центра в Шотландии (1916)

Данные статистического анализа состояния здоровья упомянутых работников часовых заводов, опубликованные в 1994 д-ром Р.Томасом, показали, что даже без учёта отсутствия рака у многих работников с дозой ниже 1000 рад безопасная доза составляет 400 рад. В 1997 д-р Р.Роланд, проанализировав те же данные, подтвердил, что существует пороговая доза, ниже которой облучение безопасно: «Сейчас имеется 2383 случая с хорошо установленной поглощенной дозой... Все 64 случая саркомы кости обнаружены среди 224 человек, получивших дозу более 10 Гр, в то время как у 2119 человек с меньшими дозами никаких опухолей не обнаружено».

В 1977-1987 Департамент энергии США провёл массовые обследования персонала предприятий атомной промышленности, подвергавшегося внешнему облучению от кобальта-60. Были обследованы 39004 из 108 тыс. рабочих, занятых в отрасли, и полученные данные тщательно сопоставлены с результатами обследования контрольной группы из 33352 (из 700 тыс.) рабочих неядерных отраслей. Данные обследования были частично опубликованы лишь в 1991. Из них следует, что среди получивших высокие дозы облучения смертность составила 76% от смертности в контрольной группе, т.е. облучение γ -радиацией уменьшает смертность.

Международная ассоциация по изучению рака провела аналогичное исследование среди 95 тыс. рабочих ядерных отраслей промышленности в США, Канаде и Великобритании, после чего заявила, что данные согласуются с беспороговой концепцией. Однако для такого вывода были использованы данные только по одному виду рака, а именно лейкемии от которой умерли 199 человек (из 15825 умерших). При этом на самом деле только в одной группе с дозой облучения более 0,4 Зв было шесть смертей против ожидаемых 2,3. В других шести группах с меньшими дозами частота смертей от лейкемии не отличалась от контроля. Таким образом, прямая зависимость эффекта от дозы была получена фактически по одной точке!

Д-р Т.Д. Лаки (1997) обобщил все доступные данные по заболеваемости рабочих ядерных отраслей промышленности и пришел к выводу, что среди них частота заболевания раком составляет 52% от частоты заболевания среди рабочих неядерных отраслей. Еще одна большая группа людей с контролируемой дозой облучения – женщины с туберкулезом

легких (часто подвергавшиеся рентгеноскопическому обследованию), обследование которых проводилось в Канаде. Результаты обследования в 1980 показали, что при дозах рентгеновского облучения меньше примерно 0,3 Гр наблюдается статистически значимое уменьшение частоты заболеваемости раком молочной железы (**Рис. 61**). В самой большой группе обследованных со средней дозой 0,15 Гр, частота заболевания снизилась примерно на треть, причем это на 2,7 стандартных отклонения ниже нулевого риска. Это соответствует тому, что среди 1 млн женщин раком груди заболеют на 10 тыс. человек меньше. Позже (1995) второй соавтор этой работы (д-р Дж.Хау, член Национального комитета по радиологической защите США) объединил пять групп с низкими дозами в одну группу с дозой до 0,5 Гр, что позволило провести прямую через экспериментальные точки. Оказалось, что при дозах меньших 2 Гр частота заболевания раком лёгких у женщин значительно ниже, чем в группе с более низкими дозами облучения.

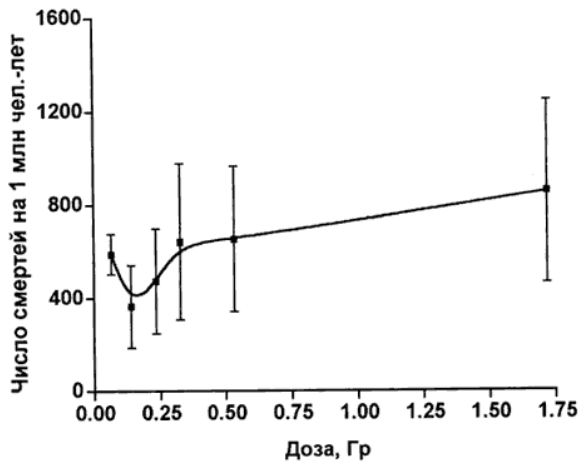


Рис. 61. Данные обследования женщин с туберкулезом лёгких в 1989. Логическим основанием для беспороговой дозовой модели (ЛБЭ) служит то, что один высокоэнергетичный фотон или одна частица, поглощенные клеткой, могут повредить ДНК, а это повреждение может привести к раку. Но тело взрослого человека получает от естественных источников около 15 тыс. гамма-квантов или частиц в 1 с, т.е. более 1 млрд в день. Кроме того, ДНК в каждой клетке в норме ежедневно теряет около 5 тыс. пуриновых оснований из-за разрушения связей с дезоксирибозой под действием естественного тепла. Еще больше разрушений приносят нормальные процессы клеточного деления и репликации ДНК. Но самые большие разрушения – около 1 млн нуклеотидов ДНК в каждой клетке ежедневно – вызывают свободные радикалы, естественные продукты метаболизма. Из-за радиации чаще, чем в нормальном процессе метаболизма, возникают двойные разрывы в ДНК, а такие повреждения устранить труднее, чем одиночные разрывы. Но даже с учетом этого скорость мутаций за счет

метаболизма в 10 млн раз превышает скорость мутаций под действием радиации.

Эффект малых доз радиации, не достаточных для разрушения механизмов восстановления повреждений организма, может быть объяснен так же, как эффекты малых доз токсинов или других повреждающих факторов. Введение в организм малых доз болезнетворных бактерий или токсичных металлов стимулирует иммунную систему. В результате при последующих попаданиях того же фактора в организм в больших дозах организм легче справляется с детоксикацией. Многочисленными исследованиями установлено, что малые дозы радиации стимулируют иммунную систему, активируют ферменты, устраняющие повреждения, а также системы ликвидации повреждений ДНК и клетки в целом.

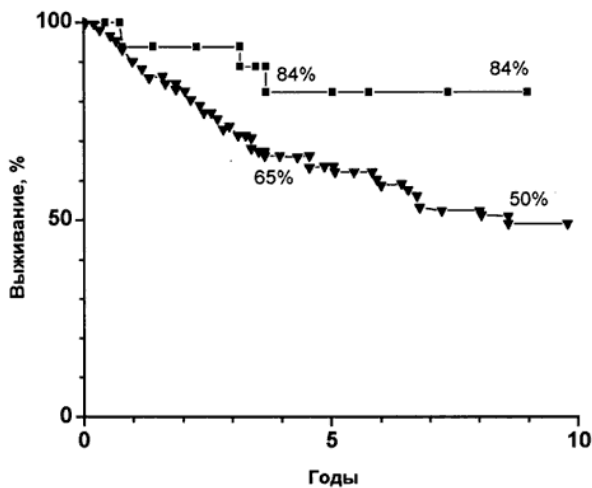


Рис. 62. Степень выживания больных лимфомой, облучавшихся (23 чел., верхняя кривая) и не облучавшихся (94 чел., нижняя кривая) рентгеновскими лучами. Для верхней кривой значение 84% сохраняется и для 12-летнего периода наблюдений

Хорошо известно, что у организмов, помещенных в условия с уровнем радиации ниже естественного, выше частоты заболевания раком и различных физиологических расстройств. Их состояние нормализуется при возвращении в естественную обстановку или при искусственном повышении уровня радиации.

Японские исследователи показали, что облучение всего тела (или половины тела) рентгеновскими лучами в течение 1–2 мин в дозе 0,1–0,15 Гр с интервалом в несколько дней значительно

стимулирует защитные силы организма. Пациентов с запущенными случаями лимфомы (кроме лимфомы Ходжкина) облучали по описанной схеме. Результаты такого вмешательства приведены на **Рис. 62**. Очевидно, что малые дозы радиации благотворно сказались на состоянии здоровья больных. В других случаях твердо установлено, что облучение малыми дозами совместно с введением инактивированных антигенов опухолевых клеток приводило к предотвращению появления и замедлению развития опухолей.

9.3 Токсическое действие

Радий не играет никакой биологической роли – природные экосистемы на него не реагируют. Радиевый риск биоты равен нулю. Радий опасен только в некоторых специализированных лабораториях, производствах и медицинских учреждениях. Его радиотоксичность намного сильнее химической, которая аналогична бариевой.

Большие концентрации радия-226 в организме вредно действуют на животных и человека, вызывая болезненные изменения в виде остеопороза, самопроизвольных переломов, опухолей.

Препараты радия вследствие содержания дочерних продуктов распада обладают весьма сложным спектром α -, β -, и γ -излучения, а также являются источником радиоактивного газа - радона. В связи с этих факторы лучевого воздействия радия на организм весьма многообразны. Радиотоксическое действие радия, попадающего в организм ингаляционным или другими путями, имеет специфические особенности, связанные с сильно ионизирующим действием короткопробежных α -частиц, большим периодом полураспада, ярко выраженной органотропностью и длительной задержкой в организме. Максимально допустимое количество ^{226}Ra , фиксированного в человеческом организме, составляет 0,1 мкг.

Для животных среднесмертельные количества ^{226}Ra собраны в Табл. 32.

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.

Табл. 32. Смертельные концентрации ^{226}Ra 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

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.

Описан случай хронического поражения работницы, занимающейся окраской циферблатов часов. На протяжении 14 месяцев в её 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 первой половине XX в. радий использовался для окраски часовых циферблатов, что придавало им фосфоресцирующий блеск. Работники, которые наносили радиевую краску на циферблаты, а это были молодые женщины, имели обыкновение лизать кончики своих кистей, чтобы сделать их более острыми и рисовать точнее. Они получили огромные дозы радиации, и многие умерли от рака костей. Это привело к прекращению промышленного производства радиевых циферблатов и к появлению первых стандартов, ограничивающих внутренние дозы радиации.

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 эндостальная 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 ^{226}Ra 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 ^{224}Ra 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 ^{224}Ra у молодых составляет $25 \cdot 10^{-6}$ сГр $^{-1}$, у взрослых — $20 \cdot 10^{-6}$ сГр $^{-1}$. Скорость индукции остеосарком радиоактивным ^{224}Ra у мужчин и женщин одинакова.

При инкорпорации ^{226}Ra остеосаркомы отсутствовали у людей, в скелете которых аккумулировались дозы, равные и ниже 7 Гр. Минимальный период развития остеосарком при инкорпорации ^{226}Ra 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.

9.4 Санитарно-гигиенические аспекты

Среди радиоактивных изотопов, существующих в природе или вырабатываемых ядерными установками, самые строгие ограничения по содержанию в воздухе установлены для ^{228}Th ($2,4 \cdot 10^{-16}$ г/м 3), а по содержанию в воде – для ^{228}Ra . С точки зрения экологии они имеют значительные периоды полураспада (т.е. свыше 6 месяцев).

Для ^{223}Ra , ^{224}Ra группа радиационной опасности Б, МЗА = $3,7 \cdot 10^4$ Бк; для ^{226}Ra , ^{228}Ra группа радиационной опасности А, минимально значимая активность = $3,7 \cdot 10^3$ Бк.

Радий сильно токсичен; допустимая его концентрация в воздухе исчезающе мала – не более 10 мг/км 3 или 10^{-11} г/м 3 . При такой концентрации в 1 м 3 происходит чуть больше двух распадов атомов радия в секунду. Работа с радием и его препаратами, как и с другими радиоактивными веществами, требует строгого соблюдения защитных мер.

Радий сильно токсичен; допустимая его концентрация в воздухе исчезающе мала – не более 10 мг/км 3 или 10^{-11} г/м 3 . При такой концентрации в 1 м 3 происходит чуть больше двух распадов атомов радия в секунду. Работа с радием и его препаратами, как и с другими радиоактивными веществами, требует строгого соблюдения защитных мер.

Табл. 33. Нормативы по радю-226 для работников категории А:

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДСА, Бк	ПДК Бк/год	ДКА, Бк/л
^{223}Ra	Р	Кость	$7,4 \cdot 10^2$	$8,1 \cdot 10^4$	—
		Почки	$1,6 \cdot 10^1$	$9,2 \cdot 10^6$	—
^{224}Ra	НР	Легкие	$5,2 \cdot 10^1$	$9,9 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
	Р	Кость	$7,4 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^5$	—
^{226}Ra	НР	Почки	$1,6 \cdot 10^1$	$1,8 \cdot 10^6$	—
		Легкие	$5,2 \cdot 10^1$	$3,0 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
^{228}Ra	Р	Кость	$1,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4$	—
		Почки	$4,1 \cdot 10^1$	$1,3 \cdot 10^6$	—
^{228}Ra	НР	Легкие	$1,3 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^{-4}$
		Кость	$1,1 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^4$	—
		Почки	$1,3 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^8$	—
	НР	Легкие	$9,2 \cdot 10^1$	$1,5 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^{-4}$

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 $4,5 \cdot 10^{-11}$ 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	$6,7 \cdot 10^2$	0.5
Радий-228	$1,9 \cdot 10^2$	0.2

В организме заражение радием диагностируется по γ -излучению от тела, выдыхаемому радону, а также α - и β -излучению от крови. Определение ^{226}Ra 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 ^{228}Ra после полного распада ^{224}Ra . Определение ^{228}Ra в объектах внешней среды основано на осаждении дочернего актиния ^{228}Ac и измерении излучения.

Неотложная помощь включает дезактивацию открытых участков кожи водой с мылом, каолиновой пастой с 20% цитратом натрия. Внутрь адсорбар или серноокислый барий 25:200. Рвотные средства (апоморфин 1% - 0,5 мл подкожно) или обильное промывание желудка раствором (3-5%) серноокислого натрия или магния. После очистки желудка назначение слабительных средств: серноокислый натрий или магний 30:200 с указанными адсорбентами.

9.5 Техника безопасности при работе с радием

Ввиду постоянного выделения радона работа с препаратами радия требует принятия особых мер предосторожности, исключающих его утечку, в результате которой происходит заражение воздуха, вдыхаемого персоналом. Опасность длительного вдыхания радона связана главным образом с накоплением и распадом в органах дыхания его короткоживущих дочерних продуктов: RaA, RaB, RaC, которые находятся в воздухе в виде тонкодисперсных аэрозолей. Энергия распада RaA, RaB и RaC полностью выделяется в органах дыхания.

Работа с радием в зависимости от его количеств должна проводиться в горячих камерах с манипуляторами или в герметичных перчаточных боксах, исключающих утечку радона. При вскрытии ампул с твердыми препаратами радия (хлорид, бромид) в атмосферу камеры или бокса поступает радон в количестве не более 1-2% от равновесного. Сульфат и карбонат радия при комнатной температуре выделяют радон в меньшем количестве. При растворении солей радия бблыпая часть радона (~75%) выделяется из раствора; при кипячении раствора происходит нарушение радиоактивного равновесия и как следствие наблюдается быстрое (в течение 3 час.) уменьшение γ -активности препарата за счет распада короткоживущих дочерних продуктов RaB, RaC. Такой прием снижения γ -активности препарата, а следовательно и уменьшения внешнего облучения, приводит, однако, к выделению в воздух больших количеств радона, предельно допустимая концентрация (ПДК) которого в воздухе населенных пунктов составляет $3 \cdot 10^{-12}$ и в санитарно защитных зонах $1 \cdot 10^{-11}$ кюри/л. Воздух из вытяжной системы при этом необходимо выбрасывать на высоте не менее 4 м выше конька крыши самого высокого здания, находящегося в радиусе 50 м от места выброса. Поскольку эманации не задерживаются фильтрами для улавливания аэрозолей, выброс газов в атмосферу необходимо осуществлять, применяя разбавление или предварительную выдержку. Радон можно выдерживать в сосудах, заполненных веществами, поглощающими радон.

Как известно, радон имеет высокий коэффициент растворимости в органических растворителях. Например, в оливковом масле он равен 29, сероуглероде 23, циклогексане 18, в то время как для воды при 20° он равен всего лишь 0,254. Следует иметь в виду, что эти значения получены в равновесных статических условиях и что при пропускании струи воздуха через поглотители будет происходить проскок радона. Наилучшим сорбентом радона является уголь. Сорбированное углем количество радона пропорционально его концентрации в воздухе. Для угля марки СКТ-2М равновесный коэффициент распределения по Rn равен $9650 \text{ см}^3/\text{г}$ при 18°. (Для углей марки АГ проскок радона наступает после пропускания $0,25 \text{ см}^3$ воздуха с радонном через 1 г угля). При охлаждении пропускаемого через сорбент воздуха адсорбционная способность углей резко возрастает. Для угля СКТ-2М равновесный коэффициент распределения достигает $10^6 \text{ см}^3/\text{г}$. Твердые поверхности, не поглощающие радон при обычной температуре, очень энергично адсорбируют его при низкой температуре; температура перехода Rn в твердое состояние -113°C .

При реализации способа удаления и улавливания радона при работе с радием (~10 мг) в перчаточном герметичном боксе, бокс соединялся с трубкой диаметром 20 см и длиной 1 м, заполненной сорбентом, через которую пропускали удаляемый из бокса воздух. В качестве сорбента использовался мелкодисперсный торф, пропитанный трикрезилфосфатом. Радон легко растворяется в три-крезилфосфате и, следовательно, удаляется из газовой фазы.

При выполнении лабораторных операций с открытыми препаратами радия должен осуществляться дозиметрический контроль с целью определения уровней загрязненности поверхностей и оборудования α - и β -излучающими веществами, мощности доз γ -излучения. Необходимо также отбирать пробы воздуха для последующего определения содержания радона и радиоактивных аэрозольных частиц.

10. ЭКОЛОГИЯ РАДИЯ

Известно, что радий, при его значительном поступлении в организм, может стать причиной рака костей. Установлено, что продолжительное облучение значительными уровнями радия в питьевой воде влечет за собой высокий риск рака костей для облученных. По оценкам Агентства по Защите Окружающей среды США (EPA) долговременное потребление воды содержащей 5 пКи на литр (0.185 Бк на литр) влечет за собой 44 случая дополнительных смертей от рака на каждый миллион облученных. Риск удваивается до 88 случаев (10 пКи на литр) и утраивается до 132 случаев (15 пКи на литр) и т.д. Этот риск приблизительно того же порядка как и риск смерти от молнии или торнадо. К счастью риск от радия является управляемым, поскольку радий из питьевой воды может быть извлечен.

В результате протекания комплекса геологических, геохимических, биогеохимических и других процессов тяжёлые естественные радионуклиды (ТЕРН) поступают в биосферу из земной коры. Основная часть этого потока связана с добычей и переработкой урана, неуранового минерального сырья и ископаемого топлива, в состав которых ТЕРН входят в качестве примесных компонентов. Промышленные предприятия, связанные с переработкой сырья (уран, редкоземельные металлы и фосфаты), а также тепловые электростанции являются наиболее значимыми источниками загрязнения окружающей среды различными изотопами естественных радионуклидов. Наибольшую дозу человек получает именно от естественных источников радиации. Сжигание угля, использование воздушного транспорта, постоянное пребывание в маловентилируемых помещениях, использование в питьевых целях подземных вод (артезианские скважины) с более высоким содержанием ТЕРН могут привести к значительному увеличению уровня облучения за счёт естественной радиации. 45% общей популяционной дозы от природных источников радиации обусловлено воздействием радона и короткоживущих продуктов его распада. Отмечено, что попадание паров воды с высоким содержанием радона в лёгкие вместе с вдыхаемым воздухом представляет большую опасность облучения, чем питьевое потребление воды, содержащей радон. Рекомендовано уделять большое внимание радону в питьевой воде и связанным с ним радиоактивной цепочкой радионуклидам (в частности, ^{226}Ra и продукту его распада - ^{210}Po), так как есть положительная корреляция между количеством людей, у которых развивается рак легкого, и концентрацией радона в питьевой воде, при этом корреляция более заметна с увеличением времени воздействия. Концентрация радона в обычно используемой воде чрезвычайно мала, но вода из некоторых источников, особенно из глубоких колодцев и артезианских скважин, содержит значительное количество радионуклида. Очевидная экологическая значимость естественных радионуклидов позволяет считать актуальной задачей контроль загрязнения ТЕРН не только почвенно-растительного покрова, но и природных вод.

Известно, что радий, при его значительном поступлении в организм, может стать причиной рака костей. Установлено, что продолжительное облучение значительными уровнями радия в питьевой воде влечет за собой "высокий риск рака костей для облученных." По оценкам Агентства по Защите Окружающей среды США (EPA) долговременное потребление воды содержащей 5 пКи на литр (0.185 Бк на литр) влечет за собой 44 случая дополнительных смертей от рака на каждый миллион облученных. Риск удваивается до 88 случаев (10 пКи на литр) и утраивается до 132 случаев (15 пКи на литр) и т.д.

Как соотносится этот риск с другими рисками в жизни? Он приблизительно того же порядка как и риск смерти от молнии или торнадо. К счастью риск от радия является управляемым, поскольку радий из воды может быть извлечен.

10.1 Мониторинг радия в природных средах

Удельную объемную активность ^{222}Rn обычно определяют в воде непосредственно в полевых условиях. Отбор проб воды является одной из наиболее ответственных операций при определении радона. Если измерение ведётся практически сразу после отбора пробы (в течение 40 минут, а период полураспада ^{222}Rn - 3.8 дня), то уменьшением активности нуклида за счёт радиоактивного распада пренебрегают. Измерение концентрации радона часто проводят с помощью импульсной ионизационной камеры. Чувствительность детектора - 1 импульс/мин при концентрации радона 20 Бк/м^3 . Предел основной погрешности измерений в зависимости от значения измеряемой величины при времени измерения 30 мин составляет (при доверительной вероятности 0.95): при концентрации радона в ионизационной камере 10 Бк/м^3 - 56%, 20 - 39%, 50 - 25%, 100 - 18%, 200 - 14%, 500 - 10%, 1000 - 9%. Определение ^{210}Pb и ^{210}Po проводят из 1 л воды радиохимическим методом. ^{226}Ra , ^{228}Ra определяют из 10 л воды. Раствор из барбатёра после определения ^{226}Ra используют для радиохимического определения ^{228}Ra . Из раствора с определенной кислотностью осаждают гидроксиды лантана вместе с ^{228}Ra . Осадок прокалывают в муфельной печи при температуре 800°C и измеряют активность ^{228}Ac на малофоновой установке.

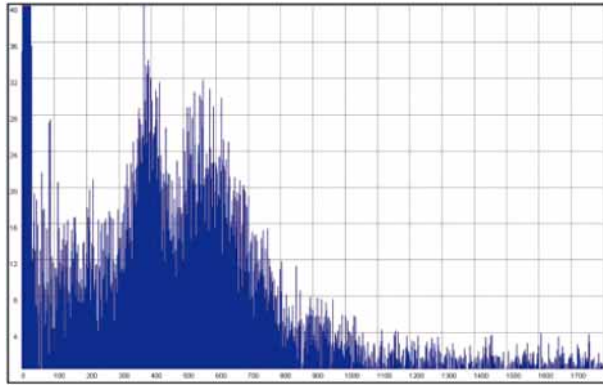
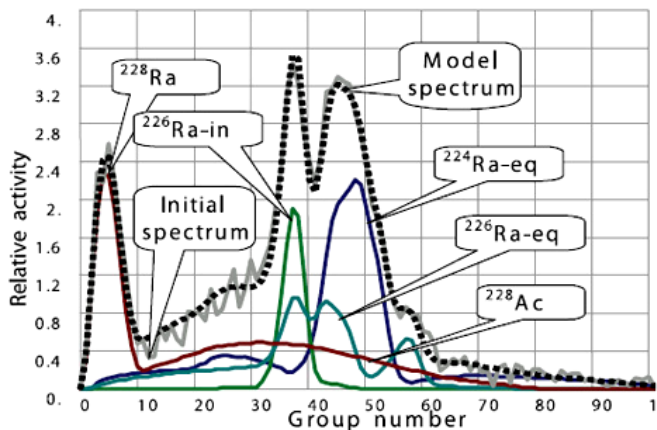


Рис. 63. Определение изотопов радия и урана в водных объектах. Проба IAEA-425: минеральная вода из водолечебницы. Радиохимическое определение изотопов радия в водных объектах с использованием ЖС-спектрометра. Рисунок сверху - оригинальный приборный спектр. Рисунок внизу - результаты его обработки с помощью специальных алгоритмов, реализованных в пакете RadSpectraDec.



Стоимость полного радионуклидного анализа с использованием высокочувствительных α -, β -, γ -спектрометрических методик и радиохимической подготовки в настоящее время составляет не менее 2-2,5 млн. рублей, что едва ли приемлемо при выполнении таких работ как оперативный систематический контроль радиационных характеристик вод или массовое радиэкологическое обследование водисточников района, области, региона. Единственным реальным решением этой проблемы является разработка соответствующего аппаратурно-методического обеспечения для экспрессной

оценки уровня суммарной альфа- и бета-активности (без уточнения радионуклидного состава) водных проб, с последующей разбраковкой опробуемых водисточников по принципу «фон- аномалия».

Критерием такой разбраковки должны служить нормируемые значения предельно допустимых активностей суммы α - и β -излучающих радионуклидов для проб с заранее неизвестным составом. Водисточники, в которых эти нормативы превышены по суммарным показателям, должны быть детально исследованы с целью определения радионуклидного состава и выявления источника предполагаемого загрязнения. Разработка такой методики, несмотря на кажущуюся простоту, предполагает решение достаточно принципиальных вопросов, начиная с отбора водной пробы.

1) Отбор и хранение пробы без изменения качества воды возможны лишь для ограниченного числа показателей и в течение определенного времени. Единые правила отбора, консервации и хранения проб установить невозможно, т.к. компоненты, подлежащие определению, существенно различаются по своим физико-химическим свойствам и поведению в различных геохимических типах вод. 2) Методика измерений такого рода вряд ли может быть отнесена к разряду строго количественных, - так как она предполагает полную идентичность радионуклидного состава измеряемого образца и образца сравнения, что на практике реализовать невозможно. В результате приходится ориентироваться на наиболее типичные соотношения между радионуклидами в водах и предполагать характер загрязнения. 3) Возможны различные способы концентрирования радионуклидов из объема водной пробы соосаждение с носителями, использование сорбентов на основе ионообменных смол, упаривание воды до сухого остатка. Каждый из этих способов имеет как свои достоинства, так и недостатки. Возможность полного концентрирования суммы микрокомпонентов, находящихся в воде в различных неорганических и органических комплексах, до конца пока не выяснена. Можно лишь предполагать, что в отношении полноты концентрирования при определении их суммарного содержания предпочтение следует отдать методу упаривания, не требующему введения в пробу различного рода реагентов, что устраняет опасность загрязнения концентрата примесями в реактивах. 4) При подготовке счётных образцов, в зависимости от химического состава исследуемой воды, иногда могут образовываться чрезвычайно гигроскопичные соли в сухом остатке, что делает образец малоприспособленным для измерений и требует дополнительных операций, связанных с устранением этого эффекта. Кроме того, при выпаривании пробы непосредственно в измерительной кювете образуется многослойный препарат в соответствии с последовательностью выпадения солей в осадок, что приводит к большим погрешностям из-за неомогенного распределения радионуклидов в счетном образце. 5) Возможны существенные искажения результатов измерений из-за мешающего влияния эманирования по

радону сухого остатка водной пробы, который, как правило, содержит изотопы радия. Это также требует дополнительных мер для устранения искажений. б) Чёткого понимания о предельно допустимых уровнях суммарной α - и β -активности пока нет. В существующих документах этот вопрос трактуется по-разному или упущен вовсе. Например, если в НРБ-76/ 87 какие-то ориентиры по суммарной активности воды были (1,11 Бк/л для воды неизвестного состава, таблица N 8.3), то в НРБ-96 и НРБ-99 этого нет, уточнены лишь предельные значения для отдельных радионуклидов.

Если за исходные предпосылки принять ограничения, предусмотренные пунктом 7.3.6 НРБ-96, то при совместном присутствии перечисленных в нем радионуклидов и выполнении условия $\Sigma(A_i/ДУA_i)<1$ мы получим допустимый уровень суммарной α -активности не менее 1,5 Бк/л. Если же использовать значения допустимой удельной активности радионуклидов, приведенные в Приложении П-2 НРБ-96, то допустимый уровень суммарной альфа-активности составит около 8 Бк/л, при этом ни по одному из радионуклидов превышения нормативных уровней не будет.

Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97 п.8.6.4) устанавливают гигиенические нормативы на содержание радия в воде источников питьевого и хозяйственного водоснабжения. Уровни действий для природных радионуклидов в источниках хозяйственно-питьевого водоснабжения составляют: радий - (^{226}Ra) - 1.0 Бк.л⁻¹, радий - (^{228}Ra) - 1.0 Бк.л⁻¹, для ^{222}Rn - 100 Бк.кг⁻¹; для урана (суммарная активность природной смеси) - 1 Бк.кг⁻¹.

В случае использования воды артезианских скважин для хозяйственно-питьевого водоснабжения или реализации воды артезианских и других источников через торговую сеть, каждый источник (скважина или группа скважин, которые используются одновременно) должен иметь паспорт радиационного качества воды, форма которого, сроки действия и правила оформления регламентируются отдельным документом Министерства здравоохранения.

Табл. 34. Ограничения объемной активности некоторых радионуклидов, принятые в Западной Европе и США для питьевой воды

Радионуклид или нормируемая величина	Нормативный показатель объемной активности, Бк/л	Источник информации, литература
U-238	0,433	(21)
U-238	0,037	(22)
U-234	0,433	(21)
Ra-226	0,185	(21)
Ra-226	0,100	(23)
Ra-226	0,111	(24)
Ra-226+Ra-228	0,185	(24)
Sr-90	0,300	(20)
Sr-90	1,000	(23)
H-3	740	(20)
Суммарная альфа-активность	0,111 (*)	(24)
Суммарная альфа-активность	0,555 (исключая уран и радон)	(20)
Суммарная бета-активность	1,85	(20)
Суммарная бета-активность	1,00	ВОЗ

(*) Значения суммарной альфа-активности 0,111 Бк/л используется не как предельно допустимое, а как указание на необходимость определения Ra-226 и Ra-228 в водах, в которых превышено это значение.

В **Табл. 34** приведены некоторые нормативы по содержанию радионуклидов в питьевой воде, принятые в США и Западной Европе. Отдельные разночтения есть и здесь, в частности, по ^{238}U , ^{90}Sr , суммарной α - и β -активности. Более близки к реальности нормативы, принятые в США для безопасной питьевой воды (20-23) 0,555 Бк/л, исключая уран и радон. Предельно допустимая объемная активность урана ограничена значением 0,433 Бк/л. Известны и такие ограничения по суммарной α -активности вод, как 0,1 Бк/л. При соблюдении этого норматива более половины существующих и эксплуатируемых водопунктов должны быть признаны непригодными для использования. Если исходить из реального радионуклидного состава природных вод и наиболее типичных соотношений между радионуклидами, предельный уровень суммарной α -активности должен составлять около 0,35-0,40 Бк/л, что примерно в 3-4 раза превышает средний природный фон поверхностных вод умеренной климатической зоны. Для суммарной β -активности наиболее реальной величиной будет ограничение в 1,5-2,0 Бк/л (международными нормативами предусмотрена величина 1,85 Бк/л).

Таким образом, используемые для анализа природных вод методики и аппаратура должны обеспечивать нижний порог количественного измерения α -активности на уровне 0,05-0,1 Бк/л, а β -активности 0,3-0,4 Бк/л. При этом средняя расчетная энергия суммы бета-излучателей в типичной фоновой пробе воды составит 420-440 кэВ. Исходя из рассмотренного материала, с учетом чрезвычайно низких концентраций определяемых радионуклидов становится очевидной важность методологии проведения радионуклидного мониторинга природных вод на всех его стадиях. В частности, на этапе отбора проб

объемом 1 литр для определения суммарной удельной α - и β - активности проб воды обязательным является подкисление отобранной пробы до $\text{pH}=1-3$ с тем, чтобы исключить потерю микроколичеств радионуклидов за время транспортировки в лабораторию и хранения до начала пробоподготовки и изготовления источника для радиометрирования. При определении содержания индивидуальных радионуклидов необходимо увеличить объем пробы до 10 – 100 литров и использовать методы их селективного концентрирования непосредственно на месте отбора проб.

Если исходить из реального радионуклидного состава природных вод и наиболее типичных соотношений между радионуклидами, предельный уровень суммарной α -активности должен составлять около 0,35-0,40 Бк/л, что примерно в 3-4 раза превышает средний природный фон поверхностных вод умеренной климатической зоны. Для суммарной β -активности наиболее реальной величиной будет ограничение в 1,5-2,0 Бк/л (международными нормативами предусмотрена величина 1,85 Бк/л). Используемые для анализа природных вод методики и аппаратура должны обеспечивать нижний порог количественного измерения α -активности на уровне 0,05-0,1 Бк/л, а β -активности 0,3-0,4 Бк/л. При этом средняя расчетная энергия суммы β -излучателей в типичной фоновой пробе воды составит 420-440 кэВ.

Из-за чрезвычайно низких концентраций определяемых радионуклидов очевидна важность методологии проведения радионуклидного мониторинга природных вод на всех его стадиях. В частности, на этапе отбора проб объемом 1 литр для определения суммарной удельной α - и β -активности проб воды обязательным является подкисление отобранной пробы до $\text{pH}=1-3$ с тем, чтобы исключить потерю микроколичеств радионуклидов за время транспортировки в лабораторию и хранения до начала пробоподготовки и изготовления источника для радиометрирования. При определении содержания индивидуальных радионуклидов необходимо увеличить объём пробы до 10 – 100 литров и использовать методы их селективного концентрирования непосредственно на месте отбора проб.

Существующие методы определения изотопного состава элементов в природных образованиях (минералах, горных породах, природных водах) отличаются от методов определения общего содержания элементов большой сложностью и трудоемкостью. Однако, операция определения изотопного состава природных радионуклидов является совершенно необходимой не только для подтверждения правильности проведенного анализа, но и решения вопроса о источнике появления того или иного радионуклида в конкретном природном объекте. Решение задачи фоновое мониторинга является необходимой стадией определения источника загрязнения. Поэтому использование метода α -спектрометрического определения природных изотопов позволяет решить задачу как фоновое мониторинга в подземных природных водах, так и даёт основание для разработки процедуры выявления источника загрязнения по результатам определения изотопного состава в природных объектах.

Проверка качества воды должна проводиться не реже одного раза в пять лет.

10.2 Радий в питьевой воде

Качество природных вод, используемых человеком, является одним из определяющих факторов его нормальной жизнедеятельности. Если в отношении стабильных токсичных элементов и органических соединений контроль в достаточной мере отработан, то с радионуклидами ситуация менее определенная. Единого методического и нормативного подхода к системе контроля радиоактивности природных вод нет, что в условиях возрастающего радиационного фона окружающей среды создает проблему первостепенной важности.

В большинстве случаев человеком используются поверхностные воды (реки, озера, водохранилища), грунтовые (колодцы, родники) и подземные (артезианские, трещинные воды кристаллических массивов). Природные воды представляют собой достаточно сложную систему, содержащую в себе разнообразные неорганические и органические соединения, растворенные газы. Формы нахождения веществ в водах также различны: молекулы, их диссоциаты, комплексные соединения, коллоиды, взвешенные частицы. В зависимости от распространенности и содержания веществ в водах выделяют макро- и микрокомпоненты. К макрокомпонентам относятся растворенные вещества в преобладающих относительно других компонентов концентрациях. Ими определяются химический тип и свойства воды. Это катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и анионы HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} и др. К микрокомпонентам относится большая группа элементов, содержащихся в концентрациях от нескольких микрограммов и менее в 1 дм^3 . Радионуклиды (как естественные, так и техногенные) входят в эту группу.

Состав и состояние природных вод под влиянием физико-химических и микробиологических воздействий могут претерпевать серьезные изменения вследствие, например, окисления кислородом воздуха, осаждения, сорбции на частицах взвеси, потери летучих веществ, и т.п. Как правило, переход радионуклидов из вмещающих пород в воду происходит из-за растворения неустойчивых минералов и

выщелачивания (переход элемента из минерала в раствор без нарушения целостности кристаллической решётки). Вследствии этого происходит нарушение радиоактивного равновесия в рядах урана и тория, обусловленное различиями в миграционных характеристиках и химических свойствах как радиоактивных элементов, так и изотопов одного элемента. Например, миграционная способность урана значительно превышает миграционную способность тория, а из двух изотопов одного элемента, существенно отличающихся периодами полураспада, короткоживущий более подвижен, т.к. при выщелачивании не связан с кристаллической решеткой минеральных форм, и, с другой стороны, не успевает диффундировать из раствора в кристаллическую структуру вмещающих пород.

В водах, в отличие от горных пород и почв, соотношения между разными радионуклидами и изотопами одного элемента могут отличаться от равновесных в десятки и сотни раз.

Самые высокие уровни радия в воде встречаются в водах, омывающих кристаллические породы высокой трещиноватости с высоким содержанием радия, а также омывающих пески в которых произошло переотложение радия вымытого ранее из кристаллических пород.

Следует учитывать и тот факт, что уровень содержания радионуклидов и химический состав природных вод целиком подчиняется явлениям климатической зональности, изменяясь от гидрокарбонатно-кальциевых с минерализацией 0,1-0,2 г/л в северных широтах, где осадки преобладают над испарением, до сульфатно-хлоридно-натриево-кальциевых с минерализацией 2-5 г/л в засушливых районах, где испарение преобладает над осадками. В соответствии с этим изменяется и содержание в водах радиоактивных элементов. Например, среднее содержание ^{238}U в речных водах изменяется от $1 \cdot 10^{-3}$ Бк/л в северных районах до 0,6 Бк/л в аридных областях, - достигая в отдельных случаях значений 100-500 Бк/л в водах засушливых озер, артезианских скважин, минеральных источников.

По нормативам (СанПиН 2.1.4.1074- 01), суммарная активность радиоизотопов урана и радия в питьевой воде не должна превышать 0,1 Бк/л, но артезианские воды, используемые в Центральной России, не всегда отвечают этим требованиям. Обследование на радиоактивность подземных вод Чеховского района Московской области, предназначенных для водоснабжения (1996), показало: даже в скважинах глубиной 32-90 м содержание радионуклидов (^{226}Ra , ^{238}U и др.) превышает норматив в 26 из 49 случаев. В 2005 в г. Железнодорожном сотрудники Центра ТПТ РАО провели дезактивацию котельной № 15. В накопительном баке и трубопроводах был обнаружен осадок толщиной 5-8 см, где интенсивность γ -излучения достигала 1500 мкР/ч за счёт ^{226}Ra и ^{232}Th . Источником столь высокой радиоактивности стала артезианская вода из местной скважины.

Для каждой системы водоснабжения, в которой уровень радия превышает гигиенические нормативы, должны быть определены лучшие профилактические меры для её ситуации. Качество, зависимость, сложности в монтаже и работе оборудования, стоимость альтернатив являются важными факторами. Корректирующие методы включают получение нового источника воды, осветление воды из более чем одного источника или извлечение радия обработкой воды. Два первых обычно предпочтительны к применению поскольку они менее дорогостоящие и не открывают дополнительных проблем, связанных с утилизацией отходов.

Если возможно, источник подготовленной поверхностной или подземной воды с меньшим количеством радия из другого геологического горизонта должен быть заменен полностью или использован для разбавления с существующим источником. Системы, в которых невозможно использовать эти варианты, должны извлекать радий при подготовке воды.

Наиболее недорогим методом является ионообменный метод на основе синтетических цеолитов, подобного используемому в домашних смягчителях воды. Как ожидается, такой процесс смягчения воды убирает около 90% радия. Однако он увеличивает ежедневное поступление натрия на 200 - 400 мг в сравнении с оценочным средним дневным поступлением 2,000- 7,000 мг. Повышенное поступление натрия за счет ионообмена может быть существенным для некоторых людей, в частности находящихся на низкосолевого диете, но, в большинстве случаев увеличение поступления не превышает 10% от среднего по диете поступления натрия. Значительное количество очистных устройств может понадобиться для коллективных систем с большим количеством скважин. Другие возможные методы подготовки воды включают применение золы или метода на основе обратного осмоса. Высокие инсталляционные и эксплуатационные затраты ограничивают применимость этих систем. Довольно дешёвым методом очистки воды от радия является ионообменный метод на основе синтетических цеолитов, подобного используемому в домашних смягчителях воды. Такой процесс смягчения воды убирает около 90% радия. Однако он увеличивает ежедневное поступление натрия на 200 - 400 мг в сравнении с оценочным средним дневным поступлением 2,000- 7,000 мг. Все процессы подготовки воды приводят к накоплению жидких и твёрдых

отходов, которые содержат радий в различных количествах. Эти побочные продукты должны быть утилизированы.

В качестве примера, приведём результаты мониторинга природных радионуклидов (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb и ^{222}Rn) в различных типах вод на территории Северо-Востока. Всего обследовано 307 источников питьевого водоснабжения. Объектами исследований явились питьевые воды артезианских скважин, частных и общественных колодцев, ключей, поверхностных вод (реки). Подземные воды представляют собой достаточно сложную систему, содержащую разнообразные органические и неорганические соединения. Почвенно-геологические условия региона способствуют формированию в основном мало минерализованных вод и лишь на участках, где наблюдают выходы коренных пород, возможно повышение минерализации. Все подземные воды - гидрокарбонатно-кальциевого состава. Средняя минерализация колеблется в пределах 80.4-129 мг/л. Среди анионов доминируют гидрокарбонатные ионы (HCO_3^-) до 50-70%, катионов - ионы кальция (5.1-31.1 мг/л). Сравнительно невысокая цветность (14-50%), значения перманганатной (3.1-11.8 мг/л) и бихроматной окисляемости (7.1-31.2 мг/л) свидетельствуют о преобладании неустойчивого органического вещества. Каждая точка отбора характеризует целый административный район. В каждом районе в среднем исследовано около 15 источников различного типа.

Основным фактором, влияющим на концентрацию радона в питьевой воде, является температура водо-воздушной среды - при понижении температуры активность радона возрастает и наоборот. С учетом этих характеристик радона в расчетах применяли калибровочный коэффициент R ($\text{м}^3/\text{л}$), который зависит от соотношения $V_{\text{воды}}$ и $V_{\text{возд.}}$, температуры водо-воздушной среды, атмосферного давления и в меньшей мере от химического состава анализируемой пробы воды. Для исследуемых проб в нашем случае этот коэффициент варьировал в пределах от 0.64 до 1.3 $\text{м}^3/\text{л}$. Результаты показали, что максимальная удельная активность радона в артезианских скважинах составляет 21.05 Бк/л, а минимальная - 0.14 Бк/л. Эти значения отличаются в 150 раз. Удельные активности радиоактивного газа в подземных водах в разных точках отбора проб различались в 4, 6, 9, 15 раз. Среднее содержание ^{222}Rn в разных типах источников составляет: ключи и минерализованные источники - 1.44 Бк/л, колодцы - 0.59 Бк/л, артезианские скважины - 0.94 Бк/л и поверхностные воды - 0.21 Бк/л. Эти значения показывают, что артезианские скважины в среднем содержат несколько больше радона, чем воды колодцев, хотя эти различия по сравнению с радоном в поверхностных водах незначительны (в 1.5 раза). Ключи и минерализованные источники отличаются повышенным содержанием ^{222}Rn . Глубина отбора проб воды из этих водоемов достигала 800 м. Наблюдаемые вариации удельных активностей радона в питьевых водоисточниках скорее всего зависят от подстилающих пород. В административных районах с повышенными значениями радона почвообразующими породами являются в основном четвертичные отложения, преобладают двучленные породы: песчаные и супесчаные наносы, подстилаемые моренными суглинками. В этих песчано-глинистых отложениях выделяют горизонты с повышенным содержанием естественных радионуклидов. Предположение о том что почвообразующие породы действительно влияют на удельную активность ^{222}Rn в воде подтверждают результаты дисперсионного анализа. Вклад фактора «Район» и «Вид источника» в варьировании концентрации радионуклида оказался высоким и статистически достоверным. Выявленные на исследуемой территории удельные активности радионуклида намного меньше значений, установленных гигиеническими нормативами (60 Бк/л).

Среднее содержание ^{226}Ra в источниках разного типа варьирует в незначительных пределах. Максимальная удельная активность радионуклида в водах ключей составляет 44.8×10^{-3} Бк/л, в водах колодцев 36.5×10^{-3} Бк/л, в поверхностных водах 119×10^{-3} Бк/л, в артезианских скважинах 38×10^{-2} Бк/л. В разных точках отбора в пределах административного района 11 существует наибольший разброс определяемых концентраций ^{226}Ra в воде: содержание радионуклида здесь различается в 826 раз в источниках одинакового типа. Вода из минерализованного источника, используемая в лечебных целях как минеральная вода, в 320 раз превышает минимальные значения удельной активности радионуклида в целом по району исследований. Анализ средних данных ^{226}Ra в исследуемых водах показывает, что в колодцах его содержание минимально (5.6×10^{-3} Бк/л). Повышенным содержанием этого радионуклида отличаются поверхностные воды (8.91×10^{-3} Бк/л).

Пределы варьирования удельных активностей ^{210}Pb и ^{210}Po в исследуемых источниках меньше, чем для ^{226}Ra . Незначительное превышение концентрации ^{210}Po , по сравнению с остальными результатами, найдено в минерализованном источнике (17.5×10^{-3} Бк/л). В точках отбора 3 и 16 содержание ^{210}Po на порядок выше среднего значения этого радионуклида в водах колодцев в других точках отбора. Поверхностные воды и воды артезианских скважин содержат низкие концентрации ^{210}Po . В целом более высокие уровни ^{210}Po в питьевых водах наблюдали в административном районе 6. Все значения удельных активностей ^{210}Po в питьевых водах намного ниже значений гигиенических нормативов (0.12 Бк/л).

Удельные активности ^{210}Pb определенные радиохимическим методом не обнаруживают существенных различий в питьевых водах всех типов источников. Исключение составляет артезианская скважина (0.34 Бк/л) в точке отбора 13, где найдено превышение допустимых уровней в воде для населения в 1.7 раза.

Удельная активность ^{228}Ra в источниках - ключи варьирует в пределах $(2.6 - 332) \times 10^{-2}$ Бк/л, колодцах – $(0.5 - 184) \times 10^{-2}$ Бк/л, артезианских скважинах - 0.54 - 120 Бк/л и в поверхностных водах – $(0.54 - 119) \times 10^{-2}$ Бк/л. Средние значения составляют - 53.5×10^{-2} , 20.9×10^{-2} , 17.7×10^{-2} и 19.0×10^{-2} Бк/л соответственно. Как свидетельствуют приведенные данные, удельная активность ^{228}Ra в ключах в среднем превышает гигиенические нормативы в 3 раза. В 12 колодцах различных точек отбора найдено превышение удельной активности ^{228}Ra по сравнению с гигиеническими нормативами для воды (НРБ-99). Поверхностные воды (реки) характеризуются превышением удельной активности ^{228}Ra (в 5.9 раз) только в одном источнике. В 85 точках отбора жители потребляют воду из артезианских скважин, в 11 из них найдены превышения содержания ^{228}Ra в исследуемых водах в среднем в 2.74 раза. Анализ данных показал, что наибольшее воздействие от ^{228}Ra наблюдается при употреблении воды из ключей и колодцев и меньшие - из артезианских скважин, и поверхностных вод. Результаты исследований показали, что в артезианских скважинах, находящихся на довольно большом расстоянии друг от друга (~1 км), концентрация ^{228}Ra статистически достоверно не отличается (30.2 и 34.7×10^{-2} Бк/л) и выше уровня вмешательства. Этот факт, а также то, что только удельная активность этого радионуклида существенно превышает гигиенические нормативы в водах источников различного типа говорит о связи между содержанием этого изотопа в исследуемых водах с геологическими особенностями региона. На исследуемой территории имеются участки, почвообразующие породы которых характеризуются повышенным содержанием ^{232}Th (участки ториевых аномалий). Исследуемые воды фильтруются через эти породы, обогащаясь при этом дочерним (^{228}Ra), по отношению к ^{232}Th , радионуклидом. Этот факт подтверждают и результаты дисперсионного анализа. Вклад факторов "Район", "Вид источника" и их совместное влияние на варьирование удельных активностей ^{228}Ra оказался высоким и статистически достоверным.

Исследования показали, что наличие достоверного влияния фактора "Район" и "Вид источника" на варьирование удельных активностей радионуклидов говорит о том, что в пределах административного района исследуемой территории выделяются локальные участки с повышенным содержанием ^{232}Th - ^{228}Ra и зоны повышенной проницаемости земной коры, где горные породы раздроблены и эти участки подвержены проникновению различных газов (^{222}Rn).

Некоторые системы питьевого и хозяйственного водоснабжения содержат природный радий в количестве, которое превышает гигиенические регламенты.

Итак, в поверхностных водах (реки, озера) средней полосы Европейской части России значение суммарной α -активности находится в пределах 0,04 - 0,25 Бк/л, а суммарная β -активность 0,35-0,85 Бк/л. Для подземных вод соответственно 0,04-0,36 Бк/л и 1-4 Бк/л. β -Активность фоновых природных вод на 50-90% обусловлена ^{40}K . Основной вклад в суммарную α -активность вносят изотопы урана (234, 238) и радия (226, 224). Полученные значения минимальны, т.к. не учитывают присутствие в водах радона (220, 222) и короткоживущих продуктов его распада, ^{235}U и продуктов его распада, а также трития ^3H , углерода ^{14}C и некоторых других радионуклидов.

10.3 Радиевые промыслы, хранилища радионуклидов и отходы

Как уже упоминалось, основным предприятием по добыче радия на территории России был «Водный промысел» в зоне Ухтинского нефтяного месторождения. Экологические последствия этого промысла были достаточно серьёзными. Методами радионуклидного мониторинга выявлено более 700 участков радиевого и ураново-радиевого загрязнения площадью от 10 до 10000 кв. м со средней мощностью дозы γ -излучения 5 мкГр/ч при естественном радиационном фоне для этой территории 0.10-0.12 мкГр/ч. На некоторых участках уровень гамма-излучения достигал 250 мкГр/ч. Справедливости ради, надо сказать, что загрязнению региона радием началось задолго до появления в этих краях радиего завода.

Техногенное радиоактивное загрязнение региона началось с середины XVIII в. с эксплуатацией Ухтинского нефтяного месторождения. Еще до начала промышленной добычи радия здесь было пробурено свыше 20 скважин. Эти скважины, будучи заброшенными и не затампонированными, длительное время изливали на поверхность земли радиоактивную воду, загрязнив радием значительную территорию региона. Только одна скважина № 1, пробуренная в 1912 и названная "Казенная", в течение 20 лет до включения её в состав эксплуатируемых скважин радиевого промысла выбросила на дневную поверхность 1 млн. куб. м радиоактивной воды или более 7 г радия. По самым скромным подсчетам на территории будущего радиевого промысла за 60 лет, предшествующие открытию производства, было вынесено с подземными

водами не менее 15-20 г радия. Содержание радия в воде, сбрасываемой радиохимическими заводами, – 0.03-0.05 мг на 1000 куб. м, что соответствует активности в 1.11-1.85 Бк/кг.

Для сравнения, в 1952 предельно-допустимая концентрация ^{226}Ra для воды открытых водоемов была принята равной 1.85 Бк/кг. Согласно современным нормам концентрация ^{226}Ra в питьевой воде не должна превышать 0.5 Бк/кг. Поэтому, по действовавшим во время работы промысла нормативам, вода, сбрасываемая радиохимическими заводами, не относилась к радиоактивным отходам. Согласно современным санитарным правилам ОСПОРБ-99 ее следует отнести к низкоактивным отходам, которые при условии разбавления в 2-4 раза разрешается сбрасывать в хозяйственно-бытовую канализацию.

Сброс отработанной воды в реки не приводил к радиоактивному загрязнению.

Иная ситуация складывалась при сливе отработанной воды в понижения на грунте или в болота. Радиохимический завод (производительность 1000 куб. м воды в сутки) за год вместе с отработанной водой сбрасывал примерно 10 мг радия, который в этом случае накапливался в верхнем слое почвы и создавал повышенный радиационный фон. Всего радиохимическими заводами со сточными водами в реки и на прилегающие территории было сброшено более 15 г радия. Технология выделения радия на заводе по переработке концентратов была продумана достаточно хорошо. Хлориды бария и кальция имели замкнутые циклы оборота. Единственным отходом был спёк после выщелачивания хлоридов бария-радия, содержащий около 1 мг радия на тонну. Таким образом, активность образующихся отходов составляла 37000 Бк/кг. Согласно современным санитарным правилам ОСПОРБ-99 их следует отнести к низкоактивным отходам. Однако системы обращения с радиоактивными отходами практически не было. Когда в 1934 был пущен в строй завод по переработке концентратов, образующиеся отходы стали просто сваливать на заболоченный берег реки Ухта между заводом и поселком заключенных. Оборудованного хвостохранилища за все время существования производства создано не было.

К закрытию завода в 1957 на заводском хвостохранилище скопилось 10000 т радиоактивных отвалов, содержащих 0 г радия. После закрытия производства радия была проведена некоторая работа по обустройству хвостохранилища, однако и в настоящее время его состояние неудовлетворительно. Эта радиоактивная свалка практически не изолирована от реки Ухта – с его территории стекают два ручья. Все технологическое оборудование химзаводов по переработке воды – материала с высокой сорбирующей способностью (но с высокой коррозионной стойкостью по отношению к минерализованным водам). При контакте с радиоактивными веществами дерево сильно загрязняется и становится радиоактивным. Поэтому при замене отработавшего технологического оборудования и, особенно, при закрытии химзаводов оставалось огромное количество деревянного хлама, впитавшего радиевые соли, – решеток фильтров, чановых досок, труб водотоков, брусьев, бревен и т.д. Загрязненное отработанное оборудование часто использовали для строительства тротуаров, личных подсобных помещений, ремонта квартир, в качестве дров и т.д. На территории поселка выявлено множество личных подсобных строений из загрязненных материалов. Пришлось разобрать множество печей, которые топили радиоактивными дровами (мощность дозы γ -излучения в них достигала 15.00 мкГр/ч или 1500 мкР/ч). Полы в некоторых квартирах были загрязнены α -излучающими радионуклидами. Поэтому была проведена санитарная обработка посёлка ведётся постоянно. На свалку хвосто-хранилища вывезено большое количество загрязненных бревен, досок, брусьев, изъятых у населения. Однако после обследований выявляются новые материалы бывшего производства в пользовании у населения, ранее не обнаруженные, находящиеся в подвалах домов, сараях и т.д. За 30 лет существования бывшего производства населением использовались бывшие в употреблении чановые доски, брусья и кирпич от разрушенных производственных помещений для собственных нужд, так как никаких мер предосторожности не принималось.

Влияние хранилищ радионуклидов на экологическую обстановку проиллюстрируем на примере склада монацитового песка.

Участок складирования монацитовых песков и прилегающая к нему площадь расположены на территории административно подчиненной МО Красноуфимский район, вблизи ж.д. станции Зюрзя железнодорожной ветки Свердловск-Дружинино-Красноуфимск, в 0,75 км северо-западнее д. Колмаково, в пределах второй надпойменной террасы долины р. Уфы. Район связан с г.Екатеринбургом железнодорожной линией. Территория филиала ОГУ «УралМонацит» является базой хранения 82000 тонн концентрата естественного радиоактивного минерала монацита и 2,28 тонн ториевого остатка, образованного в результате вскрытия монацита. Содержание природного тория в монацитовом концентрате составляет не менее 5 % и урана не менее 0,2 %. Содержание тория в ториевом остатке составляет не менее 25%, урана не менее 1%. Монацит как минерал, содержащий торий, предназначался для переработки в целях последующего использования тория в ядерной энергетике. Однако в процессе исследований свойств тория как расщепляющегося материала оказалось, что его использование в атомной промышленности сталкивается с практически неразрешимыми трудностями. Поэтому атомная промышленность полностью

стала ориентироваться на урановый топливный цикл, а в стране остались не востребованными колоссальные запасы естественного минерального сырья - монацита, обогащенного природным торием.

Монацит представляет собой естественный радиоактивный материал (изоморфная смесь ортофосфатов редкоземельных металлов и тория). Монацит обладает высокой химической устойчивостью и практически не растворим в воде. Степень радиоактивности монацита определяется, прежде всего, процентным содержанием в нем тория и урана. Но радиационное воздействие обусловлено не только материнскими нуклидами ^{232}Th и ^{238}U , но и в значительной степени их дочерними продуктами распада (^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{220}Rn , ^{222}Rn , и др.). Особое гигиеническое значение имеет то обстоятельство, что торий и уран всегда находятся в смеси с продуктами своего распада и являются универсальными излучателями всех видов ионизирующего излучения.

Радиоактивные вещества на базе хранения монацита размещаются в 19 деревянных зернохранилищах (амбарах) и 4 металлических ангарах. Проекты указанных помещений не предусматривали их использование в качестве хранилищ для радиоактивных веществ и поэтому не отвечают необходимым требованиям, предъявляемым к подобным объектам. Деревянные амбары и металлические ангары не снабжены необходимым технологическим оборудованием для работы с радиоактивными веществами. Отсутствие системы пылегазоочистки приводит к тому, что радиоактивные газы торон (^{220}Rn) и ^{222}Rn и аэрозоли (дочерние продукты распада изотопов радона, пыль монацита) накапливаются в воздухе помещений и беспрепятственно могут распространяться в окружающую природную среду.

В настоящее время радиационная ситуация на территории базы хранения монацита остается стабильной. За пределами промышленной площадки не обнаружены признаки того, что окружающая среда подверглась загрязнению торием. Устойчивый в химическом отношении монацитовый концентрат может представлять угрозу для окружающей среды и населения в случае разрушения складов с последующим механическим переносом торийсодержащего песка за пределы базы хранения.

Для оценки степени радиационного воздействия склада монацитового концентрата на подземные воды первого от поверхности земли недостаточно защищенного аллювиального водоносного горизонта и проведения базового этапа мониторинга была создана сеть из семи наблюдательных гидрогеологических скважин. Места заложения скважин задавались с учетом направления потока подземных вод от существующего склада монацитового концентрата и доступности участков для бурения наблюдательных скважин, так как территория, расположенная гипсометрически ниже складов и примыкающая к их ограждению интенсивно заболочена. Скважина 1 (фоновая) была пройдена гипсометрически выше по потоку подземных вод от существующих складов. Скважина 2 пробурена в 170 м юго-восточнее территории складов, ниже по потоку подземных вод. Скважина 3 пробурена ниже по потоку подземных вод от скважины 2, вдоль ленты тока, в направлении д. Колмаково с целью изучения концентраций радионуклидов в направлении к р.Уфе и колодцам, грунтовые воды которых используются населением как источники децентрализованного водоснабжения. Скважина 4 расположена вблизи юго-западной части территории складов колодец в д. Колмаково.

Пробы воды отбирались для изучения общего химического состава (оценка антропогенной нагрузки), содержания естественных радионуклидов (^{232}Th , ^{238}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{238}U , ^{222}Rn) и радиологических показателей (удельная альфа и бета активность), исходя из схемы распада материнских естественных радионуклидов ^{238}U и ^{232}Th . Всего отобрано 7 проб воды, включая одну контрольную из скважины 4. При отборе проб воды фиксировалось точное время отбора каждой пробы. Объем каждой отобранной пробы воды для определения содержания естественных радионуклидов составил 5 л. Объемная активность ^{226}Ra , ^{228}Ra определялась согласно «Методике выполнения измерений объемной активности изотопов радия (226, 228) в природных водах γ -спектрометрическим методом с предварительным концентрированием» Чувствительность метода - 0,05 Бк/дм³ при объеме пробы 1 дм³. Средство измерения - «Установка радиометрическая образцовая 1-го разряда на основе ППД γ -спектрометра» в составе: детектор GEM-30 АЦП «АСПЕКТ» 8к-100. Методика выполнения измерений - «Методические рекомендации по выполнению измерений на сцинтилляционном γ -спектрометре МР 13.03.95»

Табл. 35. Результаты определения ^{222}Rn и ^{226}Ra в скважинах, пробуренных на территории, прилегающей к «УралМонацит».

Название водопункта	Удельная активность ^{222}Rn , Бк/кг		Удельная активность ^{226}Ra , Бк/кг	
	2005 г.	2006 г.	2005 г.	2006 г.
скважина №1	20	16±2	<0,2	<0,03
скважина №2	4	5.1±0.5	<0,2	<0,03
скважина №3	4	3.6±0.4	<0,2	<0,03
скважина №4	4	5.3±0.6	<0,2	<0,03
скважина №5	-	3.2±0.4	-	<0,03
Водозаборная скважина на территории филиала ОГУ «УралМонацит»	2	<0.1	<0,2	<0,05

Полученные данные указывают на стабильность и воспроизводимость результатов двухлетнего мониторинга содержания ^{222}Rn в подземных водах филиала ОГУ «УралМонацит», которые могут быть отнесены к категории радонобезопасных вод. Содержание ^{226}Ra удалось определить с большей на порядок чувствительностью, однако очевидно, что для определения его истинного содержания необходимо использовать дополнительное концентрирование радия.

Табл. 36. Результаты определения значений удельных β - и α - активностей для проб воды.

Название водопункта	Масса осадка, мг	Удельная альфа активность, Бк/кг		Удельная бета активность, Бк/кг	
		2005 г.	2006 г.	2005 г.	2006 г.
скважина №1	190	0,020	<0,1	0,200	<0,1
скважина №2	275	0,020	<0,1	0,200	<0,1
скважина №3	275	0,020	<0,1	0,140	0,15±0,1
скважина №4	280	0,020	<0,1	0,340	<0,1
скважина №5	385	0,020	<0,1	0,200	0,3±0,2
Водозаборная скважина на территории филиала ОГУ «УралМонацит»	255	0,020	<0,1	0,200	<0,1

Полученные данные так же указывают на стабильность результатов двухлетнего мониторинга радиоактивности подземных вод филиала ОГУ «УралМонацит», ни в одном случае не отмечено превышение удельной активности уровня вмешательства.

Табл. 37. Результаты определения удельной активности радионуклидов.

Название водопункта	Удельная активность радионуклидов, Бк/л				
	Th-232	U-238	Ra-226	Ra-228	Cs-137
Скважина 1	0,009	<0,002	<0,1	<0,2	<0,03
Скважина 2	0,013	<0,002	<0,1	<0,2	<0,03
Скважина 3	0,011	<0,002	<0,1	<0,2	0,5±0,3
Скважина 4	<0,004	0,007	<0,1	<0,2	<0,03
Скважина 5	0,004	0,007	<0,1	<0,2	<0,03
Водозаборная скважина на территории ГУ «УралМонацит»	<0,004	<0,002	<0,1	<0,2	<0,03

Мы не будем здесь подробно заниматься экологией захоронения радийсодержащих отходов. Отмечу только, что на долю ^{226}Ra приходится 62,0% РАО г. Москвы (^{137}Cs даёт 15,5% загрязнений, ^{239}Pu - 7,8, ^{232}Th и ^{60}Co - 3,9, остальные радионуклиды - 6,9%). Таким образом, радий является основным источником радиоактивного загрязнения Московского региона.