



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА •
• КРАСНОДАР •
2013

Р. А. АЛИЕВ,
С. Н. КАЛМЫКОВ

РАДИОАКТИВНОСТЬ

ДОПУЩЕНО

*УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся
по направлению ВПО 020100 (магистр химии)
и специальности ВПО 020201 —
«Фундаментальная и прикладная химия»*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
2013

ББК 22.283я73

А 50

Алиев Р. А., Калмыков С. Н.

А 50 Радиоактивность: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2013. — 304 с.: ил. (+ вклейка, 2 с.) — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1391-1

Учебное пособие посвящено различным фундаментальным и прикладным аспектам учения о радиоактивности: устойчивости ядра и видам ионизирующих излучений, их детектированию, радиационной безопасности и воздействию излучения на организм, основам ядерной медицины и получению изотопов. Много внимания уделено проблемам радиоэкологии, поведению радионуклидов в окружающей среде, применению их в науках о Земле. Изложены физические и химические принципы, лежащие в основе ядерной медицины — от производства нуклида до готового радиофармпрепарата. Завершающая глава посвящена проблемам и перспективам развития ядерной энергетики в XXI в. Материал изложен доступным языком, сопровождается большим количеством иллюстраций и примеров.

Пособие предназначено для студентов вузов, аспирантов, научных работников, занятых в области радиохимии, ядерной физики, ядерной медицины, науки о Земле, ядерного топливного цикла, и всех тех специалистов, кому приходится сталкиваться с использованием источников излучений и радиоактивными веществами.

ББК 22.283я73

Рецензенты:

И. Г. ТАНАНАЕВ — доктор химических наук, профессор, заместитель генерального директора ФГУП «ПО «Маяк», г. н. с. ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН, член-корреспондент РАН;
Ю. М. КУЛЯКО — доктор химических наук, зав. лабораторией радиохимии ГЕОХИ им. В. И. Вернадского РАН.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

*Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

- © Издательство «Лань», 2013
- © Р. А. Алиев, С. Н. Калмыков, 2013
- © Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2013



ПРЕДИСЛОВИЕ

Последнее десятилетие радиохимия переживает свой ренессанс, что связано с интенсивным развитием технологий ядерного топливного цикла нового поколения, ядерной медицины, радиационных технологий и других областей. Одновременно крайне актуальными остаются вопросы, связанные с обращением с накопленными объемами радиоактивных отходов, выводом из эксплуатации ядерных объектов и реабилитации ранее загрязненных территорий. Все эти задачи могут быть решены только на основе фундаментальных знаний, которые оставляют основу науки «радиохимия».

Для ее развития, для использования знаний и передачи опыта от поколения к поколению необходимы современные, эффективные образовательные программы, которые должны базироваться на новых учебниках и учебных пособиях, отражающих самые современные тенденции развития радиохимии и смежных наук. Именно этим требованиям удовлетворяет представленный учебник, который основывается на лекциях и семинарах, которые проводятся на кафедре радиохимии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Данный учебник построен таким образом, что он содержит в себе как фундаментальные основы радиохимии и смежных наук — ядерной физики, геохимии, радиохимической технологии, материаловедения и пр., так и прикладные аспекты, связанные с детектированием радионуклидов, их выделением и концентрированием, использованием в качестве индикаторов различных процессов. Надеюсь, что данный учебник будет очень полезен и востребован студентами, аспирантами и молодыми учеными, в чью область интересов входит радиохимия.

*Академик Б. Ф. Мясоедов,
председатель Межведомственного
научного совета по радиохимии
при Президиуме РАН и Госкорпорации «Росатом»*



ОТ АВТОРОВ

Эта книга написана для широкого круга читателей — студентов, аспирантов, научных работников. В ней изложены основные факты о радиоактивности, ионизирующих излучениях, их детектировании и воздействии на человека, о производстве и применении радионуклидов, их поведении в природе, о ядерной энергетике. Необходимость такой книги очевидна: мы неоднократно убеждались, что у многих людей, даже имеющих естественнонаучное образование, представления о радиоактивности зачастую искажены, а радиобоязнь — вполне типичное явление для нашего общества.

Хотя книга представляет собой расширенный курс лекций «Основы радиохимии и радиоэкологии», прочитанный студентам III курса химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, мы старались рассказать о радиоактивности как о фундаментальном свойстве материи, продемонстрировать неразрывную связь учения о радиоактивности с геологией, космохимией, астрофизикой, океанологией, климатологией, аналитической химией и др. Безусловно, на изложение материала повлияли профессиональные интересы авторов: более ярко освещены такие разделы, как радиоактивность окружающей среды, производство и применение радионуклидов, ядерный топливный цикл.

Часть первой главы посвящена истории науки. Мы полагаем, что любые идеи должны быть изложены в своем

историческом развитии — только так можно сформировать критическое отношение к изучаемому предмету. Поэтому невозможно отделить изучение любой науки от ознакомления с ее историей. Остается только сожалеть, что объем издания и возможности авторов не позволили остановиться на этих фундаментальных вопросах подробнее.

Мы сознательно уменьшили количество формул, особенно за счет разного рода эмпирических соотношений. Напротив, мы старались снабдить книгу большим количеством иллюстраций и примеров на основе экспериментального материала, взятого, как правило, из современных научных публикаций. Надеемся, что простота стиля, к которой мы стремились, и ограничения, связанные с объемом, не вступили в противоречие с научной строгостью изложения материала. Мы понимаем, что эти требования во многом взаимоисключающие, и здесь любая попытка будет компромиссом. Поэтому материал разделен на собственно основной текст, примечания и примеры, набранные более мелким шрифтом; при чтении их можно игнорировать, однако в то же время именно эта часть материала является наиболее ценной.

Авторы пытались подвести некий (надеемся, промежуточный) итог своей многолетней научной и педагогической работы. Изложенные в книге взгляды сформировались не только в лабораториях и аудиториях МГУ, но и во время исследования окружающего мира в полевых условиях. Главная цель, которую мы ставили перед собой, — поделиться чувством красоты, заключенной в единстве и взаимосвязи разнородных явлений природы. Мы хотели, чтобы книга была прежде всего интересной и побуждала к дальнейшему познанию мира. Удалось ли это, судить читателям.

Главы 1–7 написаны Р. А. Алиевым, 8 — С. Н. Калмыковым. Авторы благодарят своих коллег М. И. Афанасова, И. Э. Власову, Д. А. Царева за ценные замечания, использованные в работе над рукописью; Кузьменкову Н. В. и Приселкову А. Б. за помощь в подготовке иллюстраций.



СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ALARA — As Low as Reasonably Achievable
BWR — boiling water reactor (корпусной кипящий реактор)
СМРО — октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилметилфиноксид
Dpm — disintegrations per minute
EDTMP — этилендиаминтетраметилефосфонат
EOB — End Of Bombardment
FBR — fast breeder reactor (реактор на быстрых нейтронах)
[¹⁸F]-FDG — ¹⁸F-2-фтор-2-дезоксид-D-глюкоза
HTGR — high temperature gas cooled reactor (газоохлаждаемый реактор)
LWGR — light water graphite reactor (уран-графитовый водный реактор)
MAG₃ — меркаптоацетилтриглицерин
NRA — Nuclear Reaction Analysis
PGAA — Prompt Gamma Activation Analysis
PHWR — pressurized heavy water reactor (тяжеловодный ядерный реактор)
PWR — pressurized water reactor (реакторы с водой под давлением)
RBS — Rutherford backscattering
АЭС — атомная электростанция
БН — реактор на быстрых нейтронах
ВАО — высокоактивные отходы
ВВЭР — водно-водяной энергетический реактор
ВОЗ — Всемирная организация здравоохранения
ГКЛ — галактические космические лучи
Д-2-ЭГФК — ди-2-этилгексилфосфорная кислота
ЖМК — железомарганцевые конкреции
ЖС — жидкостно-сцинтилляционный (метод, спектроскопия)

- ЛПЭ — линейная передача энергии
МАГАТЭ — Международное агентство по атомной энергии
МИБК — метилизобутилкетон
МКРЗ (англ. ICRP) — Международная комиссия по радиационной защите
НАА — нейтронно-активационный анализ
НРБ — нормы радиационной безопасности
ОЯТ — отработанное ядерное топливо
ПППЭ — пик полного поглощения энергии
ПЭТ — позитронно-эмиссионная томография
РАО — радиоактивные отходы
РБМК — реактор большой мощности канальный
РЗЭ — радиоземельные элементы
РФП — радиофармпрепарат
ТБФ — трибутилфосфат
ТВС — тепловыделяющая сборка
ТВЭЛ — тепловыделяющий элемент
ТЛД — термолюминесцентный дозиметр
ТОФО — триоктилфосфиноксид
ТТА — теноилтрифторацетон
УМС — ускорительная масс-спектрометрия
ФЭУ — фотоэлектронный умножитель
ЧАЭС — Чернобыльская атомная электростанция
ЯТЦ — ядерный топливный цикл



ГЛАВА ПЕРВАЯ

РАДИОАКТИВНОСТЬ

Задачи современной радиохимии. Открытие радиоактивности. Изотопы. Термины «изотоп» и «нуклид». Теория строения атома. Опыт Резерфорда. Открытие нейтрона. Деление урана. Радиоактивность. Энергия связи ядра. Энергия распада. Дефект массы. Законы сохранения и радиоактивный распад. Альфа-распад. Отдача. Бета-распад. Нейтрино. Эксперимент Райнеса–Коуэна. Аннигиляция. Отдача при β -распаде. Использование схем совпадений. Нейтринные телескопы. Эффект Черенкова. Гамма-распад и энергетическое состояние ядра. Внутренняя конверсия. Отдача при γ -распаде. Резонансное поглощение γ -квантов. Метастабильные состояния. Схемы распада. Вторичные процессы в атоме. Редкие виды распада. Закон радиоактивного распада. Единицы радиоактивности. Статистический характер радиоактивного распада. Радиоактивное равновесие. Нуклидная карта. Стабильные ядра. Четность N и Z . Влияние массового числа на устойчивость. Деление и синтез. Отношение N/Z . Распространенность химических элементов. Рассеяние. Нуклеосинтез. Оболочечная модель ядра и магические числа. Сверхтяжелые элементы.

1.1. ЗАДАЧИ СОВРЕМЕННОЙ РАДИОХИМИИ

Радиохимия — химия радиоактивных веществ. К предмету изучения этой науки также относятся химические аспекты производства радионуклидов и переработки ядерного топлива. Иногда в качестве аналогичного используют понятие **ядерной химии**, однако его стоит трактовать более широко: ядерная химия изучает, помимо радиохимии, химические процессы, протекающие под действием ядерных излучений, а также химические последствия радиоактивного распада и ядерных реакций.

В разные исторические периоды задачи науки об атомных ядрах и их превращениях существенно различались. До открытия деления урана, о котором будет рассказано далее, исследования носили в основном фундаментальный характер, затем, с началом Второй мировой войны, главные усилия были сосредоточены на создании атомного оружия. После окончания холодной войны стали преобладать гражданские исследования¹. Радионуклидные и ядерные методы широко используются в науках о Земле, в биохимии, аналитической химии, криминалистике и даже, казалось бы, в столь далеких областях, как археология и искусствоведение.

Одним из основных потребителей разработок в данной научной области является медицина. В Западной Европе, Соединенных Штатах, Японии такие методы прочно вошли в арсенал медицинской диагностики и терапии. Например, в США в год проводят более 10 миллионов медицинских (в основном диагностических) процедур с использованием радионуклидов. Сегодня одна из главных областей применения радионуклидов — сохранение здоровья человека, и роль химиков в разработке новых лекарственных средств — решающая.

Другая важнейшая область деятельности, в которой широко применяются ядерные технологии, — это энергетика, ключевая сфера человеческой деятельности. Существует множество источников энергии; можно сказать, весь наш мир пронизан потоками энергии. Согласно В. И. Вернадскому, «биосфера может быть рассматриваема как область земной коры, занятая трансформаторами, переводящими космические излучения в действенную земную энергию — электрическую, химическую, механическую, тепловую и т. д.». И хотя в развитых странах доля возобновляемых источников (к ним относят солнечную энергию, энергию приливов и ветров, гидроэнергию и энергию, выделяющуюся при сжигании

¹ Составить представление о предмете изучения радиохимии можно, например, по тематике профильных конференций. Регулярно проходят, в частности, следующие конференции: Nuclear and Radiochemistry, Radiochemical Conference, Всероссийская конференция «Радиохимия», Конгресс Международного общества ядерной химии, Международная конференция по радиоактивности окружающей среды, Российско-финский симпозиум по радиохимии и др.

биотоплива) постепенно растет, тем не менее большая часть энергии добывается сейчас так же, как и в каменном веке, за счет сжигания органического топлива. Сегодня одна из наиболее реальных альтернатив углеводородной энергетике — энергетика ядерная. Она развивается с середины 1950-х гг². После аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 г. доверие к этой отрасли резко пошатнулось, и понадобилось два десятилетия, чтобы постепенно прошел шок, вызванный катастрофой. 11 марта 2011 г. катастрофическое цунами привело к аварии на японской АЭС «Фукусима-1». Однако руководство нашей страны заявило, что эта катастрофа никак не повлияет на государственную стратегию в области ядерной энергетике, предусматривающую строительство новых станций и увеличение доли атомной энергии в общем энергопотреблении. Роль химиков в реализации этих планов очень велика на всех стадиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ), начиная от добычи и переработки руд и заканчивая переработкой отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и захоронения радиоактивных отходов (РАО).

1.2. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О РАДИОАКТИВНОСТИ

1.2.1. ОТКРЫТИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ

Часто можно встретить утверждение, что открытие радиоактивности было сделано случайно, но это не так: оно стало закономерным этапом развития науки. Ему предшествовал целый ряд других важных открытий конца XIX века. Первым в их ряду можно считать открытие катодных лучей. Так называли излучение, возникающее в трубке, заполненной разреженным газом, между электродами, к которым приложено высокое напряжение. Первыми катодные лучи наблюдал Ю. Плюккер еще в 1859 г. Вскоре выяснилось, что катодные лучи являются потоком заряженных

² Первая атомная электростанция была введена в эксплуатацию в 1954 г. в Обнинске, мощность ее составила 5 МВт.

частиц — электронов. Следующее важнейшее открытие сделал Вильгельм Конрад Рентген в конце 1895 г. Исследуя катодные лучи, он наблюдал свечение экрана, пропитанного раствором циано платината бария, который находился в двух метрах от разрядной трубки, завернутой в черную бумагу. Он предположил, что при действии катодных лучей на стеклянные стенки трубки, помимо видимого света (флуоресценции стекла), возникает неизвестный тип излучения, который и является причиной свечения соли бария. Природа этого излучения не была ясна, однако выяснилось, что оно способно проникать сквозь многие предметы (см. рис. 2.9), поэтому Рентген назвал его *X*-лучами³. Сразу после открытия рентгеновских лучей стали искать связь между ними и люминесценцией. Анри Беккерель, исследуя люминесценцию солей урана, обнаружил, что они действительно способны испускать лучи, подобные рентгеновским. Сначала Беккерель полагал, что излучение возбуждается действием света, но выяснилось, что свет здесь ни при чем, и никакое предварительное возбуждение для возникновения неизвестных лучей не требуется. Вскоре было установлено, что испускание лучей Беккереля не зависит от того, в какой химической форме находится уран. А значит, это было свойство не конкретной соли урана, а урана вообще, то есть свойство атомное, а не молекулярное. К тому времени были уже созданы приборы, позволяющие количественно оценивать интенсивность «урановых лучей», почти так же, как это делают сейчас, — по их ионизирующей способности. Для этого использовали электроскоп, излучение ионизировало воздух, и одноименно заряженные пластинки прибора постепенно сближались. Оказалось, что интенсивность нового излучения пропорциональна содержанию урана в веществе, и наибольшей интенсивностью обладал металлический уран.

В 1898 г. В. Шмидт и М. Кюри независимо друг от друга открыли, что торий также является источником лучей,

³ Это название (*X*-rays) сохранилось в англоязычной литературе. Далее будет употребляться термин «рентгеновское излучение», принятый у нас.

подобных урановым лучам Беккереля. Новое явление М. Кюри назвала **радиоактивностью**, а элементы, способные испускать лучи, — **радиоактивными**. М. Кюри систематически исследовала различные вещества на предмет радиоактивности и обнаружила, что ряд урановых минералов обладал радиоактивностью большей, чем металлический уран. Так, природный хальколит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ был в несколько раз радиоактивнее, чем соединение той же формулы, приготовленное из солей меди и урана. Тогда она предположила, что урановые минералы содержат неизвестный радиоактивный элемент. В 1898 г. Мария и Пьер Кюри открыли в урановых минералах два новых радиоактивных элемента, один из которых был сходен по свойствам с висмутом, второй — с барием, их назвали полоний и радий. После четырех лет титанических трудов, используя методы соосаждения и дробной кристаллизации, М. Кюри удалось выделить из тонн отходов уранового производства 0,1 г соли радия, определить его атомную массу и химические свойства. Это было не просто открытие нового удивительного вещества, способного выделять тепло и светиться в темноте, — у ученых появился новый мощный инструмент для исследований. Эксперименты с излучением радия позже привели к открытию строения атома и ядра. Именно α -частицы радия и продуктов его распада были использованы в классических экспериментах Э. Резерфорда, И. и Ф. Жолио-Кюри и других исследователей.

В 1899 г. Э. Резерфорд установил, что излучение урана состоит по крайней мере из двух компонент с различной проникающей способностью, он назвал их α - и β -лучами, а в 1900 г. П. Виллард и А. Беккерель открыли третий тип излучения — γ -лучи. Ф. Гизель показал, что β -лучи отклоняются магнитным полем подобно катодным лучам, а Беккерель — что они состоят из электронов. Резерфорд в 1902 г. выяснил, что α -частицы отклоняются в магнитном поле, но гораздо слабее β -частиц, и в противоположном направлении. Он определил отношение их заряда к массе и установил, что каждая α -частица несет заряд, равный двум единицам, тем самым он доказал, что они представляют собой ионы ${}^4\text{He}^{2+}$. Этот вывод косвенно подтверждался присутствием гелия в

урановых минералах и опытами У. Рамзая и Ф. Содди, которые наблюдали накопление гелия в радиевом препарате.

Еще одним доказательством природы α -лучей стал опыт Э. Резерфорда и Т. Ройдса. Они поместили в вакуумированный сосуд стеклянную ампулу с радием. Стенки внутренней ампулы были столь тонкими, что могли пропускать α -лучи, и постепенно в межстеночном пространстве накапливался гелий, его идентифицировали по спектральным линиям.

Излучение радия, актиния и тория сопровождалось выделением так называемых **радиоактивных эманаций** — радиоактивных газообразных продуктов. Резерфорд и Содди обнаружили, что эти эманации представляют собой радиоактивный благородный газ. Исследования эманаций позволили прояснить природу радиоактивности: стало ясно, что радиоактивность, во-первых, убывает с течением времени; во-вторых, сопровождается изменением химических свойств атомов. На основании этих и многих других фактов Резерфорд и Содди в 1902 г. сформулировали теорию радиоактивных превращений. Она положила конец бытовавшим в химии в течение столетий представлениям о неизменности атомов химических элементов.

1.2.2. ИЗОТОПЫ

К 1910 г. было известно уже около 40 радиоактивных веществ — «радиоэлементов», которые различались периодами полураспада и характеристиками излучения. Их называли по материнскому веществу, такие обозначения можно и сейчас встретить в старых книгах (UX_1 , UX_2 , ThA, ThB, ThC, ThC', ThC'', RaA, RaB и др.). Ф. Содди пытался разместить многочисленные продукты распада урана и тория в Периодической системе элементов, однако свободных мест между ураном или торием и конечным продуктом их превращений — свинцом — было недостаточно. Содди предположил, что элементы могут существовать в виде атомов с различной массой, но идентичных по химическим свойствам. Он назвал такие атомы **изотопами**, что в переводе с греческого означает «занимающие одно место». Гипотезу Содди подтверждал ряд фактов: так, один из продуктов распада

радия — RaD оказался по химическим свойствам идентичен свинцу; ионий, один из продуктов распада урана, имел те же спектральные линии, что и торий. Сейчас эти радионуклиды нам известны как ^{210}Pb и ^{230}Th . Подтверждало предположение Содди и то, что свинец, выделенный из ториевых и из урановых руд, имел разный атомный вес (ряд урана-радия заканчивается ^{206}Pb , ряд тория — ^{208}Pb , см. рис. 4.2). Окончательно теория была доказана Дж. Томсоном, он собрал первый масс-спектрограф и определил, что газообразный неон состоит из атомов с массовыми числами 20 и 22.

Следует правильно употреблять термины «изотоп» и «радионуклид». Часто, особенно в технической литературе, первый используют как синоним понятий «радионуклид» или «радиоактивный элемент». Это неверно, поскольку данный термин характеризует отношение между различными типами атомов (например, нуклиды ^{13}C и ^{14}C суть изотопы, поскольку имеют одинаковый заряд ядра, но различную массу, но нельзя назвать ^{137}Cs и ^{90}Sr изотопами). Можно сказать, например, «тяжелый изотоп водорода» или «радиоактивный изотоп цезия». Если же речь идет об атомах одного элемента с одинаковым массовым числом, то нужно говорить **нуклид** (или **радионуклид**, если соответствующие атомы радиоактивны). Соответственно нуклиды с одинаковым массовым числом, но разным атомным номером, называют **изобарами**, например ^{241}Pu и ^{241}Am .

1.2.3.

ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА

В 1909 г. сотрудники Резерфорда Г. Гейгер и Э. Марсден исследовали рассеяние α -частиц радия на очень тонкой (0,4 мкм) золотой фольге. Они обнаружили, что в среднем 1 из 20 000 частиц отклонялась на угол около 90° , тогда как бóльшая часть проходила сквозь фольгу, практически не меняя траектории. Резерфорд предположил, что атом неоднороден и имеет положительно заряженную часть (ядро), где сосредоточена его основная масса. Резерфорд оценил размеры ядра и нашел, что оно составляет примерно $1/3000$ от диаметра атома. Однако вопрос о составе ядра еще много лет оставался открытым.

Классический эксперимент Резерфорда лег в основу современного эффективного метода исследования состава и строения поверхности — спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (Rutherford backscattering spectrometry, RBS). Для этого образец облучают пучком ионов (протонов, ${}^3\text{He}$, α -частиц, ионов легких атомов и др., рис. 1.1).

В соответствии с теорией Резерфорда, часть ионов рассеивается кулоновским полем ядер образца на большие углы. Энергия рассеянной частицы в соответствии с законами сохранения импульса и энергии определяется соотношением масс и углом рассеяния:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2, \quad (1.1)$$

где K — кинематический фактор, то есть отношение энергии рассеянной частицы к исходной, E_0 — исходная энергия частицы-«снаряда», E_1 — энергия частицы после рассеяния, M_1 — масса частицы-«снаряда», M_2 — масса ядра-мишени, θ — угол рассеяния.

Значит, анализируя энергетический спектр рассеянных под фиксированным углом частиц, можно определить состав анализируемого образца.

Предположим, мы облучаем ионами ${}^4\text{He}$ энергией 2000 кэВ одноатомный слой, содержащий атомы ${}^{197}\text{Au}$ и ${}^{63}\text{Cu}$, и регистрируем рассеянные ионы ${}^4\text{He}$ под углом 170° .

В соответствии с формулой (1.1) K для ${}^{197}\text{Au}$ составит 0,9225; для ${}^{63}\text{Cu}$ — 0,7765. Энергия частиц, рассеянных золотом, составит 1845 кэВ, медью — 1553 кэВ. В результате в спектре обратно рассеянных α -частиц будут наблюдаться два пика (рис. 1.2); сечение рассеяния (высота пика) растет по мере роста атомного номера материала.

Теперь рассмотрим тот же случай, но представим, что постепенно увеличивается толщина образца. Проникая в толщу образца, α -частицы будут терять энергию, рассеянные в толще образца частицы также будут терять энергию на обратном пути. Частицы, рассеянные в толще образца, обладают меньшей энергией, чем рассеянные на поверхности. Поэтому пики в спектре будут расширяться, ширина будет зависеть от толщины образца (см. рис. 1.3а). Левая граница пика соответствует рассеянию задней стенкой образца, правая — передней. Для толстого двухкомпонентного образца спектр примет вид, изображенный на рисунке 1.3б.

Метод RBS используют для анализа состава поверхности (чувствительность составляет около 10^{15} атомов на см^2), определения толщины пленок (от 100 \AA), анализа концентрационных распределений по глубине материала.

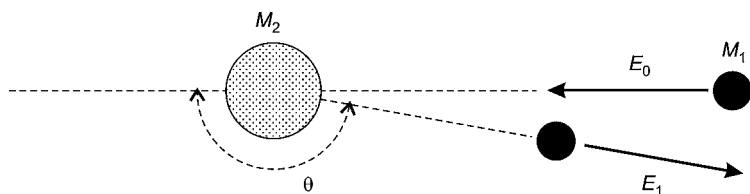


Рис. 1.1
Рассеяние частиц на большие углы

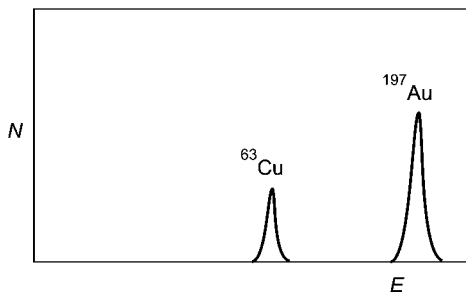
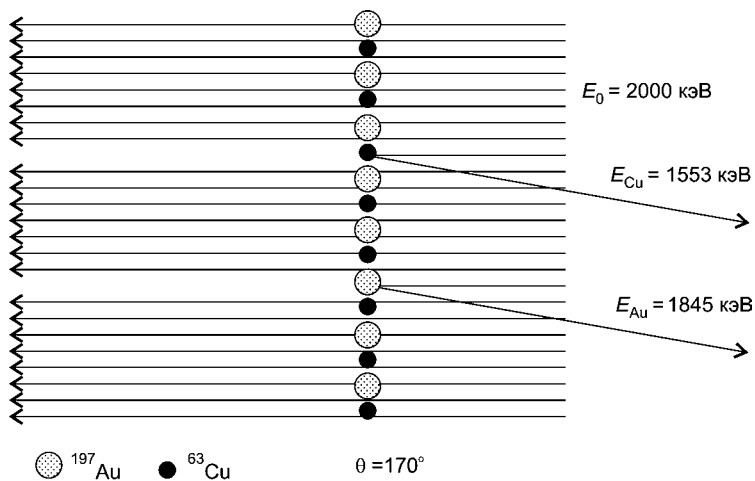


Рис. 1.2
Рассеяние моноэнергетических α -частиц тонким двухкомпонентным образцом

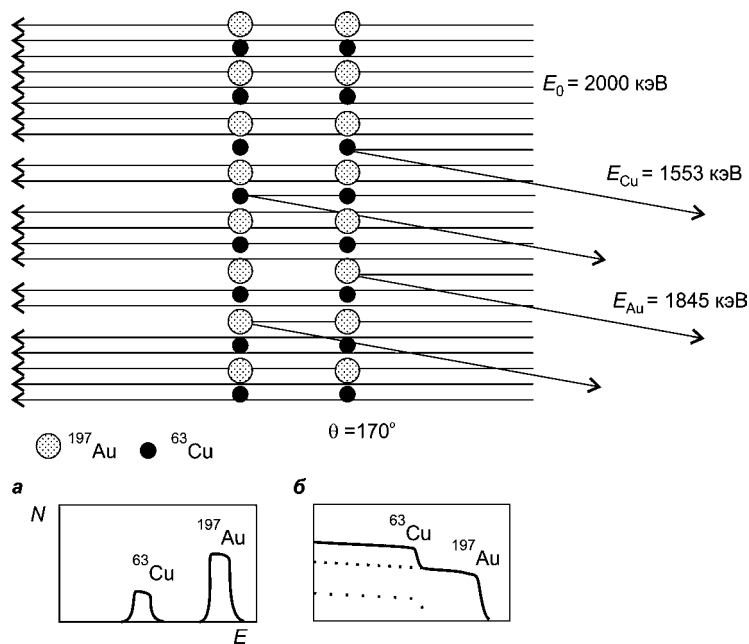
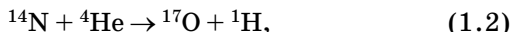


Рис. 1.3

Рассеяние моноэнергетических α -частиц двухкомпонентным образцом конечной (а) и бесконечной (б) толщины

Протон был открыт Резерфордом в 1919 г. с помощью радиевого источника α -частиц в результате ядерной реакции:



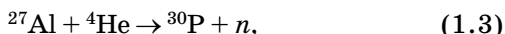
или, в сокращенной записи:



Так впервые была осуществлена **трансмутация** — искусственное превращение одного химического элемента в другой.

В 1934 г. Фредерик и Ирен Жолио-Кюри обнаружили, что при облучении α -частицами алюминия образуется вещество, испускающее позитроны. (**Позитрон** — положительный электрон — был открыт в 1932 г. К. Андерсоном при исследовании космических лучей. Он обнаружил треки частиц в камере Вильсона, которая была помещена в магнитное поле.

Траектории позитронов отклонялись в противоположную сторону по сравнению с электронами.) Химическим путем было доказано⁴, что это радиоактивный изотоп фосфора:



или, в сокращенной записи:



Так впервые был получен искусственный радионуклид.

1.2.4. ОТКРЫТИЕ НЕЙТРОНА

В 1930 г. В. Боте и Г. Беккер обнаружили, что при действии α -частиц на бериллий образуется излучение с высокой проникающей способностью. Сначала его приняли за γ -лучи, но после обнаружили у него некоторые свойства, которыми не могло обладать электромагнитное излучение. В частности, оно выбивало протоны из парафина. Дж. Чедвик пришел к выводу, что это незаряженные частицы единичной массы — **нейтроны**. Радий-бериллиевые, полоний-бериллиевые или плутоний-бериллиевые источники и сейчас применяют для получения нейтронов по реакции



Открытие нейтрона позволило, наконец, объяснить явление изотопии — стало ясно, что ядра состоят из протонов и нейтронов.

1.2.5. ДЕЛЕНИЕ УРАНА

После открытия нейтронов у ученых появился новый инструмент для исследования ядерных реакций, более мощный по сравнению с α -частицами радия, потому что нейтрон, как частица нейтральная, обычно легко проникает в ядро.

⁴ Для этого алюминиевую фольгу, облученную α -частицами, растворили в соляной кислоте. Выделяющийся газ — водород с примесью фосфина — собрали в пробирку над водой. Он испускал позитроны. Было определено, что полученный радиоактивный продукт не является изотопом алюминия, то есть имеет место трансмутация.

Альфа-частицы отталкиваются положительно заряженным ядром, и, чтобы произошла ядерная реакция, α -частице нужно преодолеть это отталкивание (так называемый кулоновский барьер (см. главу 5)). Для этого необходима достаточно высокая энергия. Поэтому реакции под действием α -частиц радия и продуктов его распада, энергией 6–9 МэВ, могут происходить только на легких ядрах.

Реакции под действием нейтронов могут проходить при любых энергиях, начиная от самых низких — тепловых, то есть тех энергий, с которыми движутся молекулы газа. Эти нейтроны называют тепловыми, их энергия составляет около 0,025 эВ (диапазон энергий — 0,005–0,5 эВ).

Открытие нейтронов позволило исследовать новые типы ядерных реакций, получить новые радионуклиды. Лидером в этих исследованиях стал Энрико Ферми. В ходе своих работ он стремился получить новый элемент, более тяжелый, чем уран. Идея заключалась в следующем: облучить уран нейтронами, при этом получается изотоп с избытком нейтронов, а значит, β -радиоактивный, который распадается в следующий за ураном элемент. В 1934 г. Ферми облучил уран нейтронами и действительно получил продукты с ранее неизвестными ядерными характеристиками. Он предположил, что это новые трансурановые элементы. Но такой вывод выглядел не слишком убедительно, — чтобы доказать открытие элемента, нужны были более веские основания. Группа Отто Ганна в Германии пыталась идентифицировать продукты реакции урана с нейтронами. Они полагали, что в результате серии α -распадов могли образоваться изотопы радия. Чтобы выделить радий, было решено использовать дробную кристаллизацию — метод, разработанный еще М. Кюри. О. Ганн и Ф. Штрассман соосадили «радий» с барием, получили радиоактивный осадок, но отделить радиоактивное вещество от бария не удавалось. Следовательно, под действием нейтронов из урана образовался барий. Таким образом, ядро урана разделилось на две части, что в корне противоречило существовавшим представлениям о строении ядра. Однако вскоре была разработана теория, которая описывала процесс деления урана. Результаты экспериментов Ганна были опубликованы в самом начале 1938 г.

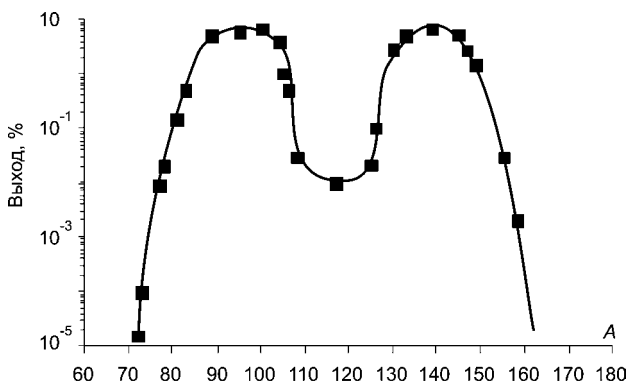


Рис. 1.4
Распределение по массе осколков деления ^{235}U
тепловыми нейтронами

Не только нейтрон, любая частица или квант, имеющая достаточную энергию, чтобы превысить пороговую энергию деления, может вызвать деление урана и других тяжелых ядер — тория, плутония и т. д. Более того, некоторые ядра могут делиться спонтанно. Для ряда тяжелых ядер этот вид распада является основным. Деление обычно происходит несимметрично — на два фрагмента разной массы. Распределение осколков деления урана по массам имеет два максимума: первый — в районе атомных масс около 90, второй — вблизи 140 (рис. 1.4).

Было отмечено, что при делении ядра урана выделяется колоссальная энергия — около 200 МэВ и что, помимо двух осколков, образуются нейтроны. То есть один нейтрон делит ядро, и при этом получают еще 2–3 нейтрона, которые также могут вызвать деление других ядер, и т. д. Это означало, что при определенных условиях возможна цепная реакция деления урана. С начала 1939 г. исследования в области деления урана перестали быть чистой наукой, во многих странах начали работать над проектами атомной бомбы, открытый обмен научной информацией прекратился. Начавшаяся через полгода Вторая мировая война ускорила и без того быстрые темпы работ: в 1942 г. уже работал атомный реактор, построенный Ферми в Чикаго, а 6 и 9 августа 1945 г. атомные бомбы были сброшены на Хиросиму и Нагасаки.

1.3. РАДИОАКТИВНЫЙ РАСПАД

1.3.1. РАДИОАКТИВНОСТЬ. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ ЯДРА. ЭНЕРГИЯ РАСПАДА

Согласно современным представлениям **радиоактивность** — это процесс самопроизвольного изменения нуклонного состава ядра или его энергетического состояния. Ядро состоит из протонов и нейтронов, силы притяжения между ними удерживают ядро в целости. То есть нейтроны являются своего рода связующей материей, и существует оптимальное соотношение протонов и нейтронов, при котором ядро наиболее устойчиво. Мерой прочности ядра является **энергия связи** — та энергия, которая необходима, чтобы расщепить ядро на отдельные нуклоны. Эта величина аналогична энтальпии образования молекулы в химической термодинамике. При образовании ядра из отдельных нуклонов выделяется энергия, поэтому масса ядра всегда меньше, чем сумма масс составляющих его нуклонов. Эта разность называется **дефектом массы** (Δm) и соответствует энергии связи ядра. В соответствии с формулой Эйнштейна

$$\Delta E = \Delta mc^2. \quad (1.5)$$

Если дефект массы выражен в атомных единицах, а энергия связи — в мегаэлектронвольтах, то формула принимает вид

$$\Delta E = 931,5 \Delta m. \quad (1.5a)$$

Пример 1.1. Рассчитаем энергию связи ядра ^{16}O .

Масса 8 протонов: $8 \times 1,00727$ а. е. м. = 8,05816 а. е. м.

Масса 8 нейтронов: $8 \times 1,00866$ а. е. м. = 8,06928 а. е. м.

Масса 8 электронов: $8 \times 0,00055$ а. е. м. = 0,00440 а. е. м.

Итого: 16,13184 а. е. м.

Масса атома ^{16}O (экспериментально определенная величина): 15,99492 а. е. м.

Дефект массы: $16,13184 - 15,99492 = 0,13692$ а. е. м.

Энергия связи ^{16}O : $0,13692$ а. е. м. $\times 931,5$ МэВ/а. е. м. = 127,5 МэВ.

В пересчете на один нуклон $127,5$ МэВ/16 = 7,97 МэВ.

1.3.2. ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ И РАДИОАКТИВНЫЙ РАСПАД

В процессе радиоактивного распада, так же как и при любом другом ядерном превращении, соблюдаются законы сохранения полной энергии системы, сохранения импульса, сохранения заряда, сохранения массового числа и др.

Изменение нуклонного состава ядра сопровождается испусканием α - или β -частиц либо захватом орбитального электрона. Радиоактивный распад — процесс всегда экзотермический, **энергия распада (Q)** равна разности масс покоя исходного ядра и продуктов распада. Энергия распада высвобождается в виде электромагнитного излучения и кинетической энергии продуктов.

Альфа-распад. Альфа-распад есть процесс, характерный для ядра в целом: оно испускает небольшой фрагмент — ядро ${}^4\text{He}$. Очевидно, что по сравнению с материнским ядром масса дочернего ядра меньше на 4 единицы, а заряд — на 2. Этот вид распада характерен для тяжелых ядер, начиная с полония, для более легких он встречается довольно редко⁵.

Пример 1.2. Расчет энергии α -распада ядра ${}^{225}\text{Ac}$.

Энергия α -распада в соответствии с законом сохранения полной энергии определяется выражением

$$Q = -931,5(m_{Z-2}^{A-4} + m_{\alpha} - m_Z^A), \quad (1.6)$$

где Q — энергия распада (МэВ), m_{Z-2}^{A-4} — масса дочернего ядра, m_{α} — масса α -частицы, m_Z^A — масса материнского ядра. Поскольку число электронов при распаде не меняется, удобнее выразить энергию распада через атомные массы, они измерены с достаточной точностью и сведены в таблицы:

$$Q = -931,5(M_{Z-2}^{A-4} + M_{\text{He}} - M_Z^A). \quad (1.6a)$$

⁵ Существует «остров» относительно легких α -радиоактивных ядер в области $A = 140 - 150$, например ${}^{144}\text{Nd}$, 146 , 147 , 148 , ${}^{149}\text{Sm}$, ${}^{154}\text{Dy}$, 148 , 150 , ${}^{152}\text{Gd}$ и др. Существование его связано с заполнением нейтронной оболочки магическим числом нейтронов ($N = 82$). Энергия α -распада максимальна, когда дочернее ядро имеет завершённую оболочку. Например, ${}^{140}\text{Ce}$ — продукт распада ${}^{144}\text{Nd}$, имеет 82 нейтрона, так же как ${}^{142}\text{Nd}$ — продукт распада ${}^{146}\text{Sm}$. О магических числах см. ниже.

Воспользуемся значениями атомных масс с сайта Лундского университета:⁶

Масса атома ^{225}Ac — 225,023220 а. е. м.

Масса атома ^4He — 4,002603 а. е. м.

Масса атома ^{221}Fr — 221,014245 а. е. м.

$$Q = -931,5(4,002603 + 221,014245 - 225,023220) = 5,936 \text{ (МэВ)}.$$

Альфа-частица имеет массу, сопоставимую с массой дочернего ядра, поэтому в соответствии с законом сохранения импульса ядро приобретает существенный импульс, направленный в противоположную сторону. Этот процесс называется **отдачей**. Энергию отдачи E_{Z-2} легко рассчитать, принимая во внимание, что импульс ядра отдачи равен импульсу α -частицы, а энергия распада расходуется на кинетическую энергию α -частицы и ядра отдачи $Q = E_{Z-2} + E_{\alpha}$. Тогда

$$E_{Z-2} = Q \frac{m_{\alpha}}{m_Z} \quad (1.7)$$

или

$$E_{Z-2} = E_{\alpha} \frac{m_{\alpha}}{m_{Z-2}}. \quad (1.7a)$$

В примере 1.2 энергия отдачи ядра ^{221}Fr составит $5,936 \times 4/225 = 0,106$ (МэВ).

Отдачу важно учитывать для радиационных последствий радиоактивного распада. Если радиоактивный атом находился в узле кристаллической решетки, то дочерний атом выйдет из узла, потому что энергия отдачи в среднем около 100 кэВ. Этого более чем достаточно, чтобы разрушить химические связи, энергия которых измеряется единицами эВ.

Альфа-частицы имеют дискретный энергетический спектр, энергии испускаемых α -частиц для большинства тяжелых ядер лежат в области 4–9 МэВ. Примером может служить спектр ^{225}Ac с дочерними радионуклидами (рис. 1.5).

Бета-распад. В отличие от α -распада, это распад отдельного нуклона внутри ядра, то есть это внутринуклонный процесс. Если распадается нейтрон, происходит испускание

⁶ <http://nucleardata.nuclear.lu.se/database/nudat/>

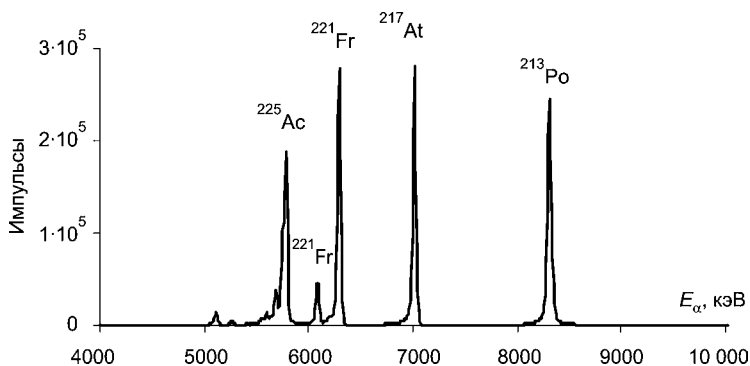


Рис. 1.5

Альфа-спектр ^{225}Ac с продуктами распада.

Получен авторами с помощью тонкого кремниевого детектора

отрицательной β -частицы — электрона; если происходит распад протона, то испускается положительно заряженная β -частица — позитрон. Соответственно различают β^- и β^+ -распад. Свободный нейтрон также подвержен β^- -распаду с периодом полураспада около 12 мин.

Пример 1.3. Расчет энергии β^- -распада ^{32}P .

При распаде нейтрального атома ^{32}P заряд ядра увеличивается на единицу, количество орбитальных электронов остается прежним. При этом испускается β -частица и образуется атом ^{32}S с одним недостающим орбитальным электроном. Значит, массу покоя продуктов можно заменить атомной массой нейтрального атома ^{32}S . Тогда энергию распада можно выразить через атомные массы:

$$Q = -931,5(M_{Z+1}^A - M_Z^A). \quad (1.8)$$

Масса атома ^{32}P : 31,973907 а. е. м.

Масса атома ^{32}S : 31,972071 а. е. м.

$$Q = -931,5(31,972071 - 31,973907) = 1,71 \text{ (МэВ)}.$$

Еще один вид β -распада — это электронный захват, когда ядро захватывает электрон, обычно с ближайшей оболочки, которая называется K -оболочкой, поэтому электронный захват часто называют K -захватом. При этом из протона ядра и орбитального электрона образуется нейтрон.

То есть электронный захват приводит к тем же продуктам, что и β^+ -распад. Нетрудно показать, что электронный захват энергетически более выгоден (см. пример 1.4).

Пример 1.4. Расчет энергии β^+ -распада и электронного захвата ядра ^{64}Cu .

Энергия распада в случае K -захвата определяется выражением

$$Q = -931,5(M_{Z-1}^A - M_Z^A). \quad (1.9)$$

Масса атома ^{64}Cu : 63,929768 а. е. м.

Масса атома ^{64}Ni : 63,927969 а. е. м.

$$Q = -931,5(63,927969 - 63,929768) = 1,68 \text{ (МэВ)}.$$

В случае испускания позитрона ситуация будет иной. Дочерний атом будет иметь избыточный орбитальный электрон, поскольку заряд ядра при распаде уменьшился, плюс к этому при распаде образовался позитрон. Эти две электронные массы нужно учесть в выражении для энергии распада:

$$Q = -931,5(M_{Z-1}^A + 2m_e - M_Z^A). \quad (1.10)$$

Принимая во внимание, что $m_e = 0,00055$ а. е. м., получим

$$Q = -931,5(63,927969 + 2 \times 0,00055 - 63,929768) = \\ = 0,65 \text{ (МэВ)}.$$

Испускание позитрона и электронный захват часто конкурируют друг с другом, и вообще, многие радионуклиды могут распадаться несколькими различными путями. Примером может служить ^{64}Cu , 43% ядер которого распадается по типу электронного захвата, 38% — с испусканием электронов и 19% — с испусканием позитронов. Если говорят о β -распаде, не уточняя тип, чаще всего имеют в виду испускание электрона.

Из выражения (1.10) следует, что испускание позитрона возможно только в том случае, если разность масс материнского и дочернего атомов больше, чем 1,022 МэВ.

В отличие от дискретного спектра испускания большинства видов ионизирующих излучений (α -частиц, γ -квантов, конверсионных электронов), энергия β -частиц распределена от нуля до максимального значения, соответствующего

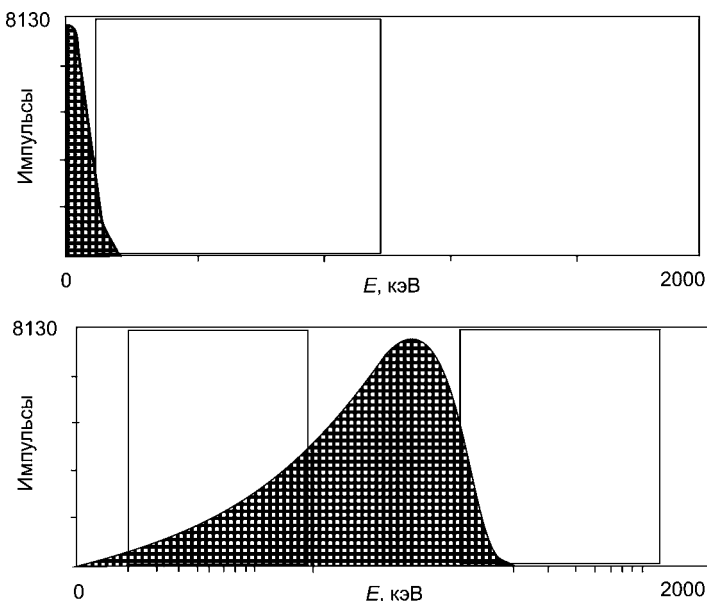


Рис. 1.6

Бета-спектр (^{14}C) в линейной (сверху) и логарифмической (снизу) энергетической шкале.

Получен с помощью жидкостно-сцинтилляционного спектрометра

энергии радиоактивного распада. Бета-спектры имеют различную форму, общей их чертой является плавность и наличие максимальной энергии (рис. 1.6).

Средняя энергия β -частиц равна примерно 30–40% от максимальной. Этот факт был установлен экспериментально и долго не мог найти объяснения.

1.3.3. НЕЙТРИНО

Непрерывность спектра означала, что энергия испускаемой β -частицы может не соответствовать разности энергетических уровней материнского и дочернего ядер. Складывалось ощущение, что закон сохранения энергии при β -распаде не выполняется. Физика развивалась очень интенсивно, и вполне в духе времени было отказаться от этого фундаментального закона, поскольку появились факты, его

опровергающие. Чтобы как-то выйти из этой трудной ситуации, в 1930 г. Паули придумал гипотетическую частицу, полагая, что энергия при β -распаде сохраняется, но при этом испускается еще одна частица. Она уносит часть энергии, тем самым делает распределение β -частиц непрерывным. Частица должна быть нейтральной в силу закона сохранения заряда и иметь очень малую массу, поскольку никак себя не проявляет⁷. Ферми, разработавший теорию β -распада, назвал эту частицу «нейтрино», что в переводе на русский означает «нейтрончик»⁸. Гипотеза Паули выглядела неправдоподобной и, по сути, антинаучной, поскольку противоречила фундаментальному принципу развития науки — принципу Оккама: не умножать сущности без необходимости. Тем не менее гипотеза Паули получила впоследствии экспериментальное подтверждение.

Эксперимент Райнеса–Коуэна. Успешный эксперимент по детектированию нейтрино был поставлен К. Коуэном и Ф. Райнесом в 1956 г. на атомном реакторе в Саванна Ривер (США). При делении урана получается большое количество β -излучателей, и каждый β -распад приводит к образованию нейтрино, поэтому реактор служит мощным источником нейтрино. Проникающая способность их огромная, но все же иногда они вступают в ядерные реакции. Было предположено, что нейтрино, которое испускается при β -распаде, способно взаимодействовать с протоном и давать позитрон; это процесс, обратный β -распаду (уравнение 1.11).

$$\bar{\nu} + p \rightarrow e^+ + n. \quad (1.11)$$

$$e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma. \quad (1.12)$$

$$\Delta t \approx 5 \text{ мкс.} \\ {}^{108}\text{Cd} + n \rightarrow {}^{109}\text{Cd} + \gamma. \quad (1.13)$$

⁷ В письме участникам симпозиума в Тюбингене (4.12.1930) Паули писал: «Я согласен, что мой способ спасения может показаться неправдоподобным, потому что эти “нейтроны” были бы обнаружены давно, если бы действительно существовали. Но только тот, кто рискует, может победить, трудность ситуации, в которой мы оказались по причине непрерывности бета-спектра, хорошо охарактеризована моим уважаемым предшественником, г-ном Дебаем, который сказал мне недавно в Брюсселе: “Гораздо лучше просто не думать об этом, как о новых налогах”». Против такого подхода выступали многие исключительно авторитетные физики, в частности П. Дирак и Н. Бор [23].

⁸ Первоначально Паули назвал свою гипотетическую частицу нейтроном, однако в 1932 г. Чедвик открыл «настоящий» нейтрон, поэтому Ферми, развивая гипотезу Паули, пришлось предложить новое название для таинственной частицы.

Позитрон и электрон — частица и античастица — аннигилируют, то есть материя превращается в энергию, из двух частиц получаются два кванта электромагнитного излучения (уравнение 1.12). Эти два кванта направлены противоположно и имеют энергию 511 кэВ каждый. Суммарная энергия аннигиляционных квантов — 1022 кэВ — эквивалентна сумме масс покоя позитрона и электрона. В первой реакции (1.11) испускается нейтрон, он некоторое время движется в среде, замедляясь в результате упругих соударений с ядрами до тепловых скоростей. Тепловые нейтроны эффективно захватываются ядрами многих элементов, например кадмия. При этом тоже испускается каскад γ -квантов, энергия которых соответствует γ -переходам в возбужденном ядре ^{109}Cd (уравнение 1.13).

В этих выражениях символ $\bar{\nu}$ обозначает разновидность нейтрино, испускаемых при β^- -распаде, так называемое антинейтрино, e^+ и e^- обозначают позитрон и электрон, соответственно p — протон, n — нейтрон, γ — гамма-квант. Эту последовательность событий Райнес и Коуэн [129] применили для регистрации нейтрино. В качестве мишени для нейтрино использовали 200-литровый бак с водным раствором хлористого кадмия. Ядра атомов водорода взаимодействовали с нейтрино и, кроме того, выступали замедлителями нейтронов. Дело в том, что нейтрон, в силу закона сохранения импульса, при упругом соударении с легким ядром теряет больше кинетической энергии, чем при соударении с тяжелым. Поэтому в воде нейтроны быстро замедляются. Это занимает несколько микросекунд, затем медленные нейтроны захватываются ядрами растворенного кадмия. Таким образом, сначала происходит одновременное испускание двух противоположно направленных квантов равной энергии 511 кэВ (реакция 1.12), а затем, через несколько микросекунд, еще нескольких γ -квантов ^{109}Cd (реакция 1.13). Для регистрации γ -квантов использовали баки с жидким органическим сцинтиллятором — веществом, способным светиться под действием ионизирующего излучения. Световые вспышки, рождаемые γ -квантами, регистрировали фотоумножителями (см. главу 2). Мишень была расположена между двумя детекторами, это позволяло одновременно регистрировать оба аннигиляционных кванта. Для увеличения эффективности регистрации использовали две мишени и три детектора, расположенные сэндвичем. На рисунке 1.7 показана схема детектора и изображен характерный сигнал, соответствующий регистрации нейтрино.

Первый сигнал, регистрируемый одновременно двумя соседними детекторами из трех, обусловлен регистрацией аннигиляционных γ -квантов. Эти импульсы одинаковы по величине. После прихода таких сигналов одновременно с двух соседних детекторов система регистрации включается в режим ожидания, и если в течение нескольких микросекунд приходит сигнал,

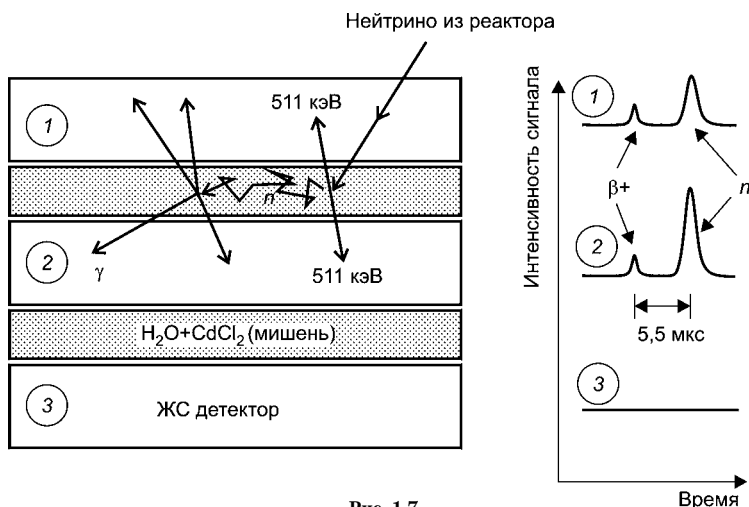


Рис. 1.7

Схема эксперимента Райнеса–Коуэна по регистрации реакторных нейтрино:

слева показана схема установки и процесс взаимодействия нейтрино с детекторами, справа — изменение во времени импульса, зарегистрированного тремя жидкостно-цинтилляционными детекторами.

соответствующий захвату нейтрона и испусканию γ -квантов ^{109}Cd (уравнение 1.13), то можно уверенно полагать, что это именно та цепочка событий, что вызвана взаимодействием нейтрино с мишенью. Таких событий за 200 ч работы установки зарегистрировали довольно много — более 500 при фоне около 200.

После блестящего эксперимента Райнеса и Коуэна стало ясно, что нейтрино — не плод воображения Паули, а физическая реальность. Паули ответил на сообщение первооткрывателей запиской: «Кто умеет ждать, тот дождется»⁹. Так было доказано, что энергия β -распада перераспределяется между β -частицей и нейтрино, в результате формируется сплошной спектр β -частиц. Схемы, основанные на регистрации последовательности событий, подобные тем, что применили Райнес и Коуэн, часто используют в ядерно-физических экспериментах, при исследовании схем распада и измерении низких уровней радиоактивности. В схеме совпадений регистрируются только те события, что приходят с двух детекторов одновременно. В эксперименте Райнеса–Коуэна, помимо схемы совпадений, была применена

⁹ История открытия нейтрино описана Фредериком Райнесом в нобелевской лекции, прочитанной им 8 декабря 1995 г., спустя почти 40 лет после открытия [128].

также схема задержанных совпадений, когда одно событие служило предвестником следующего: аннигиляция позитрона (1.12) предваряла на несколько микросекунд захват нейтрона (1.13). Использование таких схем позволяет вычленивать из потока данных только те немногие, что соответствуют определенной последовательности событий. В некоторых экспериментах, напротив, требуется отсеять события, одновременно регистрируемые двумя детекторами, например для снижения фона, обусловленного космическими лучами. Такие схемы называются схемами антисовпадений. При этом детекторы располагают таким образом, что высокоэнергетические космические лучи, проходящие через основной детектор, обязательно пересекают по пути вспомогательный детектор активной защиты, то есть сигнал возникает в обоих детекторах. Полезные импульсы, не связанные с космическим фоном, регистрируются только основным детектором.

В случае электронного захвата вся энергия распада уносится нейтрино, можно зарегистрировать лишь излучение, возникающее в результате вторичных процессов — перераспределения электронов по оболочкам (см. ниже).

Нейтринные телескопы. Нейтрино рождаются не только при β -распаде, но и в ряде других ядерных превращений. Нейтрино, достигающие Земли, могут служить источником информации о процессах, происходящих в космосе. Их регистрируют с помощью специальных детекторов — нейтринных телескопов. Проникающая способность нейтрино огромна — они могут пройти сквозь всю толщу планеты. Тем не менее иногда они взаимодействуют со средой. Реакция нейтрино с атомными ядрами может привести к рождению высокоэнергетических отрицательно заряженных частиц — мюонов (примерно в 200 раз тяжелее электрона). Они сохраняют первоначальное направление движения нейтрино.

Когда заряженная частица движется в прозрачной среде со скоростью, превышающей скорость света в этой среде, ее движение сопровождается испусканием видимого света. Это явление называется эффектом Черенкова. Мюоны движутся очень быстро, поэтому в воде или во льду вызывают черенковское свечение. Для регистрации его используют гирлянды фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) — приборов, детектирующих свет и установленных в толще воды на больших глубинах. Примером может служить установка ANTARES, смонтированная в Средиземном море на глубине более 2 км (см. цв. вклейку ил. 1¹⁰).

Трехмерная система фотоумножителей позволяет проследить путь мюона сквозь водную толщу. В результате детектор регистрирует

¹⁰ <http://antares.in2p3.fr/Gallery/3D/index.html>

только те частицы, которые движутся снизу вверх, то есть фиксируются только события, произошедшие в толще Земли под детектором. Таким способом можно избавиться от основной составляющей фона — летящих сверху мюонов, которые появляются в атмосфере под действием космических лучей. Подобная установка создана и на Байкале. Большие глубины и прозрачная вода создают идеальные условия для работы нейтринной обсерватории. Недавно завершено строительство нейтринного телескопа Ice Cube в Антарктиде: ФЭУ вморозили в лед, в котором будет регистрироваться черенковское свечение высокоэнергетических частиц. Объем детектора составил 1 км^3 .

1.3.4. ОТДАЧА ПРИ β -РАСПАДЕ

При испускании β -частицы и нейтрино дочернее ядро испытывает отдачу. Она равна нулю, если обе частицы вылетают в противоположных направлениях, и, напротив, максимальна, если направление их совпадает либо если всю энергию уносит одна частица. Обычно энергия отдачи невелика (единицы-десятки эВ), но все же может превысить энергию химических связей в молекуле (1–5 эВ). При электронном захвате ядро также испытывает отдачу за счет вылета нейтрино, она составляет единицы эВ.

1.3.5. ГАММА-РАСПАД И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ЯДРА

Еще один распространенный вид радиоактивного распада — назовем его γ -распадом, хотя это не вполне устоявшийся термин, — связан с изменением энергетического состояния ядра. Так же, как атом или молекула, ядро представляет собой квантовую систему, способную находиться только в дискретных энергетических состояниях. Существует основное энергетическое состояние, первое возбужденное состояние, второе и т. д.

В атоме электроны могут по-разному занимать электронные оболочки, именно с этим связано, будет ли состояние основным или возбужденным; так же и в ядре, согласно современным представлениям, существуют оболочки, которые заполняются нуклонами — протонами и нейтронами.

Расположение уровней в ядре несколько отличается от электронных уровней в атоме. Это происходит из-за иной природы ядерных сил и соответственно другого потенциала взаимодействия¹¹. Заполнение уровней нуклонами может происходить по-разному, одно заполнение дает низший энергетический уровень, то есть основное состояние, другие — возбужденные состояния.

Большинство ядер в природе находится в основном состоянии, возбужденное является результатом радиоактивного α - или β -распада либо ядерной реакции. Возбужденные состояния имеют свойство самопроизвольно переходить в состояния с более низкой энергией, не обязательно сразу в основное, возможно, через ряд промежуточных возбужденных состояний.

Обычно время жизни возбужденных состояний невелико — часто менее 10^{-12} с, затем ядро переходит в состояние с более низкой энергией, при этом может высвободиться энергия в виде кванта электромагнитного излучения (γ -кванта). Энергия испускаемого γ -кванта равна разности энергетических уровней ядра. Таким образом, испускание γ -квантов часто сопровождает α - и β -распад.

1.3.6. ВНУТРЕННЯЯ КОНВЕРСИЯ

Альтернативный способ снятия возбуждения ядра — передача энергии орбитальному электрону, обычно из K - или L -оболочки. Электрон при этом покидает атом. Этот процесс называется **внутренней конверсией**. В случае испускания электрона нужно учесть еще энергию связи электрона в атоме. На рисунке 1.8 показан спектр γ -квантов (вверху) и конверсионных электронов (внизу) ^{207}Bi . Каждой из γ -линий (569,7 и 1063,7 кэВ) соответствуют две линии конверсионных электронов.

Более интенсивная линия с более низкой энергией соответствует вылету K -электрона, правее в спектре расположена менее интенсивная линия конверсии L -электрона. Обе линии сдвинуты в область низких энергий от соответствующей

¹¹ Подробно о теории строения ядра см. [18].

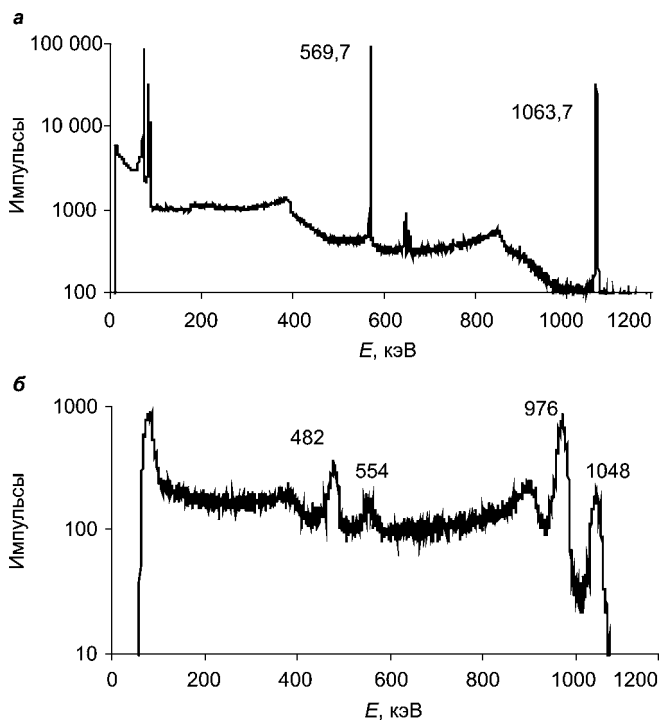


Рис. 1.8

Спектр γ -квантов (а) и конверсионных электронов (б) висмута-207. В области низких энергий видны линии характеристического рентгеновского излучения (а) и пик Оже-электронов (б)¹²

γ -линии на величину соответствующей энергии связи электрона в атоме.

Важно понимать принципиальное различие между конверсионными электронами и β -частицами. Бета-частица — это электрон, который образуется при распаде нуклона в ядре, и β -частицы имеют непрерывный спектр, тогда как конверсионные электроны вылетают из оболочки, обычно из внутренней, и имеют строго определенную энергию, равную разности энергии ядерных уровней за вычетом энергии связи электрона в атоме.

¹² Рисунок любезно предоставлен В. С. Гришиным (НИИЯФ МГУ).

Обычно энергии ядерных превращений (10^4 – 10^6 эВ) по величине на порядки больше, чем энергии химических связей в молекуле и энергии ионизации внешних оболочек атомов (обычно 15–20 эВ).

1.3.7. ОТДАЧА ПРИ γ -РАСПАДЕ

При испускании γ -кванта дочернее ядро испытывает отдачу, она определяется формулой

$$E_r = \frac{m_r v^2}{2} = \frac{m_r^2 v^2}{2m_r} = \frac{p^2}{2m_r},$$

здесь v — скорость, p — импульс.

Учитывая, что импульс ядра отдачи равен импульсу γ -кванта, а импульс последнего выражается как $p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c}$, получаем

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2m_r c^2}, \quad (1.14)$$

где E_r — энергия ядра отдачи, m_r — его масса, E_γ — энергия γ -кванта.

Энергия отдачи дочернего ядра крайне невелика по сравнению с энергией γ -кванта (подробнее — см. раздел 5.6) и составляет обычно единицы эВ.

Резонансное поглощение γ -квантов. В принципе, поглотив γ -квант, ядро может перейти из основного состояния в возбужденное. Для этого энергия γ -квантов должна в точности соответствовать энергии перехода. Резонансное поглощение γ -квантов ядром становится возможным, если и атом-излучатель, и атом-поглотитель находятся в связанном состоянии в кристаллической решетке. В этом случае испускание и поглощение кванта происходит без отдачи (отдачу испытывает кристалл в целом). Резонанс на несвязанных ядрах невозможен, поскольку γ -линии имеют очень малую собственную ширину, а спектры испускания и поглощения сдвинуты на величину, равную двум энергиям отдачи. На резонансном поглощении γ -квантов основан метод исследования вещества, называемый Мёссбауэровской спектроскопией¹³.

¹³ Подробнее о методе см., например, [28, 42].

1.3.8. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Помимо короткоживущих возбужденных состояний, существуют состояния долгоживущие. Такие состояния называют **метастабильными** и обозначают буквой *m* у массового числа нуклида. Ядра с одинаковыми Z и A , но с разными периодами полураспада, называют **ядерными изомерами**. Иногда периоды полураспада метастабильных состояний составляют десятки, сотни и даже миллионы лет. Например, у изомеров ^{210}Bi основное состояние с периодом 5 сут. распадается с испусканием β -частиц, метастабильное имеет период полураспада 3 млн лет и испускает α -частицы.

Некоторые из возбужденных состояний даже более устойчивы, чем основные. Причем вовсе не обязательно происходит переход ядра из метастабильного состояния в основное с испусканием γ -кванта. Метастабильное ядро может распадаться с образованием другого нуклида, испуская, предположим, β -частицы. Например, ^{95m}Tc ($T_{1/2} = 61$ сут.) распадается большей частью в ^{95}Mo (96,1%) и лишь частично (3,9%) — в основное состояние ^{95g}Tc ($T_{1/2} = 20$ ч).

1.3.9. СХЕМЫ РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

Преобразования при радиоактивном распаде графически изображают в виде схем (рис. 1.9).

Горизонтальными линиями обозначают энергетический уровень ядра, α - и β^+ -переходы — стрелками, наклоненными влево, β^- -переходы — наклоненными вправо, вертикальными стрелками — γ -линии. Наклон стрелки соответствует смещению в Периодической системе дочернего нуклида относительно материнского, при α - и β^+ -распаде атомный номер уменьшается, при β^- — растет. Число рядом с уровнем соответствует его энергии относительно основного состояния.

Каждой γ -линии соответствует определенная **вероятность испускания**, или **интенсивность**, то есть среднее количество соответствующих γ -квантов в пересчете на один акт распада. Для примера выбраны очень простые схемы,

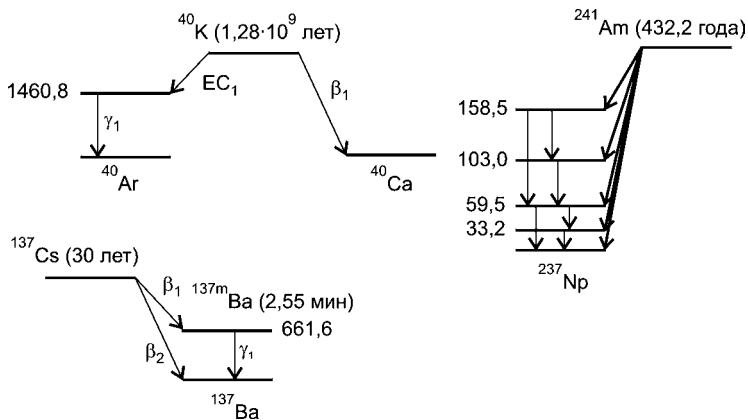


Рис. 1.9
Схемы распада ^{40}K , ^{241}Am , ^{137}Cs
(масштаб по вертикальной оси не соблюден)

обычно они гораздо сложнее: в дочерних ядрах могут быть десятки энергетических уровней, между которыми может происходить множество переходов. Информацию о схемах радиоактивного распада можно найти в справочниках [40].

1.3.10. ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В АТОМЕ

Электронный захват и внутренняя конверсия приводят к образованию вакансии во внутренней электронной оболочке. Вакансия стремится заполниться, и электроны в атоме перераспределяются. Переход электрона с более высокой оболочки на более низкую сопровождается выделением энергии. Она испускается в виде кванта характеристического рентгеновского излучения или передается орбитальному электрону, который покидает атом, — так называемый **Оже-процесс**, названный в честь первооткрывателя эффекта Пьера Оже (см. рис. 1.10).

Таким образом, происходит постепенное перемещение вакансии из внутренней оболочки на внешнюю, оно сопровождается испусканием каскада рентгеновских квантов и низкоэнергетических (единицы кэВ и меньше) электронов. Число Оже-электронов составляет от 5 до 30 на акт распада. В результате атом сильно ионизируется. Примером



Рис. 1.10
Ионизация
внутренней
оболочки атома
и сопутствующие
процессы:

Оже-процесс и испускание характеристического рентгеновского излучения. KLM обозначает, что электрон с L -оболочки занимает вакансию на K -оболочке, при этом электрон с M -оболочки покидает атом. Рентгеновская линия K_{α} обозначает переход электрона с L - на K -оболочку, K_{β} — переход с M - на K -оболочку и т. д. Для легких элементов преобладает Оже-процесс, для тяжелых — испускание характеристического рентгеновского излучения.

радионуклида, испускающего Оже-электроны, может служить ^{207}Bi , в его спектрах (см. рис. 1.8) в области низких энергий наблюдаются пики характеристического рентгеновского излучения (линии 72,8; 75,0; 84,9 кэВ) и Оже-электронов (область до 100 кэВ) дочернего атома свинца.

1.3.11. РЕДКИЕ ВИДЫ РАСПАДА

Из более редких видов радиоактивного распада следует упомянуть **спонтанное деление**, открытое Флеровым и Петржаком для ядер ^{238}U в 1940 г., при котором образуются два осколка и два-три нейтрона. Этот вид распада характерен для многих тяжелых ядер, обычно он конкурирует с α -распадом. Так, один акт спонтанного деления ^{238}U происходит

в среднем на 2 миллиона α -распадов. Для некоторых тяжелых ядер он имеет существенно большее значение. Например, около 3% ядер ^{252}Cf распадается по механизму спонтанного деления, что позволяет использовать этот радионуклид в качестве источника нейтронов. Для некоторых ядер спонтанное деление является основным видом распада (^{250}Cm , ^{254}Cf и др.)

Известны и более редкие виды радиоактивного распада — испускание кластеров, протона, двух протонов, нейтрона, двух β -частиц.

Кластерная радиоактивность была открыта в 1984 г. для ядер радия-223: $^{223}\text{Ra} \rightarrow ^{209}\text{Pb} + ^{14}\text{C}$. Это редкий процесс: один кластер испускается примерно на 10^9 α -частиц [132]. Интересно, что некоторые стабильные нуклиды становятся радиоактивными, если атом полностью ионизирован. Ядро, лишенное орбитальных электронов, распадается, испуская электрон, который захватывается оболочкой. Так, $^{163}\text{Dy}^{66+}$ распадается с периодом полураспада 47 дней с образованием ^{163}Ho . Полностью ионизированный ^{187}Re имеет период полураспада 33 года, что на 9 порядков меньше, чем у нейтрального атома [109]. В качестве примера радионуклидов, испускающих протон, можно привести ^{151}Lu и ^{147}Tm . Этот тип радиоактивности характерен для ядер с большим дефицитом нейтронов, как правило, с короткими периодами полураспада.

1.4. ЗАКОН РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

1.4.1. ЕДИНИЦЫ РАДИОАКТИВНОСТИ

Под радиоактивностью может подразумеваться как само явление распада ядра, так и величина, численно характеризующая скорость этого процесса. Эту величину называют также активностью. В таком понимании **активность** или **радиоактивность** есть количество ядер, распавшихся за единицу времени. Единицей радиоактивности в системе СИ является **Беккерель (Бк)** — распад в секунду; часто используют внесистемную единицу **Кюри (Ки)** — это активность, соответствующая одному грамму радия, она равна $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк.

Ядра распадаются независимо друг от друга. Поэтому чем больше ядер в образце, тем больше их распадется за единицу времени. Количество ядер, распавшихся в единицу времени, то есть радиоактивность (A), пропорционально количеству ядер (N), имеющихсЯ в наличии. Это и есть **закон радиоактивного распада**:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N. \quad (1.15)$$

В выражении (1.15) **постоянная радиоактивного распада** (λ , с^{-1}) — константа, уникальная для каждого радионуклида. В отличие от константы скорости химической реакции, λ действительно величина постоянная, она не зависит ни от температуры, ни от давления, ни от каких-либо иных внешних факторов.

Хотя, строго говоря, это не совсем так. В случае электронного захвата наблюдается некоторая зависимость постоянной распада от того, в какой химической форме находится радионуклид. Этот эффект заметен для самого легкого атома — ${}^7\text{Be}$, поскольку электроны, захватываемые при распаде, вовлечены в образование химической связи. Относительное различие постоянных распада металлического ${}^7\text{Be}$ и ${}^7\text{BeF}_2$ составляет $7 \cdot 10^{-4}$. Показано также, что если атом ${}^7\text{Be}$ заключить внутрь молекулы фуллерена C_{60} , то его распад заметно ускоряется ($T_{1/2}$ в фуллерене — $52,68 \pm 0,05$ сут., тогда как в металле — $53,12 \pm 0,05$ сут.) [119]. Для получения ${}^7\text{Be}@C_{60}$ тонкоизмельченную смесь Li_2CO_3 и C_{60} облучали пучком протонов энергией 16 МэВ на циклотроне. Образующийся по реакции ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ радионуклид за счет эффекта отдачи внедрялся внутрь молекулы фуллерена. Продукт выделяли методом ВЭЖХ.

Из выражения (1.15) следует, что количество ядер экспоненциально убывает со временем. Это интегральная форма закона радиоактивного распада:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (1.16a)$$

А поскольку активность пропорциональна количеству ядер, то значит, и активность убывает экспоненциально:

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}. \quad (1.16b)$$

Вместо λ удобнее использовать более осязаемую величину, которая называется **периодом полураспада** $T_{1/2}$. Это

время, за которое распадается половина от исходного количества ядер. За один период распадается половина, за другой — половина от оставшейся половины, и т. д. Обычно считают, что $10T_{1/2}$ — это оценка времени практически полного распада того или иного количества радионуклида. Активность при этом уменьшается примерно в 1000 раз, и остаточным количеством в большинстве случаев можно пренебречь. Нетрудно показать, что период полураспада связан с λ следующим соотношением:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}. \quad (1.17)$$

И λ , и $T_{1/2}$ можно найти в справочных таблицах и базах данных, перечень которых приведен в конце книги.

1.4.2. СТАТИСТИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

Предположим, имеется тысяча ядер радионуклида. Сколько же останется по прошествии периода полураспада? Точный ответ невозможен: за это время могло не распасться ни одного ядра, а могла распасться и вся тысяча. Потому что закон радиоактивного распада является статистическим — ведь ядра распадаются независимо друг от друга. Но наиболее вероятная величина — 500, а все остальные значения случайной величины распределены вокруг нее. Закон распределения подобных событий называется **законом Пуассона**.

Распределение Пуассона описывает случайную величину, представляющую собой число событий, произошедших за некий промежуток времени, если эти события происходят с одной и той же средней интенсивностью и независимо друг от друга¹⁴.

Для описания распределения случайной величины часто используют два числовых параметра — среднее значение

¹⁴ Вопросы статистики выходят за рамки настоящего курса. Авторы предлагают самостоятельно ознакомиться со следующими источниками: [8, 68].

и дисперсию, то есть меру разброса относительно среднего. Это неполная характеристика распределения, но для многих целей ее вполне достаточно. Пуассоновское распределение имеет один параметр, у него дисперсия и среднее значение равны, то есть $\sigma^2 = N$. Из этого следует, что можно управлять точностью измерения радиоактивности. Например, измерительная установка зарегистрировала 100 импульсов. Эту величину можно считать приближением для среднего квадратичного отклонения — $\sqrt{100}$, то есть оценка измеряемой величины 100 ± 10 . А если измерять примерно в 10 раз дольше и набрать 1000 импульсов, то относительная погрешность составляет всего лишь 3% (1000 ± 32). Таким образом, в случае измерения радиоактивности длительность измерения определяет точность получаемого результата. Это не означает, что, увеличивая длительность измерений, можно добиться сколь угодно малой погрешности результата. С определенного момента погрешность будет определяться составляющей, не связанной со статистическим характером распада, которая не подчиняется закону Пуассона, например флуктуациями фона, вызванного космическим излучением, аппаратурными эффектами и т. д.

1.4.3. РАДИОАКТИВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Рассмотрим, как изменяется во времени количество ядер радионуклида в более сложном случае. Предположим, распадается нуклид A , из него образуется B , затем из B получается нуклид C , не важно, радиоактивный он или стабильный. Таким образом, мы имеем самую простую радиоактивную цепочку: $A \xrightarrow{\lambda_A} B \xrightarrow{\lambda_B} \dots$

Допустим, в начальный момент есть только первый радионуклид A . Как будет меняться количество ядер B и соотношение активности нуклидов? Очевидно, это будет зависеть от отношения периодов полураспада A и B . Если период полураспада A короткий по сравнению с периодом полураспада B ($T_{1/2(A)} \ll T_{1/2(B)}$), то случай тривиальный.

Радионуклид A распался быстро, из каждого ядра A получилось ядро B , дальше количество ядер B медленно убывает по экспоненциальному закону.

Теперь представим обратную ситуацию. Пусть A распадается медленно, а B — быстро, то есть $T_{1/2(A)} \gg T_{1/2(B)}$. Знак «много больше» означает, что одной величиной мы можем пренебречь по отношению к другой, и можно считать, что за время, равное нескольким периодам полураспада B , активность A не меняется. Другими словами, B образуется с постоянной скоростью. Скорость распада B пропорциональна количеству его ядер. Значит, она будет расти по мере накопления B . Нуклид B будет накапливаться до тех пор, пока скорость образования B не уравнивается скоростью его убывания. С этого момента и количество ядер B , и его активность будут оставаться постоянными. Это состояние называется **радиоактивным равновесием**. Рассматриваемый случай называют также **вековым равновесием** (**подвижное равновесие** рассмотрено в примере 1.7). То есть сколько ядер B образовалось за единицу времени, столько же и распалось. Очевидно, что количество образовавшихся ядер B за единицу времени равно

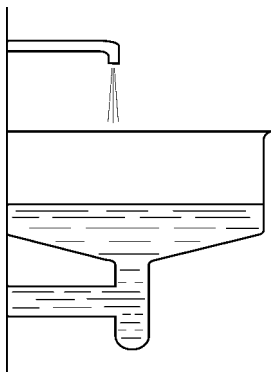


Рис. 1.11
Иллюстрация, поясняющая установление радиоактивного равновесия: скорость поступления воды в раковину равна скорости вытекания

но количеству распавшихся ядер A , другими словами, в состоянии радиоактивного равновесия радиоактивности A и B равны. Чтобы наглядно представить процесс, можно использовать простую бытовую аналогию (рис. 1.11).

Если открыть кран, то вода в раковине будет сначала накапливаться, высота столба воды будет расти. С ростом высоты столба будет увеличиваться скорость вытекания воды из раковины в слив, потому что давление пропорционально высоте, так же, как активность пропорциональна количеству ядер. Рост уровня будет происходить до тех пор, пока скорости поступления и вытекания

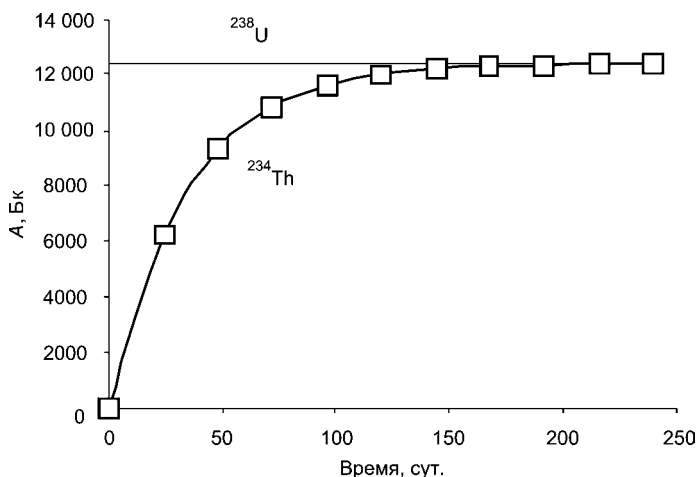


Рис. 1.12

Накопление короткоживущего дочернего радионуклида из долгоживущего материнского на примере пары $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$. В начальный момент препарат ^{238}U массой 1 г очищен от дочернего ^{234}Th

воды не уравниваются. После этого уровень воды меняться не будет, установится равновесие.

Так же и в состоянии радиоактивного равновесия, скорость образования ядер B (активность A) и скорость распада B (активность B) равны. При этом количество ядер B («уровень воды») остается постоянным. Можно показать, что за период полураспада дочернего радионуклида B накапливается половина от равновесного количества ядер, то есть активность B равна половине активности A , за два периода — $3/4$ и т. д. (рис. 1.12):

$$A_B = A_A(1 - e^{-\lambda_B t}). \quad (1.18)$$

Накопление короткоживущего дочернего радионуклида из долгоживущего материнского на примере пары $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$. В начальный момент препарат ^{238}U массой 1 г очищен от дочернего ^{234}Th (см. пример 1.5).

Принято считать, что равновесие устанавливается за время, равное 10 периодам полураспада дочернего нуклида. Активности материнского и дочернего нуклидов к этому моменту различаются менее чем на $1/1000$ (рис. 1.12).

Из равенства активностей материнского и дочернего радионуклидов не следует равенства их количеств. Количество ядер в состоянии равновесия будут соотноситься так же, как периоды полураспада нуклидов:

$$\lambda_A N_A = \lambda_B N_B; \quad (1.19a)$$

$$\frac{\lambda_A}{\lambda_B} = \frac{T_{1/2(B)}}{T_{1/2(A)}} = \frac{N_B}{N_A}. \quad (1.19b)$$

Пример 1.5. Вековое равновесие.

Рассчитаем активность 1 г ^{238}U и массу ^{234}Th , находящегося с ним в равновесии.

Схема распада ^{238}U приведена на рисунке 4.2. Представим, что в начальный момент он очищен от всех дочерних продуктов. Рассмотрим, как будет меняться с течением времени активность дочернего ^{234}Th . Рассчитаем количество ядер ^{238}U в 1 г:

$$N = 1/238 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,52 \cdot 10^{21}.$$

Период полураспада ^{238}U составляет $4,46 \cdot 10^9$ лет, или $1,41 \cdot 10^{17}$ с, значит,

$$A = \lambda N = \frac{\ln(2)}{1,41 \cdot 10^{17}} \cdot 2,52 \cdot 10^{21} = 1,24 \cdot 10^4 \text{ (Бк)}.$$

В равновесии активности урана и тория будут равны, нетрудно рассчитать из соотношения (1.19), что количество ядер ^{234}Th составит $3,7 \cdot 10^{10}$, это соответствует массе $1,4 \cdot 10^{-11}$ г.

Примером радиоактивного равновесия может служить природное семейство урана-радия. Поскольку в нем все члены, находящиеся между родоначальником ^{238}U и стабильным ^{206}Pb , имеют периоды полураспада, малые по сравнению с 4,5 миллиардами лет, то в урановых минералах постепенно устанавливается радиоактивное равновесие между всеми членами семейства. Активность каждого радионуклида со временем становится равна активности урана, поэтому урановые минералы гораздо более радиоактивны, чем сам уран. Этот факт привел Марию Кюри к открытию двух новых элементов.

Пример 1.6. Вековое равновесие.

Рассчитаем, во сколько раз радиоактивность ториевой руды в состоянии равновесия больше, чем активность выделенного из нее ^{232}Th .

Конечный продукт превращения ^{232}Th — ^{208}Pb . В результате превращения массовое число уменьшается на 24 единицы (232–208), а атомный номер — на 8 (90–82). Массовое число может измениться только за счет α -распада, значит, испускается 6 α -частиц (24/4). Испускание 6 α -частиц приводит к уменьшению Z на 12 единиц, следовательно, нужно еще 4 β -распада, чтобы в итоге прийти к свинцу. Это означает, что в ряду тория имеются 4 β - и 6 α -излучателей, поскольку активности их в состоянии равновесия равны и активность каждого члена равна активности тория, то суммарная активность руды в 10 раз больше, чем активность эквивалентного количества ^{232}Th .

Рассмотрим, как происходит накопление дочернего радионуклида, если материнский и дочерний радионуклид имеют соизмеримые периоды полураспада, при этом период полураспада материнского радионуклида в несколько раз больше, чем дочернего, например $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$ ($T_{1/2} = 12,75$ и $1,68$ сут. соответственно). Здесь необходимо использовать формулу Бейтмана, описывающую накопление дочернего радионуклида в общем случае. Если в начальный момент в системе присутствует только материнский нуклид, то она имеет вид

$$A_B = \frac{\lambda_B A_{A,0}}{\lambda_B - \lambda_A} (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}). \quad (1.20)$$

Формулы (1.18) и (1.20) являются частным случаем формул, выведенных в 1910 г. Бейтманом (Bateman) для произвольного количества радионуклидов в цепочке при произвольных начальных условиях. Формулы Бейтмана — это решение системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -\lambda_1 N_1, \\ \frac{dN_2}{dt} &= \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2, \\ &\dots \\ \frac{dN_i}{dt} &= \lambda_{i-1} N_{i-1} - \lambda_i N_i, \\ &\dots \end{aligned}$$

(см. [109]).

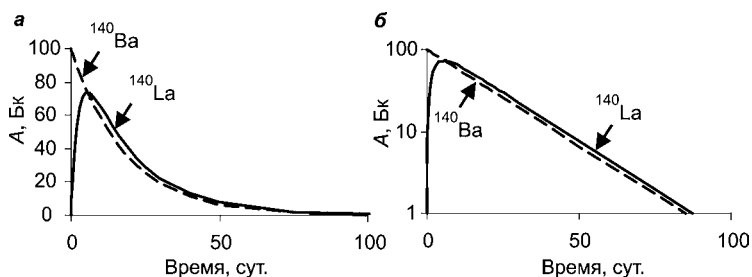


Рис. 1.13

Изменение активности ^{140}Ba ($T_{1/2} = 12,75$ сут.) и ^{140}La ($T_{1/2} = 1,68$ сут.) в линейных (а) и в полулогарифмических (б) координатах. Начальная активность ^{140}Ba — 100 Бк, ^{140}La изначально отсутствует

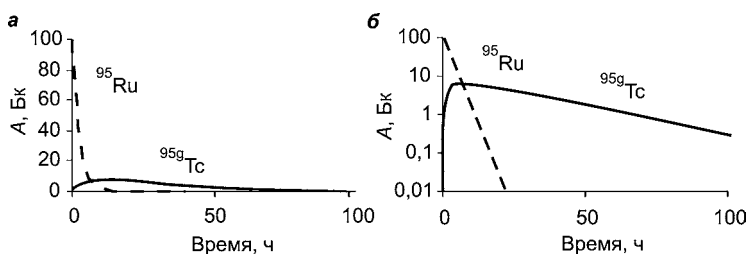


Рис. 1.14

Изменение активности ^{95}Ru ($T_{1/2} = 1,64$ ч) и ^{95g}Tc ($T_{1/2} = 20$ ч) в линейных (а) и в полулогарифмических (б) координатах. Начальная активность ^{95}Ru — 100 Бк, ^{95g}Tc изначально отсутствует

На рисунке 1.13 показано, как меняется активность материнского и дочернего радионуклидов. Рассматриваемый случай называют **подвижным равновесием**, потому что с течением времени устанавливается постоянное отношение активностей материнского и дочернего радионуклидов, при этом активность дочернего несколько выше материнского. Отношение активностей с течением времени стремится к величине

$$\frac{A_B}{A_A} = \frac{\lambda_B}{\lambda_B - \lambda_A}. \quad (1.21)$$

Теперь рассмотрим случай, когда период полураспада дочернего нуклида в несколько раз больше, чем материнского, на примере пары $^{95}\text{Ru}/^{95g}\text{Tc}$ ($T_{1/2} = 1,65$ и 20 ч соответственно). Активность дочернего радионуклида, рассчитанная по формуле (1.20), приведена на рисунке 1.14.

Видно, что в рассматриваемом случае отсутствия равновесия, как и при подвижном равновесии, активность дочернего радионуклида проходит через максимум, затем уменьшается по экспоненциальному закону. Можно показать, что максимум достигается в точке

$$t_{\max} = \frac{\ln(\lambda_B / \lambda_A)}{\lambda_B - \lambda_A}. \quad (1.22)$$

1.5. УСТОЙЧИВОСТЬ АТОМНЫХ ЯДЕР И РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1.5.1. НУКЛИДНАЯ КАРТА

Рассмотрев базовые представления о радиоактивности, можно перейти к изучению более сложных вопросов, связанных с устойчивостью атомных ядер. Совокупность известных на сегодня ядер, а это около 3000, изображают в виде карты нуклидов (см. цв. вклейку ил. 2), где по оси x отложено количество нейтронов N , а по оси y — количество протонов, то есть атомный номер Z .

Область существования атомных ядер справа ограничена линией, соответствующей нулевой энергии присоединения нейтрона к ядру, слева — нулевой энергией присоединения протона.

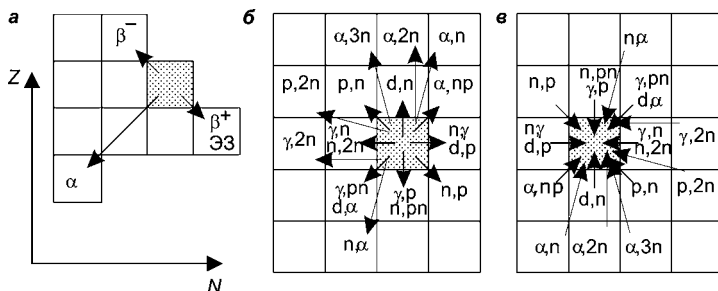


Рис. 1.15

Превращения нуклида при радиоактивном распаде (а) и ядерных реакциях (б, в). На схеме (в) показаны основные пути получения какого-либо нуклида

Наряду с таблицей Менделеева карта нуклидов — основной рабочий инструмент радиохимика. По карте нуклидов¹⁵ можно определить, во что превращается тот или иной нуклид при радиоактивном распаде, понять, каких продуктов следует ожидать в результате ядерной реакции, оценить возможные пути получения радионуклида. На рисунке 1.15 использована краткая форма записи ядерных реакций: например, запись α, p означает, что в результате реакции под действием α -частицы вылетает протон и нейтрон.

1.5.2. СТАБИЛЬНЫЕ ЯДРА

В зависимости от типа радиоактивного распада, радионуклиды на карте выделены тем или иным цветом, стабильные нуклиды — черным. Черная линия, которая проходит посередине, — это **линия стабильности**, то есть такое соотношение протонов и нейтронов, при котором ядро оказывается стабильным. Но вообще стабильность является условным понятием. И на основании субъективного выбора проводится граница между стабильными и радиоактивными нуклидами. Этот вопрос напрямую связан с такой областью, как измерение сверхнизких уровней активности. Если, например, считать радиоактивными нуклиды с периодом полураспада менее 10^{15} лет, то число известных стабильных ядер составит около 275. Множество элементов, с которыми обычно обращаются как с нерадиоактивными, на самом деле таковыми не являются, например калий и рубидий. Существуют природные радиоактивные изотопы у многих редкоземельных элементов, а также у индия, рения.

1.5.3. ЧЕТНОСТЬ N И Z

Больше половины стабильных ядер (60%) имеют четные величины Z и N (четно-четные ядра). Известно всего лишь 5 нечетно-нечетных ядер (${}^2_1\text{H}$, ${}^6_3\text{Li}$, ${}^{14}_7\text{N}$, ${}^{50}_{23}\text{V}$). Элементы с четным атомным номером имеют больше стабильных

¹⁵ Интерактивную нуклидную карту со схемами распада можно найти на сайте МАГАТЭ <http://www-nds.iaea.org/relnsd/vchart/index.html>

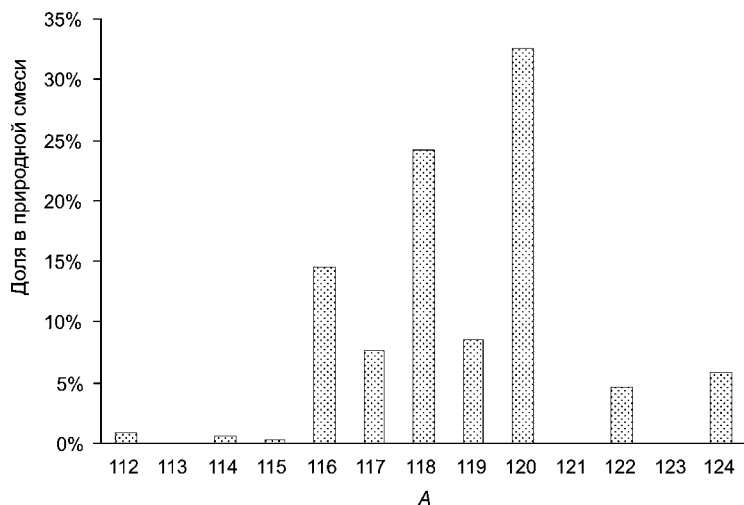


Рис. 1.16

Содержание изотопов олова в природной смеси.
Видно, что четных изотопов в природе больше

изотопов, чем нечетные, обычно 3 и более. Больше всего (10) стабильных изотопов имеет олово ($Z = 50$), из которых 7 четно-четных и 3 четно-нечетных (рис. 1.16).

Нечетные элементы, напротив, часто имеют всего лишь 1–2 стабильных изотопа. Таким образом, можно сделать вывод, что устойчивость ядра связана с четностью числа протонов и нейтронов, ядро устойчивее, когда нуклоны в нем спарены.

1.5.4.

ОТНОШЕНИЕ N/Z

Справа от линии стабильности на карте нуклидов расположены β^- -радиоактивные ядра, нейтронно-избыточные, слева — β^+ -радиоактивные, с избытком протонов, или, что то же самое, с дефицитом нейтронов. То есть ядра, расположенные слева и справа от линии стабильности, будут распадаться, пока к ней не придут: справа будут распадаться нейтроны в ядре, слева — протоны. Видно, что линия стабильности загибается вправо: чем больше атомный номер элемента, тем больше нужно нейтронов, чтобы сделать это

ядро стабильным, это происходит из-за кулоновского отталкивания протонов в ядре. В легких стабильных ядрах соотношение протонов и нейтронов обычно близко к 1, как, например, в ^{16}O , ^{12}C , ^{14}N и т. д., тогда как у урана самый долгоживущий изотоп ^{238}U : на 92 протона приходится 146 нейтронов, то есть соотношение примерно 1,6. Отсюда следует, что осколки деления урана будут иметь β^- -радиоактивность, так как они сильно перегружены нейтронами по сравнению со стабильными ядрами близкой массы.

1.5.5. ВЛИЯНИЕ МАССОВОГО ЧИСЛА НА УСТОЙЧИВОСТЬ. ДЕЛЕНИЕ И СИНТЕЗ

Мерой устойчивости ядер служит удельная (рассчитанная на один нуклон) энергия связи (см. пример 1.1). Наиболее устойчивые ядра находятся в области массовых чисел 50–65 (Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu) (рис. 1.17), то есть для более легких ядер энергетически выгодно слияние, а для более тяжелых — деление.

Отсюда следуют два способа получения энергии ядра, первый (деление) реализован на атомных станциях и, к сожалению, в тех бомбах, что были сброшены на Хиросиму и Нагасаки. Второй процесс, синтез, происходит на Солнце и является источником энергии для всей жизни на Земле. Искусственно воспроизвести синтез пока удается только в виде водородной бомбы.

1.5.6. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Таким образом, стабильность ядра зависит от:

- отношения N/Z ;
- количества нуклонов A ;
- четности N и Z .

Но это не все факторы, определяющие устойчивость ядра. Можно выявить некоторые закономерности, определяющие устойчивость ядра, рассмотрев количественный состав вещества Земли.

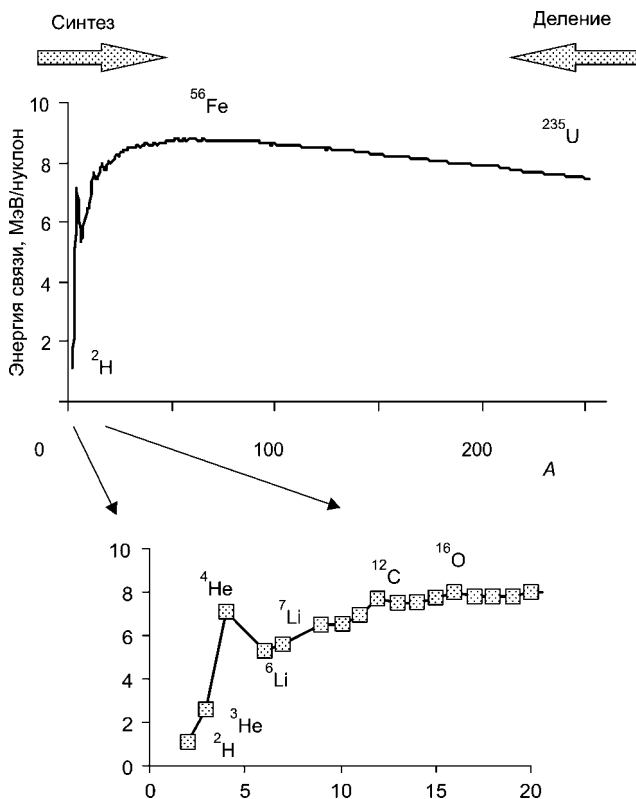


Рис. 1.17

Зависимость энергии связи ядра (в пересчете на нуклон) от атомного номера (внизу в увеличенном масштабе показана область легких ядер)

Представления о составе земной коры сложились относительно недавно. Количественные исследования распространенности элементов стали возможны после того, как появился спектральный анализ — относительно доступный метод определения редких элементов. Г. Кирхгоф и Р. Бунзен разработали в 1860 г. первый спектроскоп. Исследуемое вещество вводилось в пламя горелки, свет от пламени разделялся призмой на отдельные спектральные линии. Применение этого метода позволило им открыть новые элементы — рубидий и цезий.

Закономерности распределения элементов в земной коре крайне сложны, они в основном определяются химическими свойствами элементов, то есть строением их электронных оболочек.

Большинство редких элементов образует собственные минералы, но большая часть их находится не в минералах, а в так называемом **рассеянном** виде. Рассеянные элементы могут образовывать собственные микроскопические фазы в других минералах либо замещать отдельные атомы в кристаллической решетке. Явление рассеяния было установлено В. И. Вернадским.

Любопытно, что в более поздних работах Вернадский связывал явления рассеяния, радиоактивности и ядерных реакций под действием космических лучей: «На своем пути эти лучи разбирают атомы большинства химических элементов... Эти природные рассеянные элементы, атомный вес ни одного из которых не был до сих пор определен, должны отвечать так называемым искусственным элементам... Они должны быть другого атомного веса, чем обычные земные элементы» [10]. Исследования космических радионуклидов, образующихся в толще земной коры, активно ведутся в последние десятилетия, после разработки ускорительной масс-спектрометрии, позволяющей определять сверхнизкие количества атомов (подробнее см. главу 4).

Явление рассеяния играет важнейшую роль во многих процессах: в частности, в рассеянном состоянии находятся в живом веществе многие необходимые для жизни элементы, например Mn, Cu, Zn, Co, I, Mo, Se, B, многие из которых входят в состав молекул ферментов. Подробно о явлении рассеяния см. [15].

Фрэнк Кларк, главный химик Геологической службы США, развернул широкомасштабные исследования минералов, отобранных в разных местах, чтобы выяснить, из чего состоит земная кора. Он впервые опубликовал оценки среднего состава земной коры, и в его память было предложено называть массовую или атомную долю элемента **кларком**¹⁶. То есть кларк — это доля элемента в какой-либо природной

¹⁶ Этот термин был предложен А. Е. Ферсманом и используется все реже, преимущественно в отечественной литературе. Чаще используют термин **распространенность**, в англоязычной литературе — abundance.

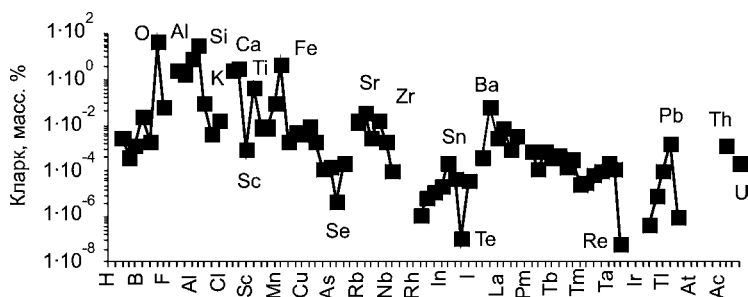


Рис. 1.18
Кларки земной коры (по А. П. Виноградову)

среде: в земной коре, морской воде, метеоритах. Были обнаружены на первый взгляд неожиданные закономерности. Зависимость кларка от атомного номера представляет собой пилообразную кривую, на которой максимум всегда соседствует с минимумом. Причем на этой кривой есть отдельные высокие максимумы: O, Si, Fe, Ca, Pb, и отдельные резкие провалы, например Sc, Se, Te, Re (рис. 1.18).

Таким образом, земная кора состоит в основном из кислорода, в меньшей степени из кремния, алюминия, железа; 10 наиболее распространенных элементов составляют 99% в массе земной коры. Земную кору можно наглядно представить как каркас из кислородных ионов, который включает остальные элементы. Такая аналогия оправдана, если учесть, что по объему ионы кислорода составляют 91% вещества земной коры.

Возникает вопрос, почему одних элементов неожиданно много, а других, наоборот, очень мало или нет вовсе. Гафний не образует собственных минералов, рений — крайне редкий элемент (известен только один минерал рения — джезказганит CuReS_4). Эти элементы были открыты последними из «стабильных» элементов, в 1923 и 1925 гг., то есть гораздо позже, чем радий, актиний и полоний. Технеций и прометий — элементы, полученные искусственным путем, некоторое количество этих элементов образуется при спонтанном делении урана-238 в природе. Причина этих закономерностей кроется в строении ядра этих нуклидов.

1.5.7. НУКЛЕОСИНТЕЗ

Распространенность нуклида в земной коре определяется устойчивостью ядра. Вполне естественно, что устойчивых ядер образовалось много в результате **нуклеосинтеза** — процессов образования химических элементов, идущих преимущественно в недрах звезд. Химический состав вещества Солнечной системы сформировался в результате последовательности различных ядерных превращений: слияния легких ядер, захвата ядрами нейтронов, α -частиц, фотоядерных реакций, радиоактивного распада и др. Менее устойчивые ядра или распались, или с легкостью захватывали нейтроны, поэтому с гораздо большим выходом образовывались более устойчивые соседи.

Есть предположение, что большая часть тяжелых ядер (тяжелее железа) возникла в результате нейтронного захвата — так называемых *s*- и *r*-процессов, названных по первым буквам английских слов *slow* и *rapid*; *s*-процесс — это процесс медленного захвата нейтронов. При этом растет массовое число на единицу; если образуется β -радиоактивное ядро, то образуется следующий элемент. При *s*-процессе скорость присоединения нейтрона меньше скорости β -распада дочернего ядра. Данный процесс останавливается на короткоживущих ядрах, не может «перескочить» дальше, поэтому многие ядра, например все элементы тяжелее висмута, не могут получиться при *s*-процессе.

Полагают, что часть ядер, в том числе наиболее тяжелые, образовались путем быстрого процесса присоединения нейтронов (*r*-процесса), в котором нейтроны присоединяются быстрее, чем распадаются образовавшиеся ядра. Предполагается, что для *s*-процесса необходима плотность нейтронов около 10^{10} см^{-3} в течение длительного времени, а для *r*-процесса — 10^{20} см^{-3} в течение секунд. Гипотеза об образовании тяжелых элементов путем нейтронного захвата подтверждается максимумами на кривой распространенности, которые отвечают элементам с заполненными нейтронными оболочками — Zr, Ba, Pb. Как известно, сечения нейтронного захвата резко возрастают, если образующееся ядро имеет заполненную нейтронную оболочку. Подробно о нуклеосинтезе см. [17, 35].

Стабильность ядра — не единственный, но важнейший фактор, определяющий распространенность элемента на Земле, и состав вещества нашей планеты несколько отличается от среднего для Солнечной системы. Особенно эти

отличия заметны для самых легких и некоторых летучих элементов.

Элементный состав земной коры продолжает меняться и сегодня: одни ядра распадаются, другие образуются при их распаде. В земной коре происходят ядерные реакции под действием нейтронов и α -частиц природных радиоактивных элементов. Делятся ядра урана, непрерывно поступает огромное количество внеземного вещества в виде космической пыли и метеоритов, происходят ядерные реакции под действием космических лучей в атмосфере и горных породах. Свой вклад в изменение элементного состава Земли внес и человек: в окружающую среду в значительных количествах поступили многие искусственные элементы.

1.5.8. ОБОЛОЧЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ЯДРА И МАГИЧЕСКИЕ ЧИСЛА

Закономерности, установленные Кларком, стали одной из предпосылок создания оболочечной модели ядра (подробнее об этом см. [45]). Эта модель похожа на хорошо известную оболочечную модель атома. В оболочечной модели нуклоны рассматриваются как независимые частицы в потенциальной яме. Энергетические состояния ядра заполняются нуклонами, в соответствии с принципом запрета Паули. Известно, что устойчивой является конфигурация атома с заполненной электронной оболочкой (пример — инертные газы); также особо устойчивы ядра с заполненными нуклонными оболочками (рис. 1.19).

Заполненные оболочки соответствуют определенным наборам чисел протонов и/или нейтронов, эти числа называют **магическими**: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126. Максимумы на кривой распространенности соответствуют магическим числам Z и/или N : ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{39}_{19}\text{K}$, ${}^{120}_{50}\text{Sn}$, ${}^{88}_{38}\text{Sr}$, ${}^{90}_{40}\text{Zr}$, ${}^{138}_{56}\text{Ba}$ и т. д. Повышенная устойчивость ядер наблюдается также для значений N и/или $Z = 14, 40, 64$. Примеры: ${}^{27}_{13}\text{Al}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}$. Эти числа иногда называют **полумагическими**. Если прибавить или, наоборот, убрать нуклон из заполненной оболочки, то получается неустойчивое ядро. Наиболее выраженные максимумы соответствуют дважды магическим ядрам, в которых число

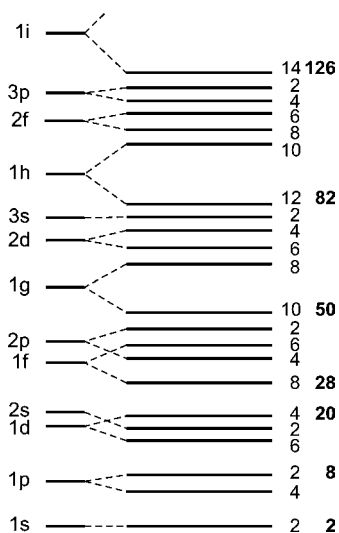


Рис. 1.19

Распределение энергетических уровней в ядре:

Справа — количество нуклонов на энергетическом уровне и магические числа, соответствующие числу нуклонов при заполнении оболочки.

протонов, как и нейтронов, магическое, например ^{16}O , ^{40}Ca , ^{208}Pb . «Магичность» проявляется во многих явлениях; так, у элементов с магическим Z часто больше стабильных изотопов. Элемент № 50 олово имеет больше всех элементов стабильных изотопов — 10 (см. рис. 1.16). Наиболее распространенный изотоп кальция — ^{40}Ca , но есть в природе и другой изотоп, и тоже стабильный — ^{48}Ca . То есть ядро перегружено по сравнению с наиболее распространенным изотопом на 8 нейтронов, и тем не менее оно является стабильным. Или еще один факт: все три известных естественных радиоактивных семейства: ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th — заканчиваются изотопами свинца, элемента № 82.

Из других особенностей кривой распространенности элементов (см. рис. 1.18) следует отметить «железный максимум», он отражает тот факт, что в области железа находится максимум удельной энергии связи ядра (см. рис. 1.17). Как уже было сказано, спаренные нуклоны образуют более устойчивую конфигурацию, чем неспаренные. Поэтому кривая распространенности имеет пилообразный вид, максимум приходится на четный атомный номер, минимум — на нечетный. На элементы с четным Z приходится 87% массы земной коры.

1.5.9.

СВЕРХТЯЖЕЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Слева и справа у карты нуклидов существуют естественные границы, соответствующие нулевой энергии присоединения протона и нейтрона к ядру. Возникает вопрос: где находится верхний предел существования ядер и могут ли

быть более тяжелые ядра, чем те, что нанесены на карту нуклидов? Как известно, ядер тяжелее урана в природе, можно считать, не существует (очень небольшие количества плутония и нептуния образуются в природе из урана под действием нейтронов), а наиболее тяжелый из искусственно полученных элементов имеет 118-й номер.

Сейчас работы по получению новых сверхтяжелых элементов сосредоточены в нескольких научных центрах, среди которых лидирует лаборатория ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в Дубне. Для получения новых элементов берут сильно перегруженный нейтронами тяжелый нуклид-мишень, например ^{248}Cm , и бомбардируют другим, тоже нейтронно-избыточным, например ^{48}Ca . Таким способом получают сильно перегруженные нейтронами сверхтяжелые ядра, которые более стабильны по сравнению с более легкими изотопами тех же элементов. По некоторым оценкам, нуклид с $Z = 114$ и $N = 184$ должен иметь очень большой период полураспада (возможно, около 10^9 лет). Сверхтяжелые элементы даже пытались искать в природе. Сложно сказать, могли ли сверхтяжелые элементы появиться в ходе образования вещества планет Солнечной системы, но это не значит, что они не могут существовать в принципе. Результаты экспериментов по получению сверхтяжелых элементов показывают, что новые элементы постепенно становятся все устойчивее, другими словами, глубина в этом «море нестабильности» падает. Если сначала речь шла о периодах полураспада порядка миллисекунд, то теперь некоторые новые элементы живут минуты, а период полураспада ^{268}Db (элемент 105) составляет около суток.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Большинство известных ядер способны самопроизвольно превращаться в более устойчивые, при этом выполняются законы сохранения полной энергии, импульса, заряда и массового числа и другие. Радиоактивный распад сопровождается испусканием частиц и/или квантов электромагнитного излучения. Распад — процесс энергетически

выгодный, энергия распада высвобождается в виде кинетической энергии продуктов и электромагнитного излучения.

2. Скорость распада пропорциональна количеству ядер. Количество ядер с течением времени уменьшается экспоненциально. Для каждого типа ядер характерен период полураспада, который не зависит от внешних факторов. Если из материнского радионуклида образуется короткоживущий по сравнению с ним дочерний, то активности обоих радионуклидов с течением времени становятся равны.

3. Различают α -распад (характерен для тяжелых ядер) и три типа β -распада: β^+ -распад, электронный захват (для нейтронно-дефицитных ядер) и β^- -распад (для нейтронно-избыточных ядер). Бета-распад — это распад одного из нуклонов в ядре.

4. При α -распаде энергия распада перераспределяется между α -частицей и дочерним ядром отдачи. Альфа-частицы имеют дискретный спектр.

5. Спектр β -излучения непрерывный, потому что часть энергии распада уносит нейтрино.

6. И α -, и β -распад может приводить к образованию дочернего ядра в возбужденном состоянии. Возбуждение может сниматься испусканием γ -кванта или конверсионного электрона. И γ -кванты, и конверсионные электроны имеют дискретный спектр.

7. Электронный захват и внутренняя конверсия сопровождаются испусканием характеристического рентгеновского излучения и Оже-электронов.

8. Тяжелые ядра могут делиться самопроизвольно или под действием внешнего облучения. Деление происходит обычно на два осколка неравной массы. При делении ^{235}U выделяется около 200 МэВ и испускается в среднем 2,5 нейтрона.

9. Устойчивость ядра определяется: 1) отношением N/Z ; 2) спаренностью нуклонов (четностью N и Z); 3) заполненностью нуклонных оболочек; 4) количеством нуклонов A .

10. Распространенность элементов на Земле определяется устойчивостью ядра. Сильно преобладают ядра с магическими N и/или Z .



ГЛАВА ВТОРАЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ

Взаимодействие α -частиц с веществом. Кривая Брэгга. ЛПЭ. Взаимодействие электронов с веществом. Взаимодействие позитронов с веществом. Тормозное излучение. Черенковское излучение. Взаимодействие γ -излучения с веществом. Фотоэффект. Комптоновское рассеяние. Образование пар. Ослабление γ -излучения разными материалами. Химические и физические последствия облучения. Радиолиз воды. Воздействие излучения на твердые тела. Детектирование ионизирующих излучений. Два типа детекторов излучений. Принципы регистрации спектра. Аппаратурный спектр. Понятие эффективности. Ионизационные детекторы. Сцинтилляционные детекторы. Жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия. Трековые детекторы и радиография. Гамма-спектрометрия. Аппаратурный спектр γ -излучения. Пики одиночного и двойного вылета. Суммарные пики. Зависимость эффективности регистрации γ -квантов от энергии. Технические характеристики детектора. Разрешение. Применение сцинтилляционных детекторов. Энергетический диапазон работы детектора и виды детекторов. Применение γ -спектрометрии. Преимущества и недостатки γ -спектрометрии. Активационный анализ. Определение α - и β -излучателей. Эффективность регистрации α - и β -излучений. Метки химического выхода.

Заряженные частицы и кванты электромагнитного излучения, которые образуются при радиоактивном распаде, как правило, имеют достаточно высокую энергию. Часто это тысячи, сотни тысяч и даже миллионы электрон-вольт, то есть на порядки больше, чем энергия химических

связей (1–5 эВ) и энергия ионизации атомов (обычно 5–15 эВ).

Двигаясь сквозь среду, α -частицы и электроны постепенно теряют энергию, при этом воздействуя своим электромагнитным полем преимущественно на электронные оболочки; взаимодействие с ядрами имеет меньшее значение из-за малого размера ядра и меньшего количества ядер в объеме по сравнению с электронами. Одна α - или β -частица может вызывать ионизацию очень большого числа атомов или молекул в среде. Выбитые из атомов электроны могут дальше ионизировать среду. Если энергия частицы недостаточна для ионизации, может происходить возбуждение атомов или молекул. Процесс продолжается до тех пор, пока частицы не замедлятся до скоростей, характерных для теплового движения.

Взаимодействие γ -излучения с веществом происходит принципиально по-иному. Гамма-кванты не имеют массы покоя и движутся только со скоростью света, не в состоянии постепенно замедлиться; в результате взаимодействия с электроном среды они могут либо рассеяться, либо поглотиться. Выбитый γ -квантом электрон вызывает возбуждение и ионизацию среды. Именно вторичные электроны в основном и ответственны за ионизацию среды.

2.1. ЗАРЯЖЕННЫЕ ЧАСТИЦЫ

2.1.1. ЛИНЕЙНАЯ ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ

Для оценки воздействия заряженных частиц на среду на микроуровне используют параметр, который называется **линейной передачей энергии (ЛПЭ)**. Имеется в виду та энергия, которая была передана среде в объеме пространства, окружающем трек частицы. Эта величина несколько отличается по смыслу от **энергетических потерь** частицы dE/dx — здесь фокус смещается с изменений в среде на саму частицу.

2.1.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -ЧАСТИЦ С ВЕЩЕСТВОМ

Масса α -частицы примерно в 7000 раз больше массы электрона, поэтому при взаимодействии с электронами среды ее траектория практически не меняется. Энергия вторичных электронов, выбиваемых α -частицей, в среднем составляет около 100–200 эВ. Поскольку траектории α -частиц прямолинейны, то пробег α -частиц с одной и той же энергией в поглотителе практически одинаков (рис. 2.1).

В воздухе для частиц энергией 5,5 МэВ он составляет около 4 см, в алюминии — 24 мкм. Пробег в биологической ткани близок к пробегу в воде (табл. 2.1).

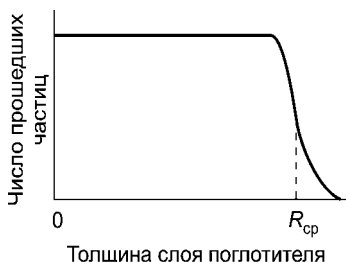


Рис. 2.1
Поглощение α -частиц

Таблица 2.1

Величины пробега и ЛПЭ
заряженных частиц разной энергии в воде [20, 65]

Частица	Энергия, кэВ	Пробег, мкм	ЛПЭ, кэВ/мкм
Электрон	0,1	0,003	33,2
	2	0,16	7,7
	150	278	0,33
	450	1509	0,21
Протон	1000	23	43
	10 000	1200	8,3
Альфа	1000	5,3	263,9
	6000	47	82,0

2.1.3. КРИВАЯ БРЭГГА

По мере движения сквозь среду α -частица замедляется, а значит, проводит все больше времени вблизи каждого атома. Поэтому ионизация среды на единицу длины пробега к концу пути резко возрастает. Затем α -частица начинает захватывать электроны, превращаясь в однозарядный

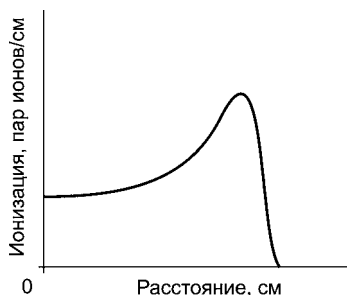


Рис. 2.2
Кривая Брэгга
для альфа-частиц

ион, а потом — в нейтральный атом, теряя способность ионизировать среду. График зависимости удельной ионизации от пути, пройденного α -частицей, называют **кривой Брэгга** (рис. 2.2).

Максимум на кривой Брэгга соответствует энергии α -частиц около 1 МэВ. Сходным образом происходит потеря энергии протонами и тяжелыми ионами.

2.1.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ И ПОЗИТРОНОВ С ВЕЩЕСТВОМ

Взаимодействие электронов с веществом существенно отличается от взаимодействия α -частиц. Во-первых, при той же энергии скорость электронов гораздо выше; время, которое частица проводит вблизи каждого атома, а значит, и удельная ионизация существенно меньше. Во-вторых, электрон способен терять значительную часть своей энергии в результате единичного взаимодействия с электроном среды, при этом он рассеивается существенно сильнее α -частицы. Кривая ослабления потока β -частиц на среднем участке близка к экспоненте. Рисунок 2.3 иллюстрирует

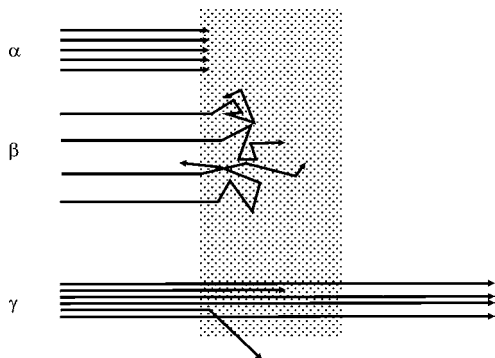


Рис. 2.3
Схема,
иллюстрирующая
взаимодействие
 α -, β - и γ -излучения
с веществом

различия в характере взаимодействия α -, β - и γ -излучения с веществом.

Взаимодействие позитронов с веществом не отличается принципиально от взаимодействия электронов. Все, что изложено ниже о взаимодействии электронов с веществом, относится и к позитронам. Однако в этом случае необходимо учесть аннигиляцию. Вероятность аннигиляции растет с уменьшением скорости позитрона, поэтому процесс происходит уже после передачи среде основной доли энергии.

2.1.5. ТОРМОЗНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Кинетическая энергия электрона расходуется на ионизацию и возбуждение атомов среды, причем вклад этих процессов соизмерим. Третий процесс, приводящий к потере энергии электронов, — отклонение полем ядра. Электроны, движущиеся по криволинейной траектории в электрическом поле ядра, порождают электромагнитное излучение, называемое **тормозным излучением**. Оно имеет непрерывный спектр (рис. 2.4).

Чем больше энергия электронов и атомный номер поглотителя, тем больше потери энергии на тормозное излучение. При поглощении электронов энергией 1 МэВ в свинце около 10% их энергии преобразуется в тормозное излучение. Поэтому для защиты от β -излучения нужно использовать поглотители, состоящие из относительно легких атомов, например плексиглас, и только потом использовать дополнительный слой свинца для поглощения тормозного и γ -излучения.

Тормозное излучение — именно оно образуется в рентгеновских трубках — широко используется в медицинской диагностике, структурном анализе, неразрушающем контроле и т. д. Для его получения пучок электронов энергией не более 100–200 кэВ направляется на анод, сделанный из металла с большим атомным номером. Большая часть энергии рассеивается в виде тепла, и только около 1% переходит в излучение, поэтому обычно требуется охлаждение анода. Таким же образом получают и тормозное излучение высоких энергий в десятки МэВ; в этом случае для ускорения электронов используют линейный ускоритель или микротрон.

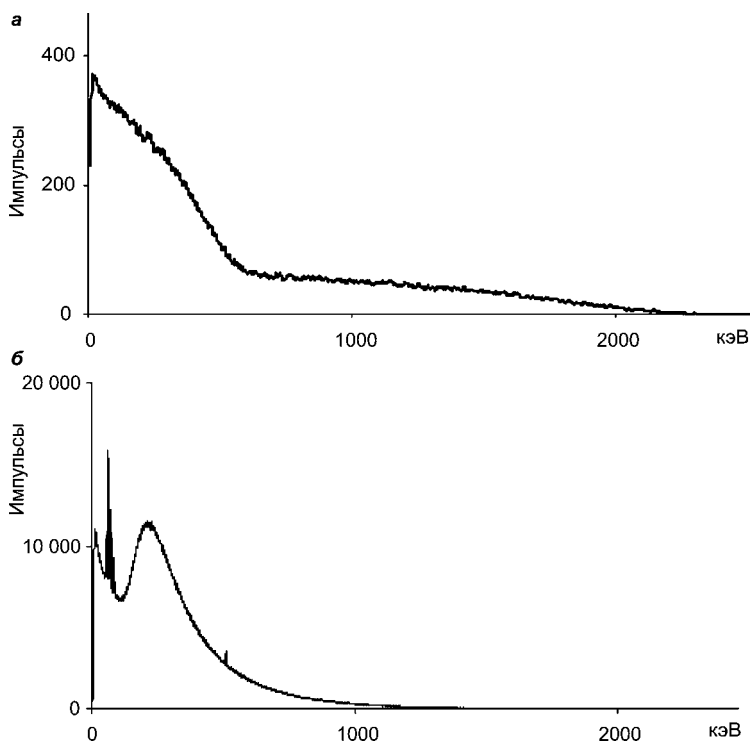


Рис. 2.4

Спектр β -излучения пары $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (а) и спектр тормозного излучения (б), полученный при взаимодействии β -частиц $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ с мишенью из вольфрама (1 мм толщиной). Отдельные пики в спектре (б) — характеристическое рентгеновское излучение вольфрама и аннигиляционная линия 511 кэВ

2.1.6. ЧЕРЕНКОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Основные процессы, приводящие к потерям энергии электронов при прохождении их через вещество, — это возбуждение и ионизация среды, а также испускание тормозного излучения. Еще один важный процесс — эффект Черенкова, упоминавшийся ранее. Если заряженная частица движется в среде со скоростью, превышающей скорость распространения электромагнитных волн в этой среде, то она испускает свет, направленный по поверхности конуса, ось

которого совпадает с направлением движения частицы. Показатель преломления воды равен 1,33, это значит, что скорость распространения света в воде в 1,33 раза меньше, чем в вакууме. Нетрудно подсчитать, что электроны энергией выше 254 кэВ движутся в воде быстрее света, а значит, могут вызывать черенковское свечение. Данный эффект имеет аналогию из макромира: таким же образом расходятся волны от носа движущегося судна или распространяются акустические волны, когда самолет преодолевает звуковой барьер.

Свечение растворов радиоактивных препаратов было известно давно, его наблюдала еще М. Кюри. Но тогда на этот эффект не обратили внимания. Это излучение повторно открыл П. Черенков в 1934 г., изучая люминесценцию солей урана. Облучая растворы внешним γ -излучением, он обнаружил голубоватое свечение и подробно исследовал его свойства. Причиной свечения были высокоэнергетические электроны, выбитые γ -квантами из атомов среды (см. ниже о комптоновском рассеянии γ -квантов). Объяснение эффекта было предложено И. Таммом и И. Франком, за что они вместе с Черенковым получили Нобелевскую премию (подробнее о черенковском излучении см. [13]). Потери энергии электронов на черенковское излучение обычно не превышают 0,1%, тем не менее этот эффект находит применение для измерения радиоактивности высокоэнергетических β -излучателей, таких как $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, а также для детектирования нейтрино (см. рис. 1.5).

Черенковское излучение может возникать не только в жидкостях и твердых телах, но и в газе, поэтому его используют для регистрации космических лучей в

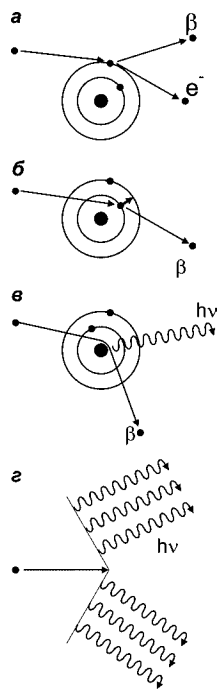


Рис. 2.5
Различные виды взаимодействия электронов с веществом:

а — ионизация; б — возбуждение; в — радиационное торможение; г — эффект Черенкова.

атмосфере. Естественный световой фон океанических глубин, куда не проникает солнечный свет, обусловлен черенковским излучением ^{40}K , входящего в состав морской воды.

Рис. 2.5 иллюстрирует различные виды взаимодействия электронов с веществом.

2.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

Как уже отмечалось, при взаимодействии кванта со средой происходит либо поглощение, либо рассеяние.

2.2.1. ВАЖНЕЙШИЕ МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Существует несколько механизмов взаимодействия γ -излучения с веществом, но с точки зрения передачи энергии среде и детектирования γ -излучения важны три из них (рис. 2.6).

Первый из рассматриваемых видов взаимодействия γ -излучения с веществом — **фотоэффект**. Это процесс передачи всей энергии кванта электрону атома; электрон покидает атом, энергия выбитого электрона равна энергии γ -кванта за вычетом энергии связи электрона в атоме. Около 80% фотоэлектронов происходит из *K*-оболочки, примерно 20% — из *L*-оболочки. Сечение фотоэффекта пропорционально Z^5 , с ростом энергии оно убывает.

Второй процесс — **комptonовское рассеяние**. Гамма-квант рассеивается на слабосвязанном электроном атома, при этом энергия перераспределяется между вторичным γ -квантом меньшей энергии и электроном. В результате формируется непрерывный спектр комptonовских электронов и соответственно γ -квантов. Данный

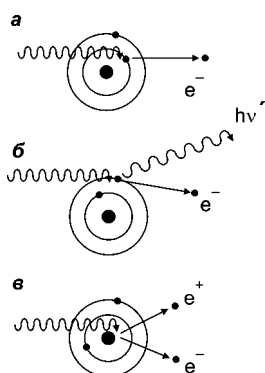


Рис. 2.6
Взаимодействие γ -квантов с веществом:
а — фотоэффект; *б* — комptonовское рассеяние; *в* — образование пар.

Второй процесс — **комptonовское рассеяние**. Гамма-квант рассеивается на слабосвязанном электроном атома, при этом энергия перераспределяется между вторичным γ -квантом меньшей энергии и электроном. В результате формируется непрерывный спектр комptonовских электронов и соответственно γ -квантов. Данный

эффект преобладает при энергиях квантов, существенно превышающих энергию связи электронов в атоме. Сечение комптоновского эффекта не зависит от заряда ядра поглотителя.

Третий процесс — **образование пар электрон — позитрон**. Если энергия γ -кванта достаточно высокая, то в результате взаимодействия с полем ядра могут образоваться две частицы — позитрон и электрон. В данном случае речь идет о процессе, обратном аннигиляции, то есть о рождении частицы и античастицы из энергии электромагнитного излучения. Процесс становится возможным при энергии γ -кванта больше 1022 кэВ, эта величина эквивалентна сумме масс покоя позитрона и электрона. Вероятность образования пар растет с увеличением атомного номера поглотителя как Z^2 . В отличие от других видов взаимодействия, сечение образования пар растет по мере увеличения энергии γ -кванта.

Рис. 2.7 показывает области преобладания основных процессов взаимодействия γ -квантов с веществом в зависимости от энергии квантов и атомного номера поглотителя. Линии показывают равенства сечений, они соединяют точки с равной вероятностью процессов. Таким образом, для низких энергий квантов и поглотителей с большим Z преобладает фотоэффект, для средних энергий и поглотителей со средними значениями Z — комптоновское рассеяние, для тяжелых поглотителей и высоких энергий — образование пар.

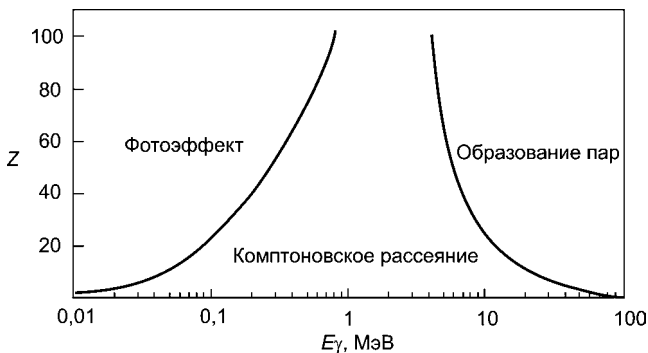


Рис. 2.7

Области преобладания различных видов взаимодействия γ -излучения с веществом

Все описанные эффекты будут сопровождаться вторичными процессами. Очевидно, выбитый из атома электрон будет выбивать вторичные электроны из среды, ионизируя и возбуждая атомы и молекулы; порождать тормозное и, возможно, черенковское излучение.

При фотоэффекте образуется атом с вакансией на внутренней оболочке. Перераспределение электронов в ионизированном атоме приведет к испусканию характеристического рентгеновского излучения и Оже-электронов.

Гамма-квант, образовавшийся в результате комптоновского эффекта, может дальше взаимодействовать со средой по любому из вышеописанных механизмов. В случае образования пар ситуация еще более сложная, потому что образуются две заряженных частицы, кинетическая энергия которых в сумме равна энергии первичного γ -кванта минус 1022 кэВ. Дальше происходят все процессы, которые сопровождают торможение этих частиц. Израсходовав свою кинетическую энергию, позитрон аннигилирует с электроном среды. При этом появляются два аннигиляционных кванта, каждый энергией по 511 кэВ, направленных противоположно. Эти кванты снова могут взаимодействовать со средой, и т. д.

2.2.2. ОСЛАБЛЕНИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ РАЗНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Рассмотрим процесс взаимодействия γ -квантов с веществом на макроуровне. Предположим, что параллельный пучок γ -квантов падает на поглотитель определенной толщины. В результате единичного взаимодействия каждый γ -квант выбывает из пучка. Очевидно, вероятность взаимодействия в каждом элементарном слое поглотителя одинакова. Эти соображения приводят к экспоненциальному ослаблению пучка γ -квантов интенсивностью I_0 ¹⁷:

$$I = I_0 e^{-\mu d}, \quad (2.1)$$

¹⁷ То есть ослабление γ -излучения подчиняется тем же законам, что и прохождение видимого света через кювету с окрашенным раствором.

где I_0 — исходная интенсивность пучка, I — то же, но после прохождения слоя поглотителя толщиной d , μ — коэффициент ослабления.

Из формулы (2.1) следует, что конечного пробега для γ -излучения не существует, само понятие пробега здесь неприменимо. Вместо него обычно используют толщину слоя, ослабляющего излучение в 2 раза.

Толщину d , следуя логике, удобно измерять, например, в сантиметрах. Но чтобы сравнивать поглощающую способность материалов разной плотности, используют массовый коэффициент ослабления μ , $\text{см}^2/\text{г}$, тогда толщина слоя поглотителя измеряется в $\text{г}/\text{см}^2$. Разумеется, нет смысла сравнивать 1 см свинца и 1 см воздуха, тогда как 1 $\text{г}/\text{см}^2$ воздуха и свинца — уже величины сопоставимые, поскольку на пути пучка находится одна и та же масса вещества.

На рисунке 2.8 приведена зависимость массового коэффициента ослабления от энергии γ -излучения.

Видно, что для средних энергий этот коэффициент практически не зависит от Z , т. е. от природы поглотителя. Так происходит потому, что преобладающим процессом в этой

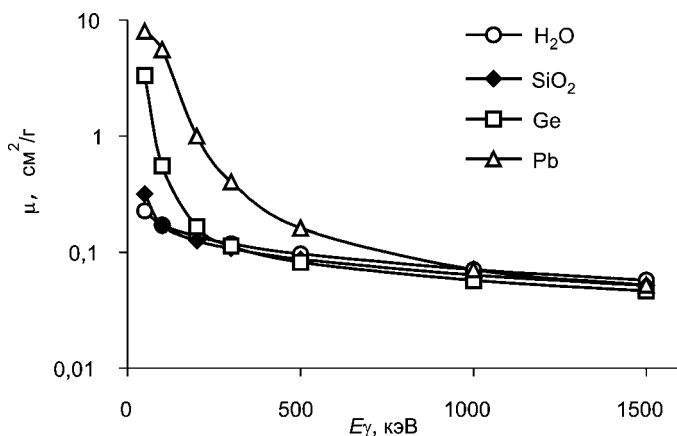


Рис. 2.8

Зависимость массового коэффициента ослабления некоторых поглотителей (в области средних энергий кривые для различных поглотителей практически сливаются)



Рис. 2.9
Первый рентгеновский
снимок — рука
г-жи Рентген

области является комптоновское рассеяние. Напротив, при низких энергиях γ -излучения эта зависимость весьма существенная, поскольку преобладает фотоэффект, вероятность которого растет как Z^5 . По мере роста энергии излучения растет вероятность образования пар, поэтому коэффициент ослабления снова будет расти. То есть если речь идет об ослаблении излучения энергией в десятки кэВ, то важно, что именно находится на пути излучения. Классический пример — рентгеновские снимки (рис. 2.9). Ткани, близкие по плотности, но разные по среднему атомному номеру, например

мышцы и костная ткань, дают резкий контраст. Можно предположить, что если бы просветили руку излучением высокой энергии, то получили бы неконтрастное изображение.

2.3.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ОБЛУЧЕНИЯ

Химические последствия радиационного воздействия рассматриваются в **радиационной химии**. Предметом ее изучения являются химические процессы, протекающие под действием не только ядерных, но и любых ионизирующих излучений, то есть тех, энергия которых превышает потенциал ионизации вещества, около 10–15 эВ. Тем не менее краткое рассмотрение радиационных процессов необходимо для понимания природы воздействия ядерных излучений на организм. Кроме того, радиационные процессы имеют непосредственное отношение ко многим аспектам ядерного топливного цикла.

2.3.1. РАДИОЛИЗ ВОДЫ

Наиболее детально изучен механизм воздействия ионизирующих излучений на воду. Этот вопрос имеет важнейшее значение по двум причинам: во-первых, биологические ткани содержат более 60% воды, поэтому последствия воздействия излучения на организм во многом определяются токсичностью продуктов ее радиолиза. Во-вторых, вода является теплоносителем и замедлителем во многих типах ядерных реакторов, поэтому от контроля процесса ее радиолиза зависит безопасная работа реактора.

При взаимодействии частицы или кванта с молекулой воды происходит ее ионизация (энергия ионизации 12,6 эВ) и/или возбуждение. Электроны постепенно замедляются в среде до тепловых скоростей, затем стабилизируются оболочкой из молекул воды с образованием так называемых гидратированных электронов, возбужденные молекулы воды диссоциируют. Данные процессы можно описать схематически (рис. 2.10).

Все происходит достаточно быстро, за время порядка 10^{-13} – 10^{-12} с; сначала продукты радиолиза образуются локально, в микрообъемах, распределенных вдоль треков. На следующей, более медленной стадии имеют место вторичные химические процессы и диффузия продуктов реакций — гидратированных электронов, радикалов (H, O, OH) и молекул (H_2 , H_2O_2). Выход продуктов зависит от ЛПЭ излучения и от температуры. Образование газообразных водорода и кислорода представляет опасность при использовании воды в качестве теплоносителя и замедлителя в реакторах, пе-

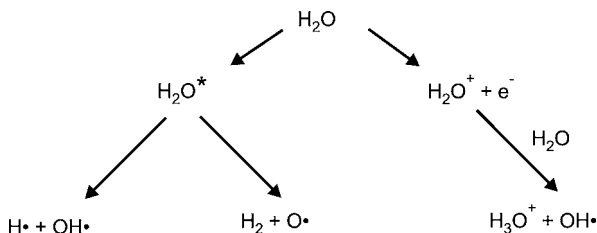


Рис. 2.10
Схема радиолиза воды

рекись водорода может вызывать коррозию конструкционных материалов, растворение водорода в цирконии вызывает ухудшение его механических свойств. С радиолизом растворов приходится считаться при химической переработке облученного ядерного топлива и производстве радионуклидов и меченых соединений. Подробнее о радиолизе см. [19].

2.3.2. ВОЗДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

В металлах валентные электроны делокализованы, поэтому значимым эффектом облучения является лишь выбивание атомов из узлов кристаллической решетки. В среднем на смещение атома уходит около 25 эВ. Наибольший эффект оказывают нейтроны, поскольку они теряют большую часть своей энергии в результате упругих соударений с ядрами. Так, нейтрон энергией 1 МэВ вызывает в графите около 900 атомных смещений. Атомы, оказавшиеся между узлами решетки, повышают потенциальную энергию системы (эффект Вигнера). Облученный графит может запасать до 2,7 кДж/г. Эта энергия способна выделиться одновременно при нагревании и даже привести к воспламенению, как это случилось в 1957 г. на реакторе в Уиндскейле (Великобритания).

Облучение меняет физические свойства металлов и электрические свойства полупроводников. Помимо структурных дефектов, нейтроны могут вызывать ядерные реакции. Например, реакция $^{54}\text{Fe}(n, \alpha)^{51}\text{Cr}$ приводит к накоплению микропримеси гелия в реакторных сталях, делая их хрупкими. Образование газообразных продуктов деления приводит к постепенному разрушению ядерного топлива.

В ионных кристаллах под действием ионизирующего излучения образуются катионные и анионные вакансии, а также дефекты в междоузльях. Часто подобные изменения приводят к появлению окраски: например, при облучении природного алюмосиликата топаза электронами он приобретает голубой цвет. Этот эффект используется в ювелирной промышленности.

2.4. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

2.4.1. ТИПЫ ДЕТЕКТОРОВ ИЗЛУЧЕНИЙ

Описанные механизмы взаимодействия ядерных излучений с веществом лежат в основе детектирования заряженных частиц и γ -квантов. Эффекты, производимые излучением в материале детектора, прежде всего ионизация и возбуждение атомов и молекул, используются для регистрации излучений. Большинство детекторов можно подразделить на **ионизационные** и **сцинтилляционные**. Некоторые вещества (**сцинтилляторы**) способны высвобождать энергию возбуждения в виде видимого света, то есть светиться под действием излучения. Детекторы для регистрации всех основных видов излучений работают по сходным физическим принципам, однако существенно различаются конструктивными особенностями. Для разных видов излучений, в зависимости от энергии и пробега, применяют разные рабочие вещества детектора; детекторы имеют разный размер, различаются материалом и толщиной входного окна (окном называют часть оболочки/корпуса детектора, через которую излучение попадает в детектор).

Одни регистрирующие приборы предназначены лишь для подсчета частиц и квантов либо для регистрации плотности их потока, с помощью других можно регистрировать спектр ионизирующего излучения. Примером неспектрометрического прибора является счетчик Гейгера–Мюллера (см. ниже), в нем любая частица, независимо от энергии, дает одинаковый по величине импульс — он предназначен только для подсчета частиц.

2.4.2. ПРИНЦИПЫ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРА

Для решения многих практических задач, например для качественного и количественного определения радионуклидов, необходимо знать спектр испускаемого излучения. Как регистрируется спектр излучения, то есть распределе-

ние квантов или частиц по энергиям? В спектрометрах, которые работают в видимой, ИК- и УФ-области, обязательной частью является монохроматор — призма или дифракционная решетка; в рентгеновских приборах в качестве монохроматора используется кристалл (для разложения излучения в спектр используют его волновые свойства).

В случае ядерных излучений обычно используют другой принцип регистрации, основанный на корпускулярной природе излучения. Здесь фиксируется каждое отдельное событие. Частица или квант, попавший в детектор, вызывает ионизацию или возбуждение среды, которое в итоге преобразуется в электрический импульс. Любой детектор, предназначенный для спектрометрии, устроен так, что **амплитуда импульса, который образуется в результате взаимодействия частицы или кванта с детектором, пропорциональна той энергии, которую частица или квант передали чувствительному объему детектора.** В результате получение спектра излучения сводится к сортировке импульсов по амплитудам. Для этого амплитуда каждого сигнала измеряется, оцифрованные сигналы поступают в **многоканальный анализатор.** По сути, это набор ячеек памяти, каждой из которых присвоен номер. В зависимости от амплитуды импульса единица — событие — попадет в канал с тем или иным номером, то есть в определенную ячейку памяти. Чем больше энергия, переданная детектору, тем больше амплитуда импульса на выходе, то есть тем больше номер канала анализатора, в который попадет сигнал. Из таких единичных событий постепенно набирается спектр. Если однотипных событий много, то в соответствующем канале накапливается много импульсов и образуется пик в спектре. В результате формируется **аппаратурный спектр** — та картина, которую исследователь наблюдает на экране спектрометра. Это — результат взаимодействия регистрируемого излучения с детектором, затем преобразованный в электрические импульсы. Итак, аппаратурный спектр — это распределение импульсов по амплитудам, которое в общем случае дает лишь опосредованное представление о спектре излучения, то есть о распределении частиц или квантов по энергиям.

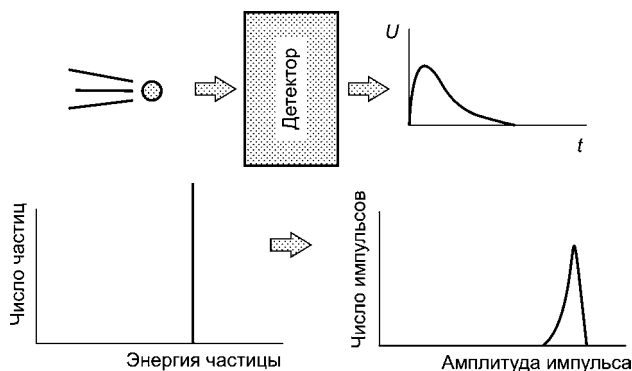


Рис. 2.11
Взаимосвязь аппаратного и исходного спектров

Первоначально спектр строится в следующих координатах: номер канала — количество импульсов. Обычно от номера канала переходят к шкале, выраженной в энергетических единицах. Для этого прибор калибруют по энергии с помощью стандартных радионуклидных источников излучения.

Вид аппаратного спектра во многом определяется конструкцией детектора и может существенно отличаться от реального распределения частиц или квантов по энергиям (рис. 2.11); например, ширина пиков может быть существенно больше, чем в исходном спектре излучения, вследствие несовершенства детектирующей системы. Каждый акт взаимодействия частицы с детектором порождает электрический импульс — так распределение частиц по энергиям преобразуется в распределение импульсов по амплитудам. Различие обусловлено аппаратными и статистическими факторами.

2.4.3. ПОНЯТИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Обычно в результате измерения нужно определить радиоактивность (A , Бк) того или иного радионуклида в образце. Измеряемой величиной является скорость счета частиц или квантов определенного типа (I , имп/с). Она обычно меньше радиоактивности, потому что прибор фиксирует

не каждый акт распада. Между скоростью счета и активностью существует прямо пропорциональная зависимость, коэффициент пропорциональности меньше единицы:

$$I = p\eta\epsilon k_1 k_2 A. \quad (2.2)$$

За счет чего уменьшается скорость счета по сравнению с активностью? Во-первых, не при каждом акте распада испускается квант или частица соответствующей энергии. Этот факт отражает коэффициент p — **вероятность испускания** соответствующего типа частиц или квантов (эту величину также называют выходом или интенсивностью). Например, если мы определяем ^{137}Cs по γ -линии 661,6 кэВ, необходимо учесть, что на тысячу распадов ^{137}Cs испускается в среднем 851 γ -квант с такой энергией, то есть $p = 0,851$. Для линий большинства радионуклидов величины p определены и сведены в таблицы.

Во-вторых, источник может быть расположен далеко от детектора или близко; он может быть точечным либо объемным. Естественно, в этих случаях разное количество частиц или квантов будет попадать в детектор. По сути, **геометрический коэффициент** η — это средний телесный угол, под которым виден из источника детектор.

В-третьих, количество зарегистрированных событий будет уменьшаться за счет поглощения и рассеяния квантов или частиц средой между источником и детектором или материалом самого источника, если он объемный. Эти факты отражают **коэффициенты ослабления и самоослабления** k_1 и k_2 .

В-четвертых, не все попавшие в детектор частицы или кванты регистрируются, долю зарегистрированных квантов от общего числа попавших в детектор характеризует **чувствительность детектора** ϵ . Но на практике нет необходимости определять все эти коэффициенты отдельно. Проще их объединить в один (разумеется, кроме табличного p). Произведение остальных коэффициентов назовем **эффективностью** и обозначим буквой ϕ , тогда формула (2.2) существенно упростится:

$$I = p\phi A. \quad (2.3)$$

Коэффициент ϕ включает и геометрию, и чувствительность детектора, и свойства источника, то есть характеризует систему «источник–детектор» в целом. В таком понимании **эффективность** — это доля зарегистрированных частиц или квантов определенного типа от общего количества соответствующих частиц или квантов, испущенных источником.

2.4.4. ИОНИЗАЦИОННЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

Примером ионизационного детектора может служить газонаполненный детектор — емкость, заполненная газом, внутри нее расположены электроды, к которым приложено высокое напряжение. Когда в детектор попадает частица или квант, происходит ионизация газа, образуются ионы, которые движутся к электродам, так возникает электрический импульс.

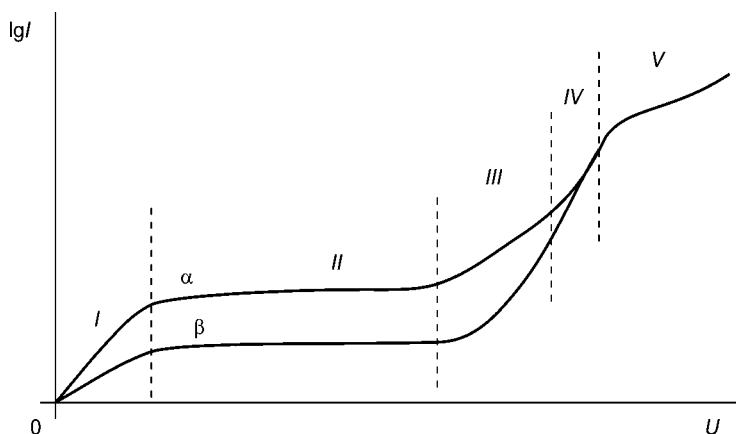


Рис. 2.12
Вольт-амперная характеристика
газонаполненного ионизационного детектора.
Показаны два случая, соответствующих частицам
с разной энергией:

I — область рекомбинации; *II* — область ионизационной камеры; *III* — область пропорциональности; *IV* — область ограниченной пропорциональности; *V* — гейгеровская область.

Режим работы газонаполненного детектора определяется напряжением, приложенным к электродам. Вольт-амперная характеристика приведена на рисунке 2.12.

При низком напряжении не все ионы достигают электродов, часть их рекомбинируется. С ростом потенциала рекомбинация уменьшается и ток растет (область *I*). Начиная с определенного потенциала все носители заряда, образовавшиеся под действием первичной частицы, достигают электродов (область *II*), происходит насыщение, а дальнейшее увеличение потенциала не приводит к росту тока. Этот режим работы называется **режимом ионизационной камеры**.

На образование пары носителей заряда в газе затрачивается около 30–40 эВ, сбор ионов длится около микросекунды, поэтому токи в ионизационной камере крайне невелики и даже для высокоэнергетических α -частиц составляют лишь десятки нА. Для более эффективной регистрации заряженных частиц используют эффект газового усиления. При дальнейшем росте потенциала между электродами, ионы и электроны приобретают достаточную энергию, чтобы ионизировать молекулы газа. В результате количество носителей заряда увеличивается в 10^3 – 10^4 раз. При этом сохраняется пропорциональность между энергией исходной частицы и амплитудой импульса. Приборы, работающие в этой области (*III*), называются **пропорциональными счетчиками**. При дальнейшем росте потенциала пропорциональность нарушается, и любая частица независимо от ее энергии дает одинаковый максимальный отклик детектора. Приборы, работающие в этой области вольт-амперной характеристики, называются счетчиками Гейгера-Мюллера, они предназначены для подсчета частиц и не позволяют выполнять спектрометрические измерения.

Похожим образом устроены и ионизационные детекторы γ -излучения, только вместо газа в них используется твердое тело, и ионизация происходит в полупроводнике. Полупроводник предпочитают газу, потому что вероятность взаимодействия γ -излучения с газом мала (в счетчике Гейгера-Мюллера происходит регистрация вторичных электронов, выбиваемых γ -излучением из стенок детектора), и, чтобы увеличить эффективность регистрации, нужно использовать в качестве γ -детектора материал с максимально возможными атомным номером и плотностью. Размер детектора также должен быть достаточно большим. Обычно используют кристалл сверхчистого германия с имплантированными и/или напыленными контактами,

объемом в несколько десятков кубических сантиметров, содержащий минимальное количество примесных атомов. С точки зрения электротехники это полупроводниковый диод. Если на него подать высокое напряжение, но не так, как диод проводит ток, а в обратном направлении, то он будет заперт. Объем детектора будет обеднен свободными носителями заряда, они разойдутся к электродам. Если извне в рабочий объем детектора попадает частица или квант, то в результате ионизации среды образуются носители заряда — вакансии и свободные электроны. Они движутся к электродам, и возникает сигнал, который можно зарегистрировать. Германиевый детектор необходимо охлаждать до температуры жидкого азота, чтобы уменьшить подвижность носителей заряда.

Тонкие ионизационные детекторы из кремния используют для регистрации α -частиц. Измерения α -спектров необходимо проводить в вакууме, поскольку α -частицы легко поглощаются воздухом.

2.4.5. СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

Второй распространенный тип детекторов — сцинтилляционные. Для регистрации α - и β -излучения часто используют твердые и жидкие органические сцинтилляторы. Например, детектором может быть раствор некоторых ароматических гетеро- и полициклических соединений (нафталина, антрацена, дифенилоксазола) в органическом растворителе. Преимущество жидких сцинтилляторов состоит в том, что измеряемый образец в виде раствора можно смешать со сцинтиллятором, то есть ввести непосредственно в детектор. Этот метод измерений называется **жидкостно-сцинтилляционной (ЖС) спектрометрией** и обычно применяется для регистрации β -излучателей, особенно низкоэнергетических, таких как ^3H , ^{14}C , ^{63}Ni , а также радионуклидов, распадающихся с захватом электрона и излучающих только мягкие рентгеновские кванты (^{55}Fe и др.). Органические сцинтилляторы нерационально использовать для регистрации γ -излучения, потому что они имеют



Рис. 2.13
Детали
сцинтилляцион-
ного детектора
 γ -излучения:

слева — кристалл NaI
(Tl) в корпусе, справа —
ФЭУ двух типов.

низкие плотность и атомный номер¹⁸. Этих недостатков лишены неорганические сцинтилляторы, например CsI, NaI или LaBr₃. Обычно в них вводят определенные добавки, чтобы создать дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне, то есть чтобы сдвинуть спектры поглощения и испускания света друг относительно друга, тем самым сделать кристалл прозрачным к собственному излучению. К одной из поверхностей кристалла оптически присоединен **фотоэлектронный умножитель (ФЭУ)** — электровакуумный прибор, который собирает с него и регистрирует свет (рис. 2.13).

Для превращения света в электрический импульс и усиления сигнала служит фотокатод ФЭУ и ряд вспомогательных электродов — динодов, к которым приложен возрастающий потенциал. Свет выбивает электрон из фотокатода, далее этот электрон ускоряется электрическим полем и выбивает уже несколько электронов из первого динода, затем каждый из них еще несколько из следующего динода и т. д., в итоге коэффициент усиления достигает 10^6 и более.

¹⁸ Примером успешного использования жидких сцинтилляторов для регистрации γ -излучения служит подробно рассмотренный ранее эксперимент Райнеса-Коуэна.

2.4.6. ТРЕКОВЫЕ ДЕТЕКТОРЫ И РАДИОГРАФИЯ

Существуют и другие виды детекторов, их обычно применяют для решения специальных задач. Например, принцип действия **трековых детекторов** основан на повреждении твердых веществ заряженными частицами. Твердотельные пластиковые трековые детекторы используют для регистрации α -частиц. Частица оставляет в пластике невидимый след, который становится заметным, если пластик протравить щелочью. Образовавшийся каплевидный трек хорошо виден в микроскоп (рис. 2.14).

Метод широко используют для исследования пространственного распределения α -излучателей, например в срезах биологической ткани или в «горячих» частицах, образовавшихся в какой-нибудь аварийной ситуации. Получение изображения препарата с помощью его радиоактивного излучения называют **авторадиографией**. Для получения изображений с помощью β -частиц используют рентгеновскую пленку. В последнее время чаще используют цифровую β -авторадиографию.

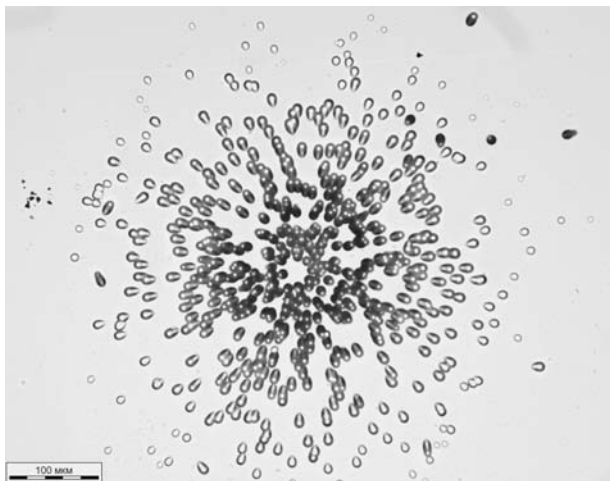


Рис. 2.14
Треки α -частиц, испускаемых микрочастицей, содержащей плутоний-239 (фото И. Э. Власовой)

2.5. ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИЯ

2.5.1. АППАРАТУРНЫЙ СПЕКТР γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

Гамма-кванты имеют, как известно, дискретный спектр, однако результатом их взаимодействия с детектором является аппаратный спектр, у которого есть сплошная часть и пики (рис. 2.15).

Так происходит именно в силу рассмотренных процессов взаимодействия γ -излучения с веществом. В данном случае «неизбежным злом» является комптоновское рассеяние, в результате которого энергия перераспределяется между вторичным γ -квантом и комптоновским электроном. Гамма-квант может вылететь за пределы детектора и унести с собой какую-то часть энергии. Электрон обычно не вылетает, поскольку пробег электронов в конденсированной фазе мал по сравнению с размером детектора. Очевидно, детектор регистрирует только ту часть энергии частицы или кванта, которая была передана чувствительному

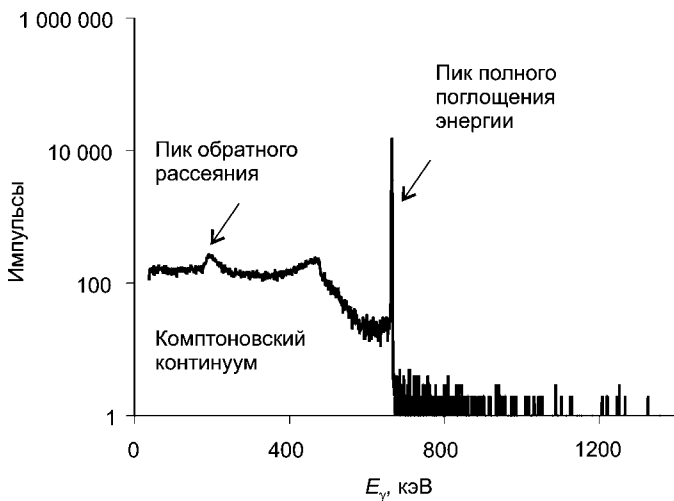


Рис. 2.15
Гамма-спектр ^{137}Cs

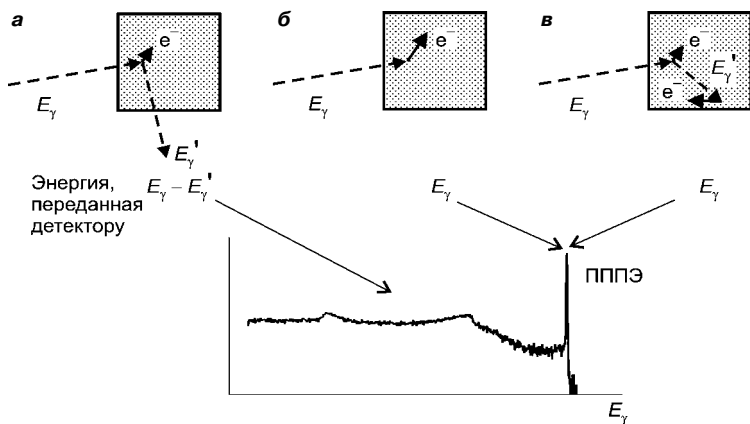


Рис. 2.16

Схематическое изображение процессов взаимодействия γ -кванта с детектором и их влияние на формирование аппаратного спектра:

a — комптоновское рассеяние; *б* — фотоэффект; *в* — комбинация комптоновского рассеяния с фотоэффектом. Процессы *б* и *в* приводят к формированию пика полного поглощения энергии (ПППЭ)

объему. Такие события, при которых часть энергии теряется и не регистрируется детектором, формируют непрерывную область спектра, ее называют **комптоновским континуумом**. Форма комптоновского континуума отражает энергетическое распределение электронов при комптоновском рассеянии.

Взаимодействие γ -кванта с веществом детектора по механизму фотоэффекта обычно приводит к потере всей его энергии в пределах детектора, поскольку и фотоэлектрон, и характеристическое рентгеновское излучение, как правило, не покидают детектор. Такие события формируют **пик полного поглощения энергии**, или **фотопик**. Именно он несет полезную информацию, поскольку сформирован теми импульсами, амплитуда которых пропорциональна энергии исходных γ -квантов. По положению пика на шкале анализатора можно судить об энергии γ -линии и по ней идентифицировать радионуклид, а по площади пика проводить количественное определение. Для этого нужно рассчитать чистую площадь пика, то есть вычесть вклад комптоновского континуума в области пика. На рисунке 2.16 показано,

как процессы взаимодействия γ -квантов с детектором формируют аппаратный спектр.

Другими словами, чтобы понять, как взаимодействие частицы или кванта с детектором отражается на форме спектра, нужно разобраться, какие частицы и кванты вошли в чувствительный объем детектора, какие вышли за его пределы и какова энергия, переданная детектору в результате.

Пример 2.1. Гамма-спектр ^{88}Y . Пики одиночного и двойного вылета.

Детектирование γ -квантов высоких (> 1022 кэВ) энергий имеет особенности. В этом случае могут формироваться электрон-позитронные пары, в результате последующей аннигиляции образуются два γ -кванта энергией 511 кэВ. Эти вторичные γ -кванты могут покинуть детектор. Если один из аннигиляционных γ -квантов покидает детектор, а остальная энергия, то есть $E_{\gamma}-511$, передается детектору, то возникает пик, отстоящий на 511 кэВ в область низких энергий от пика полного поглощения. Когда оба аннигиляционных γ -кванта вылетают за пределы детектора, то детектору передается энергия $E_{\gamma}-1022$ кэВ (рис. 2.17, 2.18) и образуется пик,

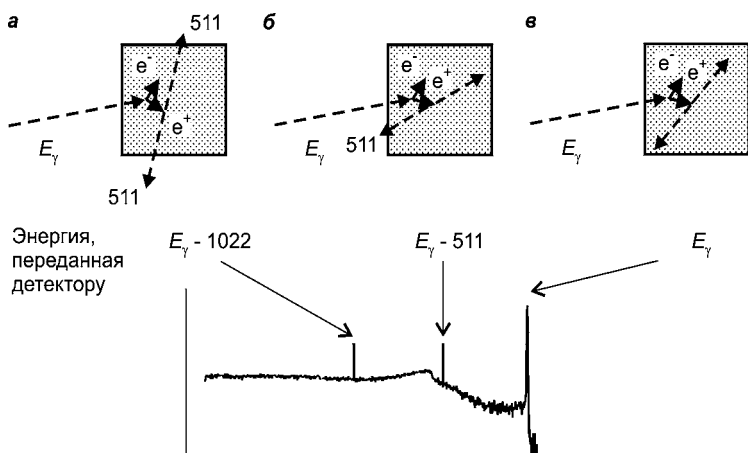


Рис. 2.17

Образование пиков одиночного и двойного вылета:

а — оба аннигиляционных кванта покидают детектор; *б* — один из двух квантов поглощается в детекторе; *в* — оба аннигиляционных кванта поглощаются в детекторе.

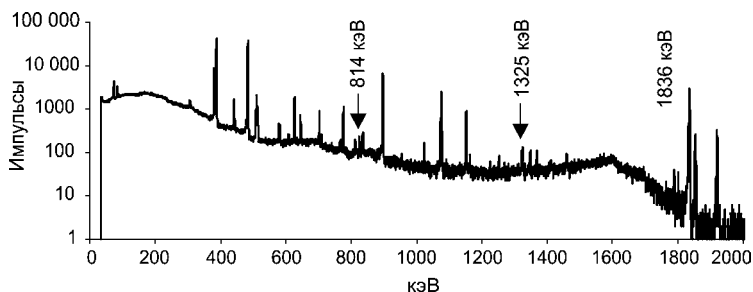


Рис. 2.18

γ -спектр препарата SrO, облученного на циклотроне дейтронами энергией 15 МэВ. Отмечен пик ^{88}Y (1836 кэВ) и связанные с ним пики одиночного и двойного вылета, отстоящие на 511 и 1022 кэВ от него соответственно.

отстоящий от пика полного поглощения на 1022 кэВ. Соотношение высот этих пиков будет зависеть от размеров детектора, то есть если детектор очень большой, то аннигиляционные γ -кванты за его пределы вылетать не будут.

Пример 2.2. Гамма-спектр ^{60}Co . Суммарные пики.

Еще один эффект, который может приводить к образованию дополнительных пиков в спектре — суммирование событий. Оно может быть обусловлено двумя причинами, причем первая является исключительно статистической. Если источник имеет высокую интенсивность, то вполне вероятен ход событий, при котором в детектор одновременно попадут два γ -кванта и получится суммарный пик.

Когда мы говорим о суммировании сигналов, под одновременностью подразумевается тот факт, что промежуток между сигналами меньше разрешающего времени прибора. Длительность импульса, возникающего при попадании частицы в детектор, определяется и свойствами детектора, и быстродействием электронной схемы обработки сигнала. Наиболее быстродействующими детекторами являются пла-

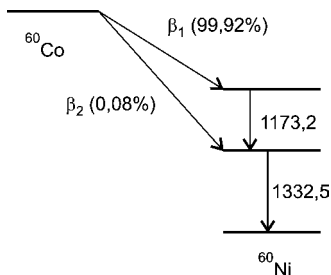


Рис. 2.19

Схема распада ^{60}Co . Два γ -кванта испускаются каскадом. Максимальные энергии β -частиц:
 $E_{\beta_1} = 317,8$ кэВ
 $E_{\beta_2} = 1491,1$ кэВ

стиковые сцинтилляторы, время высвечивания составляет наносекунды. Время обработки импульса в полупроводниковом детекторе может достигать десятков мкс. Бывает второй случай, более важный, когда это суммирование обусловлено самой схемой распада радионуклида. Часто вслед за одним γ -квантом ядро практически

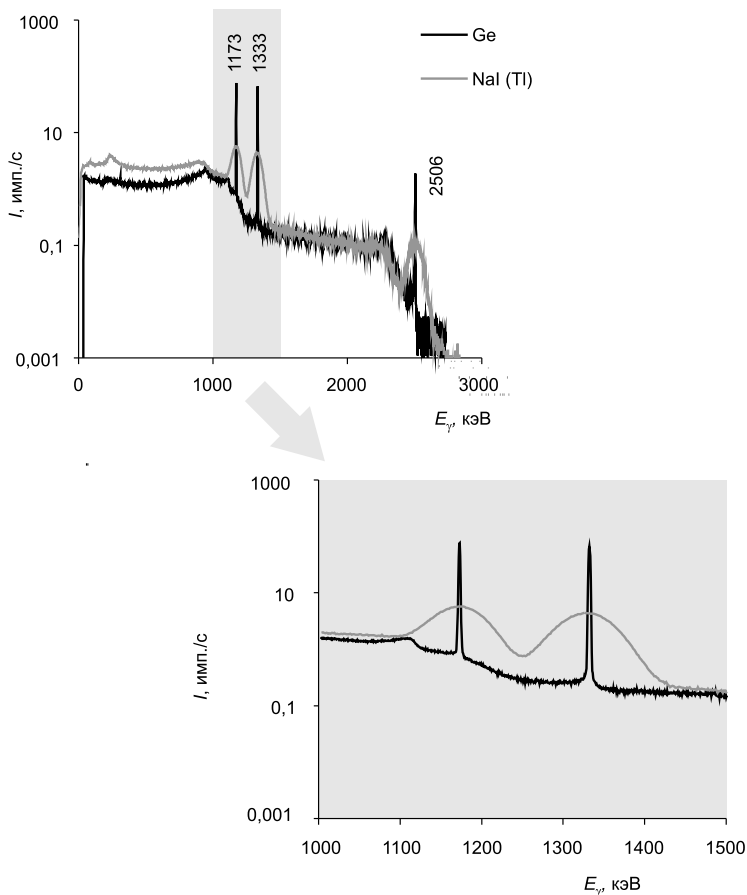


Рис. 2.20

γ -спектры ^{60}Co , полученные с помощью полупроводникового (HPGe) и сцинтиляционного (NaI) детекторов:

слева — весь спектр, справа — выделенный фрагмент в области пиков ^{60}Co . Видно существенное различие в энергетическом разрешении (примерно в 30 раз). Пик 2506 кэВ обусловлен каскадным суммированием.

сразу испускает другой γ -квант, поскольку промежуточное возбужденное состояние имеет малое время жизни. А значит, всегда есть вероятность их одновременного детектирования, то есть детектору будет передана суммарная энергия. Примером может служить ^{60}Co (схема распада показана на рисунке 2.19, γ -спектр — на рисунке 2.20). В приведенном примере $T_{1/2}$ промежуточного состояния составляет около 0,7 пс.

Часто наблюдается суммирование γ -квантов с характеристическими рентгеновскими квантами. Это свойственно, например, тем нуклидам, которые распадаются по типу электронного захвата. В результате распада образуется дочерний атом с вакансией на внутренней оболочке, затем испускается рентгеновский квант. И этот рентгеновский квант может регистрироваться одновременно с γ -квантами энергетических переходов дочернего ядра, соответственно энергия в детекторе будет суммироваться. Пик суммирования γ - и рентгеновского излучения виден в спектре ^{207}Bi справа от пика 569,7 кэВ (см. рис. 1.8). Такого суммирования легко избежать, если использовать тонкий поглотитель рентгеновских квантов, например медную фольгу. Поглотители (бериллий, плексиглас) также можно использовать для того, чтобы «отфильтровать» β -излучение от γ -квантов, β -частицы тоже могут попадать в детектор, но, поскольку их энергетический спектр непрерывен, они просто приподнимают сплошную часть γ -спектра.

2.5.2. ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕГИСТРАЦИИ γ -КВАНТОВ ОТ ЭНЕРГИИ

Вероятность взаимодействия γ -квантов с детектором сильно зависит от его размеров и от энергии γ -квантов. Эффективность регистрации γ -излучения с ростом энергии падает, потому что падает вероятность (сечение) фотоэффекта. В области низких энергий кривая эффективности тоже понижается, этот эффект вызван техническими причинами: излучение неизбежно

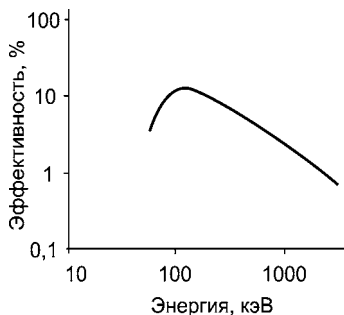


Рис. 2.21
Зависимость
эффективности регистрации
от энергии γ -квантов

поглощается имплантированными контактами и входным окном детектора, и для низких энергий этот эффект значительно сильнее. Типичная зависимость эффективности детектора от энергии γ -излучения приведена на рисунке 2.21.

2.5.3. ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТЕКТОРА

Для выбора детектора, подходящего для решения конкретной задачи, необходимы объективные критерии его оценки. Основных критериев два: эффективность — чем она больше, тем лучше, но с ростом эффективности растет цена, причем нелинейно. Второй критерий — **разрешение**. Количественной характеристикой разрешения служит ширина пика на половине высоты.

Разрешение в аппаратном спектре не связано с собственной шириной линии. Хотя γ -излучение моноэнергетическое, тем не менее энергия испускаемых квантов все же несколько различается в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга. Однако этот эффект на много порядков меньше разрешения детектора, то есть эффектов аппаратурных. С ростом энергии ширина пика увеличивается, и обычно разрешение приводят для какой-либо определенной γ -линии, например ^{55}Fe , ^{57}Co и ^{60}Co . Для сцинтилляционных детекторов разрешение выражают обычно в виде $\Delta E/E \times 100\%$ для линии ^{137}Cs .

Разрешение определяется работой, которая затрачивается на образование носителя заряда в материале детектора. Для полупроводниковых детекторов под носителями заряда подразумеваются вакансии и свободные электроны, для газовых пропорциональных счетчиков — пары ионов. В сцинтилляционных детекторах разрешение определяется количеством фотоэлектронов, испущенных из фотоатома. Чем больше возникает носителей заряда, тем уже пики и лучше разрешение детектора.

Предположим, на один МэВ энергии γ -кванта получается в среднем 338 000 носителей заряда. Эта величина примерно соответствует основному материалу полупроводниковых детекторов для γ -спектрометрии — германию (работа образования пары

электрон — вакансия составляет 2,96 эВ). Однако не всегда получается ровно 338 000. В одном случае образуются 338 234, а в другом — 337 687. То есть количество носителей заряда, которое образовалось при взаимодействии γ -кванта одной и той же энергии с детектором, — величина случайная. Соответственно амплитуда импульса на выходе тоже является таковой. То есть от γ -кванта одной и той же энергии на выходе получается разный импульс в силу статистического характера взаимодействия. За счет этого и получается уширение пика полного поглощения.

Как известно, в силу закона Пуассона, чем больше событий, тем меньше относительная флуктуация, потому что среднее квадратичное отклонение равно \sqrt{N} . Таким образом, чем меньше работа образования носителя заряда, тем больше получается носителей заряда при той же энергии кванта; и тем меньше статистический разброс амплитуд импульсов, следовательно, тем уже пик. В детекторе на основе сцинтиллятора NaI(Tl) γ -квант энергией 1 МэВ порождает около 40 000 фотонов, что дает несколько тысяч фотоэлектронов. Именно в силу этой причины полупроводниковые детекторы имеют существенно лучшее разрешение по сравнению со сцинтилляционными, потому что работа образования пары электрон-вакансия в металлическом германии очень небольшая — около 3 эВ (см. рис. 2.20).

2.5.4.

ПРИМЕНЕНИЕ

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ γ -ДЕТЕКТОРОВ

Основным преимуществом сцинтилляционных детекторов является более высокая эффективность, поскольку можно выращивать кристаллы сцинтилляторов очень большого размера. Эти детекторы просты в обращении, не требуют охлаждения, что позволяет использовать их в тех случаях, когда нужны оперативный контроль или постоянный мониторинг радиоактивности, а также в экспериментах, не требующих высокого энергетического разрешения. Они также обладают лучшим временным разрешением по сравнению с полупроводниковыми и газоразрядными детекторами (время высвечивания у некоторых сцинтилляторов составляет наносекунды).

2.5.5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ДИАПАЗОН РАБОТЫ ДЕТЕКТОРА И ВИДЫ ДЕТЕКТОРОВ

Еще одна важная характеристика детектора — энергетический диапазон регистрируемого γ -излучения. Он зависит от двух факторов:

1) размеров детектора: чем больше детектор, тем он эффективнее в области высоких энергий;

2) материала и толщины стенок корпуса: стенки корпуса и нечувствительный «мертвый» слой детектора поглощают низкоэнергетическое излучение, ограничивая нижний энергетический порог чувствительности. Корпус часто делают из алюминия, но этот материал с относительно высоким атомным номером. Бериллий имеет низкий атомный номер ($Z = 4$) и низкую плотность ($1,85 \text{ г/см}^3$), и при этом он достаточно прочен, поэтому его применяют для изготовления окон, прозрачных для низкоэнергетического фотонного излучения.

Форма детектора может быть разной в зависимости от потребностей пользователя: близким к цилиндрической форме, планарным, может иметь «колодец» (углубление, куда помещают измеряемый образец). Для регистрации квантов низких энергий лучше использовать относительно тонкий кристалл, менее чувствительный к излучению средних и высоких энергий.

2.5.6. ПРИМЕНЕНИЕ γ -СПЕКТРОМЕТРИИ

Гамма-спектрометрия широко используется для количественного и качественного определения радионуклидов. По положению пика полного поглощения (по энергии линии) проводят идентификацию радионуклида, а по площади этого пика подсчитывают количество актов распада, то есть измеряют радиоактивность. Метод широко используется для анализа продуктов питания, воды, атмосферы.

Для расчета активности γ -излучателей в неизвестном препарате нужно знать величину эффективности регистрации для интересующей нас энергии. Для ее расчета требуется выполнить измерения стандартного образца, содержащего

известную активность определяемого радионуклида. Стандартный образец должен соответствовать измеряемому препарату по химическому составу, форме, плотности; спектр его должен быть получен в идентичных условиях. Только тогда значения эффективности, рассчитанные по стандартному образцу, можно использовать для расчета активности измеряемого препарата. Альтернативой может быть математическое моделирование испускания и поглощения γ -квантов в системе «источник — детектор» методом Монте-Карло. Законы взаимодействия γ -излучения с веществом хорошо известны, что позволяет рассчитать эффективность с достаточной точностью. В качестве исходных параметров для расчета используют состав, плотность и геометрию источника, а также геометрические параметры детектора. При измерении относительно низких уровней радиоактивности, особенно для природных радионуклидов, необходимо провести холостой опыт, то есть учесть фоновый спектр γ -излучения. Чтобы снизить фон, детектор располагают внутри массивной свинцовой защиты. Реже применяют железо, вольфрам, медь и другие материалы. Подробнее о практических аспектах метода см. в [2].

Основное достоинство γ -спектрометрии состоит в том, что практически не требуется пробоподготовки, в отличие от α - и β -спектрометрии. Главный недостаток — относительно низкая эффективность регистрации этим методом, которая часто составляет единицы процентов, тогда как, например, эффективность жидкостно-сцинтилляционного счета β -частиц приближается к 100%.

Активационный анализ. Метод γ -спектрометрии применяется в ядерно-физических и радиохимических исследованиях. Гамма-спектрометрия является составной частью некоторых методов химического анализа. В течение нескольких десятилетий эффективно используют **нейтронно-активационный анализ (НАА)**. Образец облучают в атомном реакторе интенсивным потоком тепловых нейтронов. При этом многие стабильные ядра захватывают нейтрон и становятся радиоактивными. После регистрируют γ -спектр продуктов облученного препарата и по составу продуктов активации определяют, сколько и каких элементов было в исходном образце. Например, золото состоит из одного стабильного изотопа ^{197}Au ; при его облучении нейтронами образуется ^{198}Au ($T_{1/2} = 2,27$ сут.), который легко определить по

γ -линии 214,9 кэВ. Метод используют в тех случаях, когда максимальную информацию о составе нужно получить из пробы малого размера. Так анализировали лунный грунт, метеориты, пробы морской биоты и др.

Существует вариация метода НАА, основанная на регистрации γ -квантов, образующихся непосредственно при нейтронном захвате по реакции (n, γ). В этом случае γ -спектр регистрируют не после, а во время облучения нейтронами. Метод называется **Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA)**. Метод используют часто для определения легких элементов, начиная с водорода (см., например, [122]).

Помимо нейтронно-активационного, используют также гамма-активационный анализ. В этом случае образец облучают пучком высокоэнергетических фотонов (> 10 МэВ). Электромагнитное излучение столь высокой энергии получают торможением электронов в мишени из материала с большим Z (W, Pt, Ta). Для ускорения электронов обычно применяют линейный ускоритель или микротрон. В образце под действием высокоэнергетических фотонов происходят ядерные реакции, в основном (γ, n). По продуктам активации проводят определение состава исходного образца [4].

2.6.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ α - И β -ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ

Для регистрации α - и β -излучателей используют полупроводниковые, сцинтилляционные и газонаполненные детекторы. Одним из эффективных методов является жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия. Метод отличается высокой эффективностью, поскольку препарат смешивают со сцинтиллятором, то есть вводят непосредственно в детектор. В результате геометрический коэффициент равен единице, самопоглощение также отсутствует. Эффективность регистрации α -излучателей ЖС методом близка к 100%, для β -излучателей она несколько меньше, потому что β -спектр непрерывен, и в спектре любого β -излучателя есть доля частиц, имеющих весьма низкую энергию. Так, при регистрации ${}^3\text{H}$ ($E_{\beta\text{max}} = 19$ кэВ) ЖС-методом эффективность регистрации составляет 50–60% в зависимости от условий измерения, тогда как для ${}^{14}\text{C}$ ($E_{\beta\text{max}} = 156$ кэВ) уже около 95%. Основная проблема ЖС спектрометрии — **гашение**, то есть снижение квантового выхода люминесценции под влиянием веществ, входящих в состав измеряемой

пробы. Гашение приводит к сдвигу аппаратного спектра в низкоэнергетическую область и к снижению доли зарегистрированных импульсов. Для учета гашения используют встроенный в прибор источник γ -излучения. Он генерирует в препарате спектр комптоновских электронов, по форме которого определяется уровень гашения в конкретном образце (подробно метод ЖС спектрометрии и его практические применения рассмотрены в [37]).

Рис. 2.22 иллюстрирует влияние гашения на регистрацию β -излучения. Спектры с различным уровнем гашения получали, постепенно прибавляя гаситель (CCl_4) к препарату. Видно, что при увеличении гашения падает эффек-

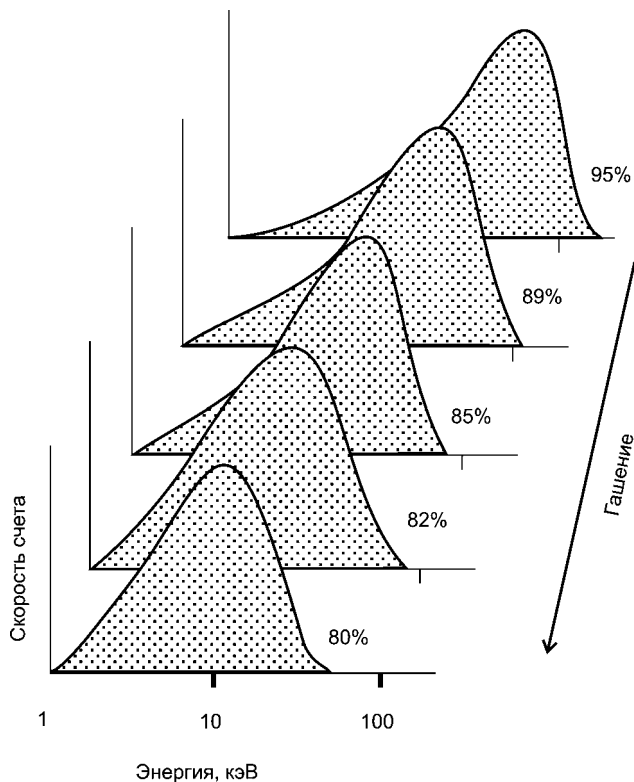


Рис. 2.22
Влияние гашения на регистрацию β -спектра ^{99}Tc

тивность регистрации (значения указаны) и спектр сдвигается в низкоэнергетическую область

При использовании других типов детекторов эффективность регистрации β -излучения может существенно уменьшаться в области низких энергий, это связано с самопоглощением и с поглощением входным окном детектора.

В отличие от γ -спектрометрии, определение β -излучателей требует определенной пробоподготовки. Спектры β -излучения сплошные, а в образце может находиться несколько β -излучателей, и в некоторой области спектры обязательно будут перекрываться, следовательно, спектр β -излучения образца малоинформативен. Чтобы выполнить анализ, β -излучатели надо разделить химически, используя методы осаждения, жидкостной экстракции и хроматографии, а затем убедиться, что это сделано правильно. Чтобы учесть возможные потери на различных стадиях анализа, обязательно используют так называемые метки химического выхода — изотопы определяемого элемента, которые легко отличить по спектру излучения. В исключительных случаях используют изотопы другого элемента, близкого по химическим свойствам: так, ^{133}Ba часто применяют как метку при определении радия. Перед анализом в пробу вводят известное количество метки и смотрят, какая доля ее перешла в измеряемый препарат. Например, при определении чистых β -излучателей ^{90}Sr и ^{99}Tc используют γ -излучающие метки ^{85}Sr и $^{95\text{m}}\text{Tc}$ соответственно. Только после этого можно готовить препараты для измерений, осадив вещество на фильтре или упарив на подложке. Для приготовления препарата для ЖС спектрометрии обычно выделяют радионуклид из пробы в виде раствора, не содержащего больших количеств кислот, солей и щелочей, и смешивают с жидким сцинтиллятором.

Хотя α -линии имеют дискретный спектр, измерить спектр образца без предварительной подготовки невозможно, потому что пробег α -частиц в конденсированной среде ничтожен. Значит, надо выделить α -излучатели из пробы и приготовить очень тонкий препарат, например электролизом или осадив микроколичество вещества на мембранном фильтре. Все эти процедуры могут стать источником потерь, поэтому

необходимо использовать метку химического выхода. Например, при определении $^{239, 240}\text{Pu}$ меткой служит ^{236}Pu .

Приготовление препаратов для ЖС спектрометрии существенно проще, однако разрешение метода невелико, а фон, напротив, существенно выше, чем при использовании полупроводниковых α -детекторов. Эффективность регистрации в случае полупроводниковых детекторов определяется геометрическими факторами и качеством приготовления образца (самоослаблением) и в среднем составляет около 20–30%. Эффективность не зависит от энергии α -частиц, поскольку толщина детектора заведомо больше их пробега. Измерения спектра проводят в вакуумной камере, чтобы избежать поглощения частиц воздухом.

При выборе метода измерения радиоактивности того или иного радионуклида нужно прежде всего ориентироваться на схему его распада. Часто радионуклид удобнее определять по дочерним продуктам, так ^{90}Sr чаще определяют по ^{90}Y , ^{210}Pb — по ^{210}Bi или ^{210}Po .

Выбирая метод анализа, необходимо также учитывать предполагаемый уровень активности, а также состав анализируемого объекта, в частности наличие других радионуклидов, которые могут мешать определению. Если есть возможность один и тот же радионуклид определять и по γ , и по другим видам излучения, то почти всегда предпочитают γ -спектрометрию как неdestructивный и наиболее надежный метод.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии α - и β -частиц с веществом происходит в основном возбуждение и ионизация молекул и атомов. Выбитые электроны дальше ионизируют среду.

2. Альфа-частица по причине большой массы сохраняет прямолинейную траекторию. Ближе к концу пути она передает среде больше энергии в пересчете на единицу длины пути.

3. Электрон передает значительную часть энергии атому среды в результате одного взаимодействия. Траектория электронов в среде является сложной.

4. При отклонении электронов полем ядра испускается тормозное электромагнитное излучение. Чем больше энергия электронов и чем выше атомный номер поглотителя, тем большая часть энергии расходуется на тормозное излучение.

5. Электроны, движущиеся в прозрачной среде со скоростью выше скорости света в этой среде, испускают световое (черенковское) излучение.

6. Гамма-кванты передают энергию среде по механизму фотоэффекта, комптоновского рассеяния и образования электрон-позитронных пар (только при энергии выше 1022 кэВ). В области низких энергий и высоких атомных номеров преобладает фотоэффект, в области высоких энергий и высоких атомных номеров — образование пар. В области средних энергий преобладает комптоновское рассеяние.

7. Ослабление γ -излучения происходит по экспоненциальному закону. Для низких энергий особое значение имеет атомный номер поглотителя.

8. Детектирование излучений основано на ионизации и возбуждении вещества детектора. Детекторы делятся на ионизационные (газонаполненные и полупроводниковые) и сцинтилляционные.

9. Спектрометрия ядерных излучений основана на анализе амплитуд отдельных импульсов, возникающих в детекторе. Амплитуда импульса на выходе пропорциональна той доле энергии, которую частица или квант оставили внутри чувствительного объема детектора.

10. Для измерения активности низкоэнергетических β -излучателей (^3H , ^{14}C и ^{63}Ni) или радионуклидов, излучающих только мягкие рентгеновские кванты (^{55}Fe), предпочтительно использовать ЖС-спектрометрию.

11. Аппаратурный спектр γ -излучения содержит непрерывную часть, обусловленную комптоновским рассеянием, и пики полного поглощения энергии, соответствующие каждой γ -линии. Эти пики несут информацию о качественном и количественном радионуклидном составе образца.

12. В спектре высокоэнергетических γ -излучателей могут наблюдаться линии, соответствующие одиночному и двойному вылету аннигиляционных квантов.

13. Суммарные пики образуются при испускании двух и более γ -квантов в каскаде или при последовательном испускании γ - и рентгеновского квантов. При очень высокой интенсивности источника может происходить случайное суммирование событий.

14. Обычно регистрируются не все испущенные кванты или частицы, что связано с геометрией измерений и поглощением излучения в самом препарате и в среде между препаратом и детектором, а также со свойствами детектора. Эффективность регистрации γ -квантов уменьшается в области низких и высоких энергий. Эффективность рассчитывают по стандартному образцу или путем математического моделирования. Эффективность регистрации α -излучения не зависит от его энергии, для β -излучения она увеличивается с ростом энергии.

15. Разрешение детектора определяется работой, затрачиваемой на образование носителя заряда. Разрешение полупроводниковых детекторов существенно выше, чем сцинтилляционных. Мерой разрешения служит ширина пика на половине высоты.

16. Гамма-спектрометрический анализ обычно не требует пробоподготовки. Для определения β - и α -излучателей необходимо их химическое выделение из пробы и использование меток для контроля полноты выделения.

17. Облучение образца нейтронами с последующим γ -спектрометрическим определением продуктов ядерных реакций позволяет провести высокочувствительный многоэлементный анализ (нейтронно-активационный анализ).



ГЛАВА ТРЕТЬЯ

РАДИАЦИОННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Доза. Измерения дозы. Единицы дозы. Эквивалентная доза. Эффективная доза. Природа воздействия излучения на организм. Взаимосвязь эффект — доза. Принципы, лежащие в основе радиационной защиты. Пределы доз. Составляющие дозы. Радон в помещениях. Внутреннее облучение. ^{210}Po и курение табака. Регионы с аномальной природной радиоактивностью. Космические лучи и высотные полеты. Медицинское рентгеновское обследование.

Первой жертвой радиации стал Кларенс Далли, и произошло это задолго до Хиросимы, в 1904 г. Он ассистировал Томасу Эдисону, который разрабатывал первую коммерчески доступную рентгеновскую установку. Далли участвовал в экспериментах и многочисленных демонстрациях. В 1900 г. у него проявились первые признаки болезни рук, ампутация не помогла, и в неполные 40 лет он умер от карциномы. Эдисон прекратил экспериментировать с рентгеновскими лучами.

В 1920-е гг. начались проблемы со здоровьем у женщин, работавших на часовой фабрике. Они наносили надписи на циферблаты светящейся краской. Иногда имели привычку брать кончик кисточки в рот, чтобы надписи получались тоньше. Краска содержала мезоторий — радионуклид ^{228}Ra . Выявить проблему удалось не сразу, потому что радиационно-индуцированные раковые заболевания имеют очень большой латентный период.

Выводов не делали, напротив, в радиоактивных веществах видели чудодейственное средство от многих болезней.

Особенно преуспел в этом некий Уильям Бейли, сам себе присвоивший степень доктора медицины. Он продал около 400 000 бутылок раствора соли радия в воде, в каждой из которых содержалось около 37 кБк. Из них 1400 достались Эбену Бирсу — богачу и спортсмену. Его смерть в 1932 г. вызвала широкий общественный резонанс, и препарат был запрещен, что, впрочем, никак не повлияло на благосостояние его создателя.

Взаимосвязь облучения и раковых заболеваний на примере группы врачей-радиологов была доказана только в 1944 г. [76].

3.1. ПОНЯТИЕ ДОЗЫ

Мерой воздействия излучения на организм является поглощенная доза (D), то есть энергия, переданная единичной массе.

Мерой воздействия излучения на тот или иной объект является доза. **Поглощенной дозой** называется количество энергии ионизирующего излучения, переданное единице массы поглотителя:

$$D = \frac{dE}{dm}. \quad (3.1)$$

Единица поглощенной дозы — **грей** (1 Гр = 1 Дж/1 кг).

Для измерения **мощности дозы** (dD/dt , Гр/с) обычно используют **дозиметры** на основе газоразрядных счетчиков. Ионизационный ток пропорционален мощности дозы в рабочем объеме детектора.

Для индивидуальной дозиметрии, когда необходимо зарегистрировать дозу, накопленную за длительный период (за рабочую смену, месяц и т. п.), используют ионизационные дозиметры конденсаторного типа, дозиметры на основе чувствительной к излучению фотоэмульсии и термолюминесцентные дозиметры (ТЛД). Принцип действия ТЛД основан на том, что некоторые вещества способны светиться при нагревании, если их предварительно активировать ионизирующим излучением. В качестве материала для ТЛД используют, например, CaF_2 , активированный РЗЭ, и LiF , активированный Mn. Свободные электроны и дырки, обра-

зующиеся при облучении вещества, захватываются в местах дефектов и удерживаются там длительное время. При нагревании они высвобождаются и испускается свет, причем количество испущенных фотонов пропорционально накопленной дозе облучения. Преимущество ТЛД — широкий диапазон измеряемых доз, недостаток — необходимость дорогостоящего оборудования для считывания накопленной дозы.

В теле человека доза более 1 Гр может вызвать острую лучевую болезнь. Однако одной лишь величины поглощенной дозы недостаточно, чтобы предвидеть последствия облучения. Одна и та же доза, полученная однократно, приводит к более тяжелым воздействиям, чем доза, полученная в несколько приемов. Кроме того, разные виды излучения по-разному влияют на организм; органы и ткани также имеют различную чувствительность.

Таблица 3.1

**Взвешивающие коэффициенты
для различных видов излучения¹⁹**

Тип излучения	Взвешивающий коэффициент w_R
Фотоны любых энергий	1
Электроны и мюоны любых энергий	1
Нейтроны с энергией менее 10 кэВ	5
от 10 кэВ до 100 кэВ	10
от 100 кэВ до 2 МэВ	20
от 2 МэВ до 20 МэВ	10
более 20 МэВ	5
Протоны с энергией менее 20 МэВ	5
Альфа-частицы, осколки деления, тяжелые ядра	20

¹⁹ Источник этой и следующей таблиц — СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)» — основополагающий документ, регламентирующий пределы доз, допустимых уровней воздействия ионизирующего излучения и другие требования по ограничению облучения человека. Значения энергий относятся к излучению, попадающему на тело.

Таблица 3.2

Взвешивающие коэффициенты для различных органов и тканей

Органы или ткани	Взвешивающий коэффициент w_T	Органы или ткани	Взвешивающий коэффициент w_T
Гонады	0,20	Печень	0,05
Костный мозг (красный)	0,12	Пищевод	0,05
Толстый кишечник	0,12	Щитовидная железа	0,05
Легкие	0,12	Кожа	0,01
Желудок	0,12	Клетки костных поверхностей	0,01
Мочевой пузырь	0,05	Остальное	0,05
Грудная железа	0,05		

Для учета различий, связанных с типом излучения, используют так называемую эквивалентную дозу. Чтобы рассчитать ее в органе или ткани T , нужно умножить поглощенную дозу на соответствующий взвешивающий коэффициент:

$$H_T = w_R D_T. \quad (3.2)$$

Взвешивающий коэффициент учитывает относительную биологическую эффективность излучения определенного типа (см. табл. 3.1).

Обычно излучение состоит из нескольких компонент, тогда формула (3.2) будет иметь вид

$$H_T = \sum_R w_R D_{R,T}. \quad (3.2a)$$

Здесь w_R обозначает соответствующий коэффициент, $D_{R,T}$ — поглощенную дозу в органе или ткани для данного типа излучения. Единицей эквивалентной дозы является **зиверт** ($1 \text{ Зв} = 1 \text{ Дж}/1 \text{ кг}$).

Чтобы учесть различия в радиочувствительности органов и тканей, рассчитывают **эффективную дозу** облучения как сумму эквивалентных доз по органам и тканям с учетом взвешивающих коэффициентов:

$$E = \sum_T w_T H_T. \quad (3.3)$$

Взвешивающие коэффициенты для различных органов и тканей приведены в табл. 3.2; сумма взвешивающих коэффициентов равна единице.

3.2. ВОЗДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ

3.2.1. ПРИРОДА ВОЗДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОРГАНИЗМ

Ионизирующие излучения способны вызывать изменения в клетках и их гибель. Сама по себе энергия, переданная излучением организму, ничтожна. Однако количества, способного нагреть организм лишь на тысячные доли градуса, достаточно для смертельного поражения. Это несоответствие между переданным организму количеством энергии и масштабом последствий называют **радиобиологическим парадоксом**.

В случае больших доз облучения эффект однозначно связан с полученной дозой, и тяжесть его проявления пропорциональна величине дозы. При разовом облучении дозой 0,25 Зв начинают наблюдаться изменения в составе крови. При дозе 1 Зв возможно развитие острой лучевой болезни, воздействие больших доз может привести к гибели организма, летальность при дозе 5 Зв составляет 50%. Малые дозы радиации не приводят к выраженным клиническим эффектам, но тем не менее представляют опасность, повышая вероятность онкологических заболеваний. **Принципиальное отличие малых доз состоит в том, что их биологический эффект носит стохастический (вероятностный) характер и тяжесть эффекта не зависит от величины дозы.**

Излучение может непосредственно приводить к разрушению молекулы ДНК, возможно и косвенное воздействие, когда образуются свободные радикалы и другие токсичные

продукты радиолиза воды. Поражения одной спирали ДНК обычно репарируются, в отличие от двойных разрывов. В результате повреждения ДНК происходит частичная потеря или искажение генетической информации; эти изменения могут приводить к гибели клеток или передаваться последующим поколениям и приводить в итоге к раковым заболеваниям. Излучения с разной ЛПЭ оказывают различный эффект при одной и той же поглощенной дозе именно потому, что вероятность двойных разрывов ДНК при прохождении излучения с высокой ЛПЭ существенно выше.

Механизм воздействия радиации на клеточном уровне во многом остается невыясненным. Долгое время было принято считать, что биологический эффект излучения определяется главным образом поражением молекулы ДНК. Однако более поздние исследования (выполненные с начала 1990-х гг.) показали, что механизм воздействия радиации на клетки, по-видимому, существенно сложнее. Выяснилось, что радиационные повреждения зачастую не связаны исключительно с повреждением ДНК. Более того, оказалось, что для гибели клетки ионизирующее излучение вовсе не обязательно должно пройти через нее. Исследования, проведенные с помощью микропулчков α -частиц, когда строго дозировали количество частиц, прошедших через конкретную клетку, показали, что повреждения наблюдаются не только в тех клетках, что непосредственно подверглись облучению, но и в окружающих клетках, число поврежденных клеток иногда многократно, на 1–2 порядка, превосходило число облученных. Предполагают, что существует некий обмен сигналами между клетками, вызывающий аналогичную реакцию окружающих клеток. Это явление было названо **эффектом свидетеля** (bystander effect). Эффект свидетеля не зависит от дозы в широком диапазоне, поэтому имеет наибольшее значение в области малых доз [58, 59].

Онкологические заболевания, спровоцированные облучением, могут проявиться через многие годы и ничем не отличаются от случаев, не связанных с воздействием радиации. Самым ранним из отдаленных последствий облучения является лейкемия. У переживших атомные бомбардировки она стала проявляться через 2 года после облучения, достигнув максимального распространения через 6–8 лет, большинство других радиационно-индуцированных раковых заболеваний проявлялись через 10–20 лет после облучения.

3.2.2. ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭФФЕКТ–ДОЗА

Нынешние знания о воздействии излучения на человеческий организм в основном базируются на многолетнем обследовании жителей Хиросимы и Нагасаки (примерно 86,5 тыс. чел.), переживших атомные бомбардировки, и отчасти на исследованиях других групп пострадавших, в том числе ликвидаторов аварии на ЧАЭС. Однако не вполне ясно, насколько можно сопоставлять результаты, полученные при однократном облучении и при накоплении той же дозы за долгий срок, и тем более неясно, насколько корректно эти результаты могут быть экстраполированы в область малых доз. Средняя доза облучения у выживших жителей Хиросимы и Нагасаки составляет 0,3 Зв, что соответствует прохождению 300 треков электронов²⁰ сквозь каждую клетку организма, тогда как при воздействии малых доз часто речь идет о величинах около 0,001 Зв (1 трек), причем эта доза получена не одномоментно, а распределена на год. На рисунке 3.1 показаны оценки частоты смертей от радиационно-индуцированной лейкемии в зависимости от дозы облучения (Хиросима и Нагасаки).

Имеющиеся статистические данные не позволяют сделать однозначные выводы о характере воздействия малых доз ($< 0,1$ Зв) на организм, отсутствие таких данных объясняется недостаточной статистикой и малой вероятностью эффекта малых доз; для получения статистически значимых результатов пришлось бы обследовать многомиллионные когорты на протяжении всей жизни.

Согласно одной из концепций риск злокачественных заболеваний растет пропорционально дозе, начиная с некоторого порогового значения; согласно другой — такого порога не существует. При выработке норм радиационной безопасности принята концепция линейной беспороговой зависимости риска раковых заболеваний от дозы в области малых доз облучения. Другими словами, на официальном уровне принято считать, что безопасных доз облучения не

²⁰ Как уже говорилось, при воздействии γ -излучения ионизация среды обусловлена именно вторичными электронами.

существует, и любая доза повышает риск возникновения рака. Однако есть факты, подтверждающие так называемый гормезис — стимулирующий эффект малых доз. Перечисленные концепции иллюстрирует рис. 3.2.

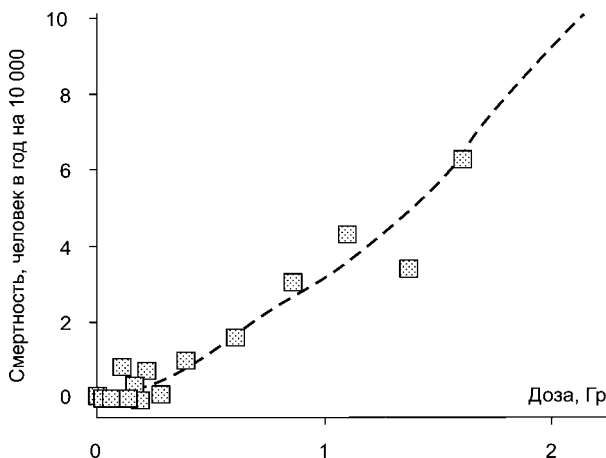


Рис. 3.1

Смертность от радиационно-индуцированной лейкемии в зависимости от дозы облучения костного мозга (жители Хиросимы и Нагасаки, пережившие атомные бомбардировки). Источник: Radiation Effects Research Foundation http://www.rerf.or.jp/radefx/late_e/leukemia.html

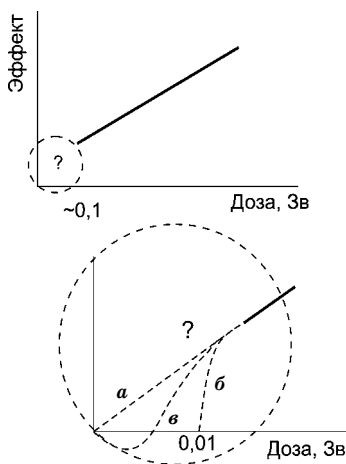


Рис. 3.2
Основные модели зависимости доза-эффект:

a — линейная беспороговая модель; *b* — пороговый эффект; *в* — гормезис. Имеющиеся эпидемиологические данные позволяют делать лишь предположения о характере воздействия доз < 0,1 Зв. Данные в интервале ~0,1–4 Зв получены по когорте жителей Хиросимы и Нагасаки.

3.2.3. ПРИНЦИПЫ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ

Рекомендации по защите от ионизирующих излучений разработаны Международным комитетом по радиологической защите (МКРЗ)²¹. Основные принципы, лежащие в основе радиационной защиты:

- принцип обоснования, согласно которому использование излучений допустимо, если оно приносит больше экономической выгоды, чем издержек;
- принцип оптимизации защиты, то есть снижение доз облучения «до разумно достижимых уровней с учетом экономических и социальных аспектов». Этот принцип часто называют ALARA (от *англ.* As Low As Reasonably Achievable). Однако именно этот принцип подвергается наибольшей критике, см. об этом в разделе 4.5;
- принцип использования пределов дозы.

МКРЗ рекомендованы **пределы доз**, они различаются для населения и для персонала, занятого в работах, связанных с воздействием излучений. Это вызвано тем, что персонал находится под постоянным медицинским контролем и получает определенные компенсации за работу во вредных условиях. В 1956 г. МКРЗ был установлен предел годовой дозы для персонала, равный 50 мЗв, он был пересмотрен только в 1990 г. в связи с появлением новых результатов эпидемиологических исследований стохастических эффектов облучения. С этого времени установлена норма для персонала — 20 мЗв, а для населения — 1 мЗв (допускается усреднение дозы за 5 лет).

Пределы доз, установленные МКРЗ, закреплены законодательно действующими в России СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)». Эти пределы доз не распространяются на космическое излучение на поверхности Земли и облучение человека, создаваемое природными источниками, на которые практически невозможно

²¹Англоязычная аббревиатура ICRP (International Commission on Radiological Protection). Действующая версия рекомендаций [34] заменила прежние рекомендации 1990 г. (публикация № 60).

влиять. Однако для снижения облучения населения от природных источников установлены предельные содержания радона в воздухе помещений, предельная удельная активность строительных материалов, а также уровни вмешательства по содержанию радионуклидов в питьевой воде (см. далее).

Указанные нормы радиационной безопасности не распространяются на пациентов, лечение которых связано с воздействием радиации, поскольку ограничение доз может нарушить ход лечения, тем самым принеся больше вреда, чем пользы. Эти ограничения также не действуют при ликвидации последствий радиационных аварий.

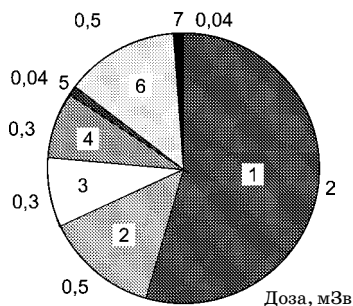
При выработке рекомендаций комиссия использовала имеющиеся результаты эпидемиологических исследований, фундаментальные результаты радиобиологических исследований на животных и на клеточных культурах. Было сделано предположение, что при экстраполяции кривой зависимости доза–эффект в область малых доз нужно уменьшить величину риска примерно в 2 раза. После введения этого поправочного коэффициента оценка риска раковых заболеваний составляет примерно 5% на 1 Зв.

3.3. ВКЛАД РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ В ДОЗУ ОБЛУЧЕНИЯ

Вклад различных факторов в общую дозу облучения различается в зависимости от региона проживания, социальной группы, индивидуальных особенностей образа жизни. На рисунке 3.3 в качестве примера приведены усредненные данные по населению Финляндии за 2000 г.

Рис. 3.3
Составляющие индивидуальной дозы (мЗв), полученной среднестатистическим жителем Финляндии в 2000 г.:

1 — радон в помещениях, 2 — внешнее облучение (естественное), 3 — космическое излучение, 4 — внутреннее облучение (естественное), 5 — использование радионуклидов, 6 — рентгеновская диагностика, 7 — последствия Чернобыльской аварии [127].



Очевидно, здесь речь идет о тех людях, которые по роду своей деятельности не связаны с ионизирующими излучениями, а также не являются пострадавшими в результате какой-либо аварии. В среднем по планете доза, полученная человеком за 1 год, составляет около 2,4 мЗв. В зависимости от уровня естественной радиоактивности в регионе эта доза может меняться, но обычно находится в пределах 1–10 мЗв.

3.3.1. РАДОН В ПОМЕЩЕНИЯХ

Большую часть дозы человек получает из естественных источников (рис. 3.3), больше половины — за счет радона внутри помещений. Строительные материалы содержат то или иное количество урана и радия, поэтому радон постоянно диффундирует в атмосферу, затем из него образуется ряд короткоживущих продуктов распада, в большинстве своем это высокоэнергетические α -, β - и γ -излучатели. Они находятся в виде аэрозольных частиц, с воздухом поступают в легкие, что приводит к облучению организма. В северных странах, например в Финляндии, этот фактор более важен, поскольку жилища проветриваются реже из-за необходимости хранить тепло. Имеет значение также выбор строительных и отделочных материалов. Повышенные уровни радона наблюдаются в домах, сделанных из камня, особенно гранита, а также в домах, построенных на скалах. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) считает радон второй по важности причиной рака легких (первая — курение). Однако большинство работ, однозначно подтверждающих взаимосвязь рака легких и содержания радона в воздухе, выполнено на шахтерах, подолгу работающих под землей, где уровни радона существенно выше, чем в жилых помещениях.

НРБ устанавливают предельное содержание радона в атмосфере помещений. Суммарная активность дочерних продуктов распада радона и торона не должна превышать 200 Бк/м³ в эксплуатирующихся зданиях и 100 Бк/м³ — в проектируемых, а мощность дозы γ -излучения не должна превышать мощность дозы на открытой местности более чем на 0,2 мкЗв/ч.

3.3.2. ВНУТРЕННЕЕ ОБЛУЧЕНИЕ

Внутреннее облучение организма обусловлено теми радионуклидами, которые содержатся в продуктах питания. Во-первых, это калий — необходимый для жизни элемент, ^{14}C , ^3H и другие радионуклиды. Это нормальная, естественная ситуация. Существенный вклад во внутреннее облучение могут вносить радионуклиды, содержащиеся в питьевой воде. Оценка пригодности питьевой воды проводят по суммарной α - и β -активности, и установлены контрольные уровни — 0,2 и 1 Бк/л соответственно. Если эти уровни превышены, проводится дальнейший анализ воды на отдельные радионуклиды. Содержание их не должно превышать уровни вмешательства, приведенные в приложении к НРБ.

3.3.3. ^{210}Po И КУРЕНИЕ ТАБАКА

Дополнительный вклад во внутреннее облучение курильщиков вносит один из продуктов распада радона — долгоживущий ($T_{1/2} = 140$ сут.) α -излучатель ^{210}Po , содержащийся в почве и атмосферных осадках. Полоний как аналог селена и теллура способен накапливаться многими растениями, в частности табаком. Это элемент относительно летучий, поэтому при курении он возгоняется и оседает в легких, затем поступает в кровоток, что приводит к внутреннему облучению организма и является одной из причин возникновения рака легких. Содержание ^{210}Po в одной сигарете составляет примерно 10–20 мБк, из которых около 75% поступает в организм курильщика [97]. Показано, что содержание ^{210}Po в крови курильщиков в среднем на 40% выше, чем у некурящих [49].

3.3.4. РЕГИОНЫ С АНОМАЛЬНОЙ ПРИРОДНОЙ РАДИОАКТИВНОСТЬЮ

В некоторых регионах естественный радиационный фон существенно выше средних значений. Обычно это связано с повышенным содержанием тория и урана в почвах и горных породах. В частности, такие аномалии наблюдаются в

ряде районов Индии, Китая, Бразилии. В Рамсаре (Иран) повышенный фон обусловлен горячими источниками, вода в которых содержит много радия. В Китае (Ян-Джян) средняя годовая доза жителей проблемного региона составляет около 6,4 мЗв, в Индии (Керала) — 6,9 мЗв, что примерно в 3 раза выше средних по планете значений. Наиболее плотно заселены зоны с повышенным фоном в Индии и в Китае. Там проживает 360 и 125 тыс. человек соответственно. Жители этих регионов подвергались многократным обследованиям, однако нет единого мнения о том, оказывает ли влияние радиационный фактор на состояние их здоровья. Такая неопределенность зачастую связана с методологией выполненных исследований. Недостаточна величина выборки или длительность наблюдений, трудно учесть индивидуальные дозы, кроме того, не удастся вычлнить радиационный фактор среди прочих, влияющих на здоровье [85].

3.3.5. КОСМИЧЕСКИЕ ЛУЧИ И ВЫСОТНЫЕ ПОЛЕТЫ

Космическое излучение на высотах полета современных лайнеров примерно в 100 раз интенсивнее, чем на уровне моря, интенсивность его зависит от многих факторов. Экипажи самолетов, проводящие в год около 1000 часов в воздухе, получают дополнительную дозу 2–5 мЗв, экипаж Международной космической станции — 170 мЗв. МКРЗ рекомендует (1997) контролировать дозы, получаемые летными экипажами и рассматривать их как профессиональное облучение.

3.3.6. МЕДИЦИНСКОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ОБСЛЕДОВАНИЕ

При профилактических исследованиях годовая доза не должна превышать 1 мЗв, при диагностических процедурах доза не нормируется, но по достижении дозы 500 мЗв рекомендуется проводить дальнейшие исследования только по жизненным показаниям. Наибольшие дозы пациенты получают при компьютерной томографии, до десятков мЗв, в зависимости от типа исследования.

На рисунке 3.4 приведено сопоставление доз, которые получает человек в тех или иных ситуациях. Доза при разовом облучении, превышающая 1000 мЗв, может вызвать лучевую болезнь

Таким образом, в нормальной жизни человека естественные источники облучения существенно преобладают над искусственными. Иная ситуация в тех регионах, которые подверглись радиоактивному загрязнению в результате аварийных ситуаций или плановых сбросов предприятий ЯТЦ.

Чтобы понять, какой вред здоровью могут нанести искусственные радионуклиды, нужно выяснить, как они ведут себя в окружающей среде, как перераспределяются в результате тех или иных процессов, — об этом будет рассказано в следующей главе.



Рис. 3.4
Примерные величины доз, получаемых в тех или иных ситуациях

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Поглощенной дозой называется количество энергии ионизирующего излучения, переданное единице массы поглотителя, единица — грей ($1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж}/1 \text{ кг}$).

2. Для учета различной биологической эффективности различных излучений используют эквивалентную дозу. Единица эквивалентной дозы — зиверт. Для рентгеновского и γ -излучения по определению $1 \text{ Зв} = 1 \text{ Гр}$.

3. В случае больших доз облучения эффект однозначно связан с полученной дозой, и тяжесть его проявления пропорциональна величине дозы. Доза, превышающая 1 Зв , может вызвать лучевую болезнь, доза в 5 Зв смертельна для человека с вероятностью 50% . Облучение в несколько приемов переносится легче, чем та же доза, полученная одновременно.

4. Принципиальное отличие малых доз состоит в том, что их биологический эффект носит стохастический (вероятностный) характер и тяжесть эффекта не зависит от величины дозы. Наиболее опасное из возможных последствий малых доз облучения — онкологические заболевания, которые проявляются через много лет после облучения.

5. Нынешние знания о воздействии радиации на человека и оценки радиационных рисков в основном базируются на исследованиях жителей Хиросимы и Нагасаки, переживших атомные бомбардировки.

6. Эффект доз облучения в области $< 0,1 \text{ Зв}$ до конца не ясен, оценки рисков раковых заболеваний в этой области являются предположительными. Согласно официально принятой концепции риск рака растет прямо пропорционально дозе облучения, и не существует безопасных доз облучения (линейная беспороговая модель). Предполагается, что в области малых доз риск составляет примерно 5% на 1 Зв .

7. На клеточном уровне действие излучения обусловлено непосредственным повреждением молекул, а также токсическим действием продуктов радиоллиза воды (свободных радикалов и перекисных соединений). Предполагается, что наиболее опасны повреждения молекулы ДНК, в особенности двухнитевые разрывы.

8. Действующими нормами радиационной безопасности установлен годовой предел дозы для персонала, работающего с ионизирующими излучениями — 20 мЗв, а для населения — 1 мЗв.

9. В настоящее время доза облучения, которую получает человек в нормальной жизни, в основном обусловлена естественными причинами, среди которых более половины приходится на воздействие радона внутри помещений. Средний радиационный фон на Земле — 2,4 мЗв.

10. В ряде мест на нашей планете естественный фон повышен в несколько раз по сравнению со средним значением. Жители этих мест страдают онкологическими заболеваниями не чаще, чем все остальные.

11. Полеты на самолете и профилактические рентгеновские обследования не вносят существенного вклада в общую дозу облучения человека.



ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

**РАДИОАКТИВНОСТЬ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Классификация радионуклидов по их происхождению. Первичные радионуклиды. Естественные ряды. Причины нарушения равновесия в естественных рядах. Космическое излучение и космогенные радионуклиды. Искусственные радионуклиды. Радионуклид как хронометр. Радионуклид как метка. Методы изотопной геохронологии. Метод изохрон. Изотопные аномалии. Возраст Земли, уран и свинец. Феномен Окло. Исчезнувшие элементы в метеоритах. Нарушение равновесия в рядах: $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$. Датирование современных донных осадков: ^{210}Pb . Космогенные радионуклиды и анализ естественных архивов. Ледники как естественный архив. Изотопный палеотермометр. Датирование естественных архивов. Ускорительная масс-спектрометрия. Анализ ЖМК и сверхновые. ^{14}C и дендрохронология. Минимум Маундера. ^{14}C как трассер в океанографии. Поступление техногенных радионуклидов в природу. Ядерные взрывы. ^{14}C в винах. Деятельность предприятий ЯТЦ. Аварии на АЭС: Чернобыль и Фукусима. Пути миграции радионуклидов в природе. Атмосферные пути миграции: Чернобыль. Пищевые цепочки. Перенос почва — растение. Горячие частицы. Пищевые цепочки: лишайник — олень — человек. Лесные экосистемы. Водные пути миграции. Миграция с речными водами: Енисей, Днепр. Поведение в морской среде. Вертикальная миграция в морской среде — биогенный фактор. Миграция в полярных регионах, роль ледового покрова. Барьер река — море. Геохимические барьеры.

4.1. КЛАССИФИКАЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ПО ИХ ПРОИСХОЖДЕНИЮ

Радионуклиды в окружающей среде можно разделить на три большие группы, в зависимости от происхождения (см. рис. 4.1).

В первую группу радионуклидов, назовем их **первичными**, входят те, что образовались вместе с веществом нашей Солнечной системы. Существующие первичные радионуклиды имеют большие периоды полураспада, сопоставимые с возрастом Солнечной системы — около миллиарда лет и более. Радионуклиды, периоды полураспада которых существенно короче, до наших дней в природе не сохранились. Исключением являются короткоживущие члены радиоактивных семейств, активность которых поддерживается за счет распада материнских, см. ниже. В табл. 4.1 перечислены основные первичные радионуклиды, они входят в естественную смесь изотопов этих элементов. То есть в любом препарате лантана содержится некоторое количество радиоактивного лантана, то же касается калия, рубидия, неодима, теллура и других элементов. Рений большей частью состоит из радиоактивного изотопа. Есть и другие элементы, не перечисленные в таблице, которые содержат в своем составе радиоактивные изотопы с большими периодами полураспада.

4.1.1. ЕСТЕСТВЕННЫЕ РЯДЫ

Особое значение среди первичных радионуклидов имеют родоначальники трех естественных радиоактивных семейств, или рядов. **Радиоактивные ряды** — это цепочки генетически связанных между собой тяжелых α - и β -излучателей. Как известно, при α -распаде заряд меняется на 2, а масса — на 4 единицы, при β -распаде заряд меняется на единицу, а масса остается прежней. А значит, всего могут существовать 4 радиоактивных ряда тяжелых элементов с массовыми числами $4n$, $4n + 1$, $4n + 2$, $4n + 3$ (n — натуральное число). Из одного ряда никогда не попасть в другой, потому что масса при распаде может измениться только сразу на 4 единицы. В природе сейчас присутствуют всего три

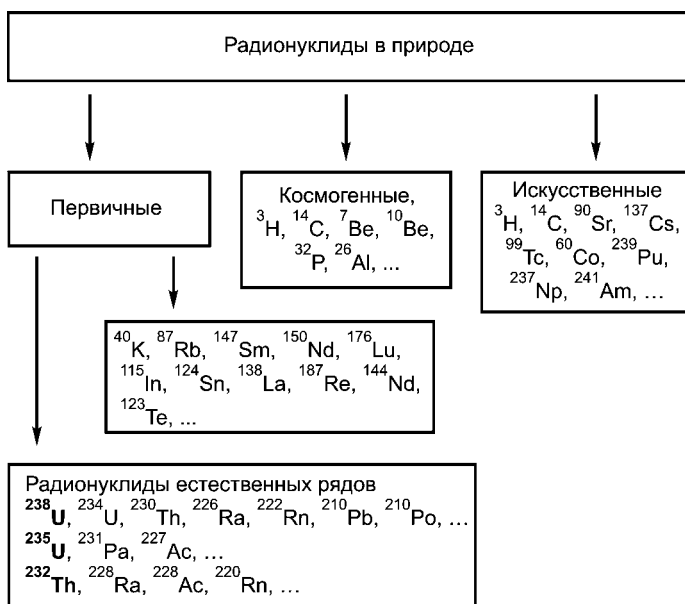


Рис. 4.1

Классификация радионуклидов в окружающей среде

Таблица 4.1

Основные первичные радионуклиды

Радионуклид	$T_{1/2}$, лет	Доля в природной смеси изотопов, %
^{40}K	$1,3 \cdot 10^9$	0,0117
^{87}Rb	$4,8 \cdot 10^{10}$	27,8
^{147}Sm	$1,1 \cdot 10^{11}$	15,07
^{144}Nd	$2,3 \cdot 10^{15}$	23,8
^{176}Lu	$3,7 \cdot 10^{10}$	2,6
^{138}La	$1,1 \cdot 10^{11}$	0,090
^{115}In	$4,4 \cdot 10^{14}$	95,7
^{123}Te	$1,0 \cdot 10^{13}$	0,91
^{187}Re	$4,4 \cdot 10^{10}$	62,6
Родоначальники естественных рядов		
$^{238}\text{U} (4n + 2)$	$4,5 \cdot 10^9$	99,27
$^{235}\text{U} (4n + 3)$	$7,0 \cdot 10^8$	0,72
$^{232}\text{Th} (4n)$	$1,4 \cdot 10^{10}$	100

радиоактивных ряда (см. рис. 4.2), потому что четвертый ряд ($4n + 1$), происходивший от ^{237}Np ($T_{1/2} = 2,1$ млн лет), уже распался. Это ряды урана-238 ($4n + 2$), урана-235 ($4n + 3$) и тория-232 ($4n$).

Активность короткоживущих членов рядов постоянно поддерживается распадом долгоживущего материнского. В естественных рядах нет радионуклидов, распадающихся по типу электронного захвата или с испусканием позитрона. Причина в том, что ядра тяжелых α -излучателей, с которых начинаются ряды, перегружены нейтронами. При испускании α -частиц эта перегруженность только возрастает, поскольку отщепляется равное количество протонов и нейтронов. Таким образом, дочерние ядра будут либо α -, либо β -излучателями.

Во многих природных объектах с течением времени установилось радиоактивное равновесие, то есть активности всех членов ряда уравнились. Напомним, принято считать, что равновесие устанавливается за 10 периодов полураспада дочернего нуклида. Равновесие может нарушаться за счет различий в химическом поведении членов ряда. В каждый естественный ряд входит изотоп радона, он представляет собой инертный газ, на нем равновесие нарушается чаще всего, поскольку он может диффундировать в трещинах и порах горных пород, поступать в атмосферу и грунтовые воды. Другая распространенная причина нарушения равновесия — эффект отдачи при α -распаде, что можно наблюдать на примере пары $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$, отношение активности которых часто отличается от единицы (см. ниже).

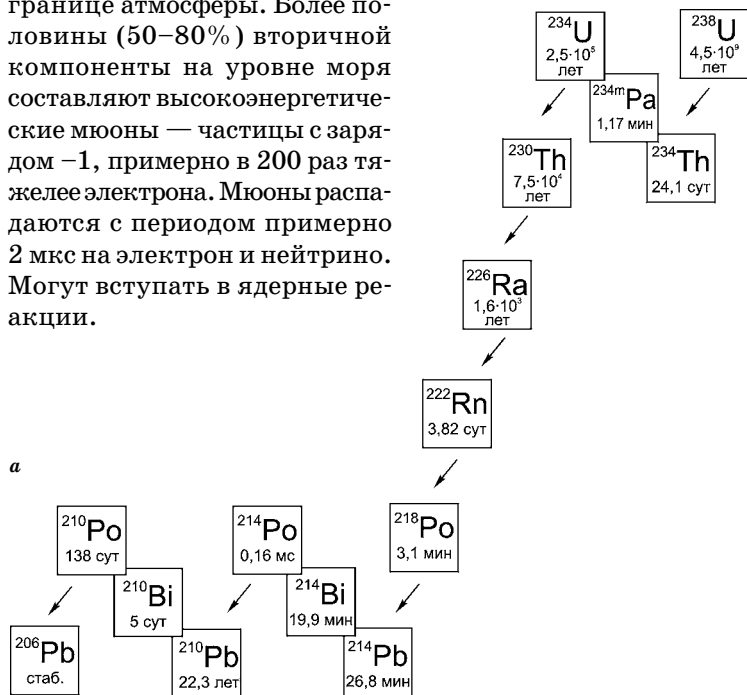
4.1.2. КОСМИЧЕСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И КОСМОГЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ

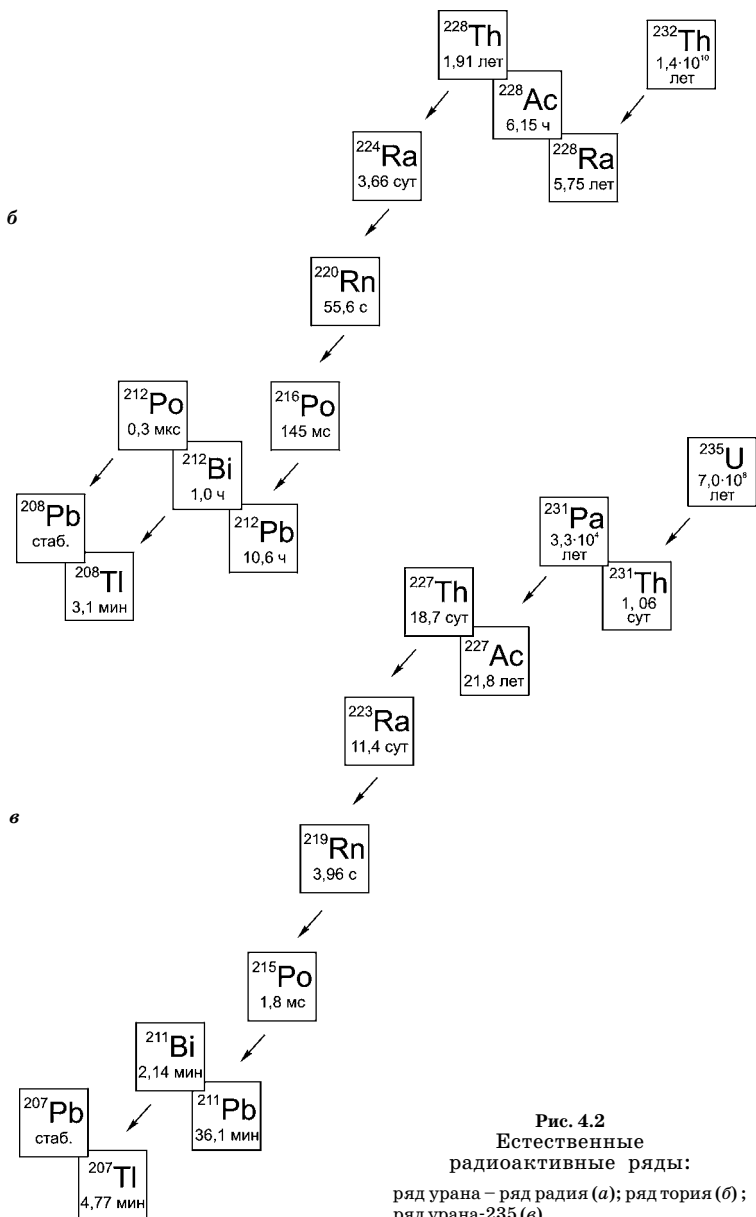
Помимо первичных радионуклидов, в природе есть **космогенные радионуклиды**, они постоянно образуются в результате ядерных реакций под действием **космического излучения**.

Первичное космическое излучение состоит в основном из протонов ($> 90\%$), в меньшей степени — ядер гелия ($< 9\%$) и еще в меньшей — из более тяжелых ядер. Оно представлено относительно мягкой — солнечной (с энергией в основном меньше 10^8 эВ) и более жесткой галактической

составляющими. Энергия галактических космических лучей (ГКЛ) очень велика и на несколько порядков превышает предел, доступный современным ускорителям. На верхней границе атмосферы она достигает 10^{19} – 10^{20} эВ, максимум интенсивности спектра протонов приходится на 10^8 – 10^9 эВ, с ростом энергии поток частиц резко уменьшается. По мере прохождения через такие естественные фильтры, как гелиосфера, магнитосфера и атмосфера Земли, меняются и состав, и спектр космического излучения. Магнитосфера экранирует Землю от большей части солнечных космических лучей, границы атмосферы достигает в основном более жесткая галактическая составляющая.

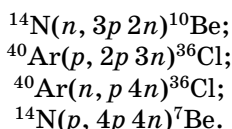
Толщина атмосферы довольно велика — в среднем 1030 г/см², поэтому на уровне земной поверхности космическое излучение представлено только вторичной компонентой и составляет примерно 1% от интенсивности на границе атмосферы. Более половины (50–80%) вторичной компоненты на уровне моря составляют высокоэнергетические мюоны — частицы с зарядом -1 , примерно в 200 раз тяжелее электрона. Мюоны распадаются с периодом примерно 2 мкс на электрон и нейтрино. Могут вступать в ядерные реакции.





На малых высотах вторичное космическое излучение практически целиком порождено первичными частицами с энергией > 10 ГэВ, то есть галактической составляющей.

Первопричиной образования космогенных радионуклидов в основном является галактическое космическое излучение, вклад солнечного излучения относительно невелик. К образованию космогенных радионуклидов в атмосфере в основном приводят реакции скалывания под действием высокоэнергетических протонов и нейтронов, например:



Нейтроны являются вторичным космическим излучением, то есть результатом взаимодействия первичного излучения с атмосферой.

Космогенные радионуклиды имеют разные периоды полураспада, в большинстве своем это легкие радионуклиды, потому что образуются в основном из компонентов атмосферы (N, O, Ar), (табл. 4.2).

Один из основных радионуклидов в атмосферных выпадениях — это ^7Be (рис. 4.3); в отличие от большинства других космогенных нуклидов, его легко обнаружить, потому что это относительно короткоживущий γ -излучатель.

Скорость образования космогенных радионуклидов зависит от высоты над уровнем моря и широты: в верхних слоях атмосферы и в высоких широтах она больше.

Таблица 4.2

Основные космогенные радионуклиды

Радионуклид	$T_{1/2}$	Радионуклид	$T_{1/2}$	Радионуклид	$T_{1/2}$
^3H	12,3 года	^{26}Al	$7,4 \cdot 10^5$ лет	^{36}Cl	$3,0 \cdot 10^5$ лет
^{14}C	5730 лет	^{32}Si	172 года*	^{39}Ar	269 лет
^7Be	53,3 сут.	^{32}P	14,3 сут.	^{41}Ca	$1,0 \cdot 10^5$ лет
^{10}Be	$1,5 \cdot 10^6$ лет	^{33}P	25,3 сут.	^{26}Al	$1,0 \cdot 10^6$ лет
^{22}Na	2,6 года	^{35}S	87,5 сут.	^{36}Cl	$4,3 \cdot 10^5$ лет

Примечание. * Значения периода полураспада ^{32}Si , приведенные в различных источниках, различаются существенно, порой в несколько раз.

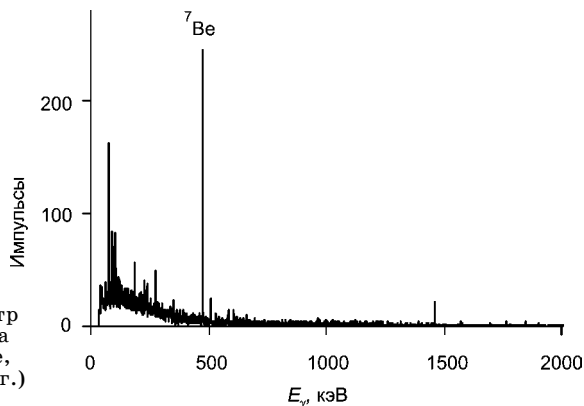


Рис. 4.3
Гамма-спектр
пробы снега
(Белое море,
апрель 2000 г.)

Магнитные поля Земли и Солнца препятствуют проникновению космических лучей в околоземное пространство. Таким образом, изменения солнечной активности и геомагнитного поля модулируют космическое излучение и влияют на скорость образования космогенных радионуклидов. Чем выше напряженность геомагнитного поля и чем активнее Солнце, тем меньше поток галактического космического излучения на верхней границе атмосферы. Соответственно меньше образуется космогенных радионуклидов²². Подробнее об этом будет рассказано ниже, в разделе, посвященном радиоуглеродному методу датирования.

Космогенные радионуклиды образуются не только в атмосфере. Реакции под действием вторичного космического излучения, в основном нейтронов и мюонов, приводят к образованию космогенных радионуклидов в горных породах. Так образуются ^{26}Al , ^{36}Cl и др. Мюоны могут проникать на сотни метров в толщу земной коры.

Космогенные радионуклиды также поступают на поверхность Земли с внеземным веществом. Космическая пыль и метеориты, прежде чем попасть на Землю, подвергаются облучению в космическом пространстве, где нет тех факторов, что защищают Землю от галактических космических лучей.

²² Влияние различных факторов на образование космогенных радионуклидов рассмотрено, в частности, на примере ^{36}Cl [91].

4.1.3. ИСКУССТВЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ

Искусственные радионуклиды появились в результате человеческой деятельности, например ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu , ^{85}Kr , ^{99}Tc и др. К их поступлению в окружающую среду привели испытания ядерного оружия, деятельность предприятий ЯТЦ: производство ядерных материалов, выработка электроэнергии и переработка облученного топлива. Ряд аварийных ситуаций, прежде всего Чернобыльская авария, также привел к значительному радиоактивному загрязнению окружающей среды.

Приведенная классификация радионуклидов на первичные, космогенные и искусственные условна, поскольку некоторые радионуклиды могут иметь двойное происхождение. Например, тритий — космогенный радионуклид, но он же и искусственный — поскольку образуется также в результате ядерных взрывов и работы предприятий. То же относится и к ^{14}C .

4.2. РАДИОНУКЛИДЫ КАК ИНСТРУМЕНТ НАУК О ЗЕМЛЕ

Радионуклиды — прежде всего естественного происхождения — позволяют получить чрезвычайно ценную информацию об окружающем мире. Во-первых, потому что каждый радионуклид — это идеальные, абсолютно точные часы. Любую пару нуклидов, в которой материнский радиоактивен, а дочерний стабилен, можно использовать как хронометр. Нет исключений из закона радиоактивного распада, ход ядерных часов всегда один и тот же. Как только закон радиоактивного распада был открыт, многим исследователям практически одновременно пришла идея использовать радионуклиды для определения возраста геологических объектов; больше всего интересовал, конечно, возраст Земли. Оценки возраста Земли в то время различались на порядки²³. Единства мнений не было до середины XX в.

²³ В самом конце XIX в. У. Томсон (лорд Кельвин) оценивал возраст Земли в 20–40 млн лет. Очень скоро, после открытия радиоактивности, эта оценка увеличилась сразу на два порядка.

Только применение радионуклидных методов дало ответ на этот важнейший вопрос.

Во-вторых, каждый радионуклид, природный или естественный, есть идеальная метка, по перемещению которой можно судить о скорости и направлении процессов переноса вещества в природе. Для этого надо иметь информацию об источнике поступления радионуклида. Как ни парадоксально, но исследование распространения радионуклидов после ядерных взрывов и в результате аварии на ЧАЭС существенно расширило наши знания о глобальной циркуляции атмосферы и гидросферы и их взаимосвязи.

4.2.1. МЕТОДЫ ИЗОТОПНОЙ ГЕОХРОНОЛОГИИ

Методы радионуклидной геохронологии можно классифицировать следующим образом.

1. Определение возраста по отношению числа ядер радиоактивного материнского и стабильного дочернего нуклидов ($^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$, $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$, $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$, U/Pb и др.).

2. Методы, основанные на нарушении равновесия в естественных рядах ($^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$, $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$, $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ и др.). Допустим, в результате какого-нибудь процесса, например воздействия воды на горную породу, какой-нибудь член ряда начнет вымываться, и дальше возможно проследить, как он перемещается и с какой скоростью, эти процессы во многом определяются особенностями его геохимического цикла.

3. Методы, основанные на космогенных радионуклидах (^7Be , $^{32,33}\text{P}$, ^{10}Be , ^{14}C , ^{39}Ar и др.). Поток космогенных радионуклидов из атмосферы можно считать постоянным в некотором временном промежутке. Далее они перераспределяются в различных природных средах в зависимости от особенностей своего поведения, например, связываются с твердыми частицами, взвешенными в воздухе или в воде, затем оседают либо переносятся с течениями на большие расстояния и т. п. По содержанию космогенных радионуклидов в природных объектах можно судить о скорости упомянутых процессов. Наиболее известен радиоуглеродный

метод, предложенный еще в конце 1940-х гг., за его развитие У. Ф. Либби в 1960 г. получил Нобелевскую премию.

4. Методы, основанные на техногенных радионуклидах. Их можно использовать в том случае, если известна функция поступления, то есть точно известно, когда и где происходило поступление. Обычно речь идет об аварийных ситуациях — залповых выбросах того или иного радионуклида. Например, анализируя послойно донные отложения водоемов, мы можем определить возраст того или иного слоя по характерному маркеру — повышенному содержанию радионуклида.

Кратко остановимся на классических геохронологических методах. Детально с ними можно ознакомиться в обширной литературе по изотопной геологии²⁴.

Рассмотрим самый простой случай: например, из магмы кристаллизовался какой-нибудь минерал. Предположим, что в его состав входит какой-нибудь первичный радионуклид, например ^{40}K или ^{87}Rb . С того момента, как минерал образовался, он практически не обменивается веществом с окружающей средой. В нем идет радиоактивный распад. Предположим, что система замкнута, то есть не обменивается с внешней средой ни материнским, ни дочерним нуклидами. Сделаем второе допущение, что дочернего нуклида изначально в системе не было. Тогда очень просто рассчитать возраст минерала, то есть время, прошедшее с момента его кристаллизации. Обозначим как A и B количества ядер материнского и дочернего нуклидов в момент t , а исходное количество материнского радионуклида как A_0 . Поскольку при распаде одного материнского ядра образуется одно дочернее, то количество дочерних ядер, образовавшееся за время t , определяется выражением

$$B = A_0 - A = A_0 - A_0 e^{-\lambda t} = A_0(1 - e^{-\lambda t}). \quad (4.1)$$

Принимая во внимание, что $A_0 = A e^{\lambda t}$, получаем выражение, связывающее количество ядер материнского и дочернего радионуклида с возрастом системы:

$$B = A(e^{\lambda t} - 1). \quad (4.2)$$

²⁴ См., например, [41, 44].

На основании (4.2) выражение для возраста:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln\left(1 + \frac{B}{A}\right). \quad (4.3)$$

Это соотношение соответствует только что рассмотренному идеальному случаю. Оно будет давать неверный возраст, если:

- 1) система была незамкнутой относительно материнского или дочернего нуклида и количества атомов определялись не только радиоактивным распадом, но и миграцией;
- 2) дочерний нуклид в начальный момент уже присутствовал в системе, то есть не все его атомы образовались в результате радиоактивного распада.

4.2.2. МЕТОД ИЗОХРОН

Рассмотрим более сложный случай. Пусть изначально в системе были A , и B . Тогда в уравнение (4.2) войдет еще одно слагаемое — начальное количество ядер дочернего нуклида B_0 :

$$B = B_0 + A(e^{\lambda t} - 1). \quad (4.4)$$

Этот случай соответствует большинству реальных систем. Вряд ли можно представить природную систему, в которой был бы калий, но не было кальция, или был рубидий, но не было стронция. Обычно мы имеем дело с системами, изначально содержащими и материнский, и дочерний нуклид. Как определить это исходное количество дочернего нуклида? Казалось бы, задача неразрешимая. Но это не так. Дело в том, что большинство элементов состоят из смеси изотопов. Дочерним, или, как говорят геологи, радиогенным, может являться, скажем, один изотоп из этой естественной смеси. Остальные изотопы происходят из исходного вещества Солнечной системы. Поэтому, зная содержание в смеси какого-нибудь нерадиогенного изотопа, можно сделать на него поправку, поскольку изотопный состав большинства элементов, как правило, более или менее постоянен.

К изотопным аномалиям, то есть сдвигу изотопного состава элементов по отношению к средним значениям, могут приводить следующие процессы: 1) накопление радиогенных нуклидов

(так, свинец из урановых и ториевых руд имеет различный изотопный состав); 2) неравномерность процесса нуклеосинтеза в пространстве и времени, например захват метеоритами вещества звездного происхождения, содержащего «исчезнувшие» радионуклиды (^{244}Pu , ^{26}Al и др.); 3) ядерные реакции в природе под действием протонов, α -частиц и нейтронов, примером может служить феномен Окло (см. ниже); 4) эффект отдачи при α -распаде может приводить к разделению изотопов, поскольку дочернее ядро занимает иное положение в кристаллической решетке по сравнению с другими атомами того же элемента. Так, на границе минерал — природная вода происходит преимущественное выщелачивание ^{234}U , поэтому часто в природных водах $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 1$, а в контактирующих с ними породах $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} < 1$ (эффект Чердынцева–Чалова); 5) изотопный эффект, то есть различное поведение изотопов в физико-химических процессах, обусловленное различием масс атомов.

Если в системе накапливался радиогенный изотоп, то мы увидим его избыток по сравнению с «обычным» изотопным составом и по нему сможем рассчитать возраст. При датировках по рубидий-стронциевому и самарий-неодимовому методу в качестве реперного нерадиогенного изотопа используют ^{86}Sr и ^{144}Nd соответственно.

Однако все же существует неопределенность: как правило, мы не знаем, предысторию вещества, которое было захвачено при образовании минерала. Иногда изначально возможны довольно серьезные отклонения от «обычного» изотопного состава. Это особенно характерно для свинца, так как природный свинец в основном радиогенный, поэтому в зависимости от объекта его изотопный состав может быть разным. Из этой затруднительной ситуации тоже можно найти выход. Здесь для датировки понадобится серия образцов единого происхождения. Например, имеется горная порода, а внутри нее — отдельные минеральные включения, которые можно проанализировать. Возраст их, очевидно, одинаков. Разделив уравнение (4.4) на содержание нерадиогенного изотопа B' , получим

$$B/B' = (B/B')_0 + A/B'(e^{\lambda t} - 1). \quad (4.5)$$

Выражение (4.5) в координатах $A/B' - B/B'$ применительно к серии однородных образцов представляет собой уравнение **изохроны** — прямой, которая соединяет точки,

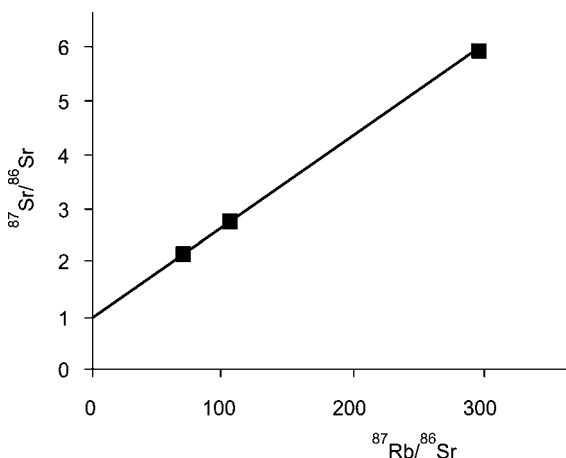


Рис. 4.4
Рубидий-стронциевая изохрона [48]

соответствующие объектам одного возраста ($t = \text{const}$), но с разным начальным содержанием материнского нуклида. По наклону изохроны можно определить возраст объектов. Она пересекает ось ординат в точке, соответствующей начальному изотопному отношению $(B/B')_0$, характерному для данной серии (рис. 4.4).

Как уже говорилось, это отношение может соответствовать «обычному» изотопному составу элемента, а может отличаться в силу сложной предыстории объекта.

4.2.3. ВОЗРАСТ ЗЕМЛИ, УРАН И СВИНЕЦ

Основным методом датировки возраста Земли является уран-свинцовый, потому что периоды полураспада обоих изотопов урана оказались соизмеримы с возрастом Земли. Как известно, все три радиоактивных ряда кончаются изотопами свинца. Ряд ^{238}U заканчивается ^{206}Pb , ряд ^{235}U — ^{207}Pb , ряд ^{232}Th заканчивается ^{208}Pb . Соотношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ постоянно для всех исследованных земных пород, метеоритов и лунных пород. На сегодня оно составляет 137,88, кроме одного-единственного исключения — феномена Окло.

В 1972 г. сотрудники лаборатории завода в Пьерлатте (Франция) готовили изотопный стандарт урана. Однако приготовленный препарат содержал меньше ^{235}U , чем ожидалось. Отклонение от ожидаемой величины составило всего лишь тысячные доли процента (0,7171% вместо обычных 0,7202%), но все же стало предметом расследования, которое исключило возможность загрязнения препарата обедненным ураном. Также выяснилось, что:

- аномальный уран происходил из месторождения Окло в Габоне;
- в ряде образцов из Окло содержание ^{235}U было неправдоподобно низким — до 0,440%;
- изотопный состав некоторых элементов также отличался от обычного.

Был сделан вывод, что ^{235}U частично выгорел за счет самоподдерживающейся цепной реакции деления. Эта гипотеза подтвердилась аномалиями изотопного состава многих элементов, в частности Ru, Pd, Nd, Sm, Lu, U, которые обусловлены процессами деления, нейтронного захвата и радиоактивного распада. При исследовании феномена в центре внимания оказались изотопы неодима, поскольку неодим, образующийся при делении ^{235}U тепловыми нейтронами, отличается от природного, в частности не содержит ^{142}Nd . Поэтому по ^{142}Nd можно определить долю природного неодима. Изотопный состав неодима с учетом этой поправки соответствовал делению ^{235}U тепловыми нейтронами (рис. 4.5).

Возраст реактора оценен в 1,9 млрд лет. Близкие оценки возраста месторождения получены независимо уран-свинцовым и

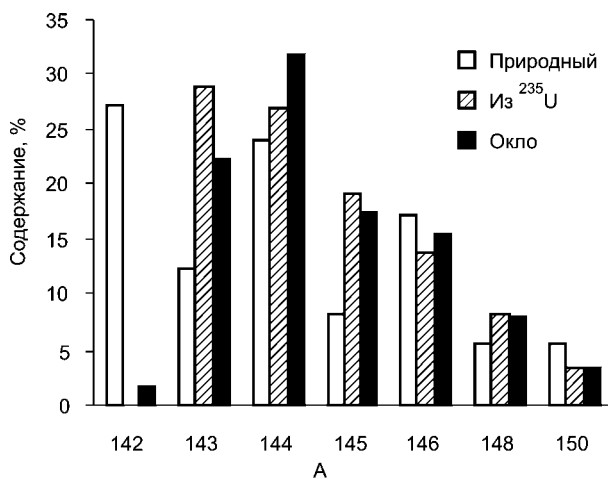


Рис. 4.5

Изотопный состав неодима различного происхождения [133]

рубидий-стронциевым методами. Оценки длительности работы реактора меняются в широких пределах и составляют 24–200 тыс. лет. Мощность реактора была невелика, за время своего существования он выработал около 15 ГВт·лет, средняя мощность составляла около 25 кВт, поток тепловых нейтронов не превышал 10^8 нейтронов/см²/с, температура была около 400°C.

Бывшие активные зоны реактора Окло представляют собой линзы толщиной около 1 м и размером 10–20 м, окруженные слоем песчаника. Содержание урана в линзах — 20–40%, в песчанике — около 5%. Предположительно месторождение формировалось путем осаждения UO_2 при восстановлении растворенного урана (VI) органическим веществом осадков. Особенность месторождения — низкое по сравнению с другими месторождениями содержание редкоземельных элементов (эффективных поглотителей нейтронов) и обилие органического вещества. Цепная реакция в Окло была саморегулирующейся, с ростом температуры в активной зоне испарялась вода, выполняющая роль замедлителя нейтронов, и реакция стабилизировалась. Другим механизмом регуляции могло служить выгорание элементов с высоким сечением захвата нейтронов (бора, РЗЭ и др.)²⁵.

Любопытно, что о возможности деления урана в природе писал еще В. И. Вернадский: «...в известных условиях, в урановых, а может быть, в ториевых месторождениях, хотя бы под влиянием воды, начинаются мощные нейтронные реакции<...>. Сила этих явлений может длиться сотни тысяч и миллионы лет в одном и том же месте, но все же они всегда переходящи, и явление неизбежно замирает и кончается» [10, с. 115].

Задолго до открытия реактора возможность его существования была обоснована П. Курода [104].

Естественно, раньше отношение $^{238}U/^{235}U$ было другим, потому что ^{235}U распадается быстрее, чем ^{238}U ; миллионы и миллиарды лет назад ^{235}U было существенно больше в природной смеси, чем сейчас. Таким образом, в системе «уран-свинец» мы имеем два хронометра $^{238}U/^{206}Pb$ и $^{235}U/^{207}Pb$. Это очень удобно, потому что оба изотопа урана во всех процессах ведут себя идентично, значит, получается более надежный результат датировки. Еще очень важно с экспериментальной точки зрения: что нет необходимости определять отдельно разными методами уран и свинец, достаточно провести масс-спектрометрический анализ для определения изотопов свинца, что заметно повышает точ-

²⁵ Подробнее о феномене Окло см. [32, 86, 87, 133].

ность метода. Изотопного состава свинца уже достаточно, чтобы определить возраст объекта. Однако остается неопределенность, связанная с начальным изотопным составом свинца. Свинец состоит из четырех изотопов: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . Первый образовался одновременно с веществом Солнечной системы, то есть является первичным, а остальные имеют двойное происхождение. С одной стороны, часть их — результат первичного нуклеосинтеза, с другой — они накопились (и продолжают накапливаться) при распаде урана и тория. То есть ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb — и радиогенные, и первичные. Чтобы определить долю первичных изотопов свинца, надо сделать поправку на содержание заведомо неродиогенного ^{204}Pb .

Эталоном изотопного состава первичного свинца служит свинец железного метеорита из каньона Дьявола²⁶, поскольку в составе метеорита практически нет урана и тория, а значит, можно считать, что радиогенный свинец в нем тоже отсутствует²⁷. Однако начальный состав свинца в конкретных природных объектах может отличаться от первичного в силу их сложной предыстории, поэтому датировку проводят по серии образцов единого происхождения методом изохрон, которые обычно строят в координатах $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. В этом случае нет необходимости знать начальный изотопный состав свинца, захваченного минералом, — возраст можно определить по наклону изохроны.

Изохрона описывается уравнением, полученным из (4.5), записанных для каждого из двух изотопов урана:

$$\frac{\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0}{\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0} = \frac{1}{137,88} \frac{(e^{-\lambda_5 t} - 1)}{(e^{-\lambda_8 t} - 1)}. \quad (4.6)$$

²⁶ Каньон Дьявола — метеоритный кратер диаметром около 1200 м, расположенный в Аризоне (35°1,5652 N 111°1,5262 W). Предположительно падение произошло около 50 тыс. лет назад, на месте падения обнаружены многочисленные фрагменты метеорита.

²⁷ Татсумото приводит следующий состав первично свинца: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 9,307 \pm 0,006$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 10,294 \pm 0,006$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 29,476 \pm 0,018$ [144].

Здесь λ_5 и λ_8 — постоянные распада изотопов ^{235}U и ^{238}U соответственно.

Выражение в правой части представляет собой тангенс угла наклона изохроны, она берет начало из точки с координатами

$$\left(\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_0 ; \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_0 \right).$$

В 1956 г. К. Патерсон опубликовал работу, в которой сравнил изотопный состав свинца нескольких каменных и железных метеоритов, а также земного происхождения. Было показано, что составы идентичны, все точки ложатся на изохрону, соответствующую возрасту 4,55 млрд лет. Возраст Земли и метеоритов оказался одинаков, то есть это части одного целого (рис. 4.6).

«Свинцовый» метод очень точен, иногда возможно определить различия в возрасте в 1 млн лет для объектов, чей возраст близок к земному.

Возраст метеоритов зачастую проще определить, поскольку наша планета — сложная непрерывно эволюционирующая система, и не вполне ясно, какой именно свинец

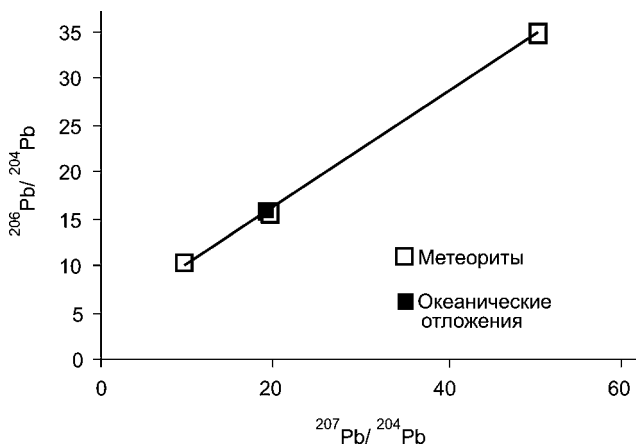


Рис. 4.6

Изохрона, по которой была установлена идентичность возраста Земли и метеоритов и определен возраст Земли (Patterson, 1956)

брать на анализ, да и что, собственно, считать моментом начала отсчета геологической истории Земли²⁸. Патерсон полагал, что океанические отложения представляют средний изотопный состав свинца земной коры.

4.2.4. ИСЧЕЗНУВШИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МЕТЕОРИТАХ

Информацию о прошлом Солнечной системы, когда планеты формировались из протопланетного облака, состоящего из пыли и газа, несут метеориты, поскольку часть из них практически не изменилась со времени конденсации из протопланетного облака. В некоторых метеоритах обнаружены так называемые исчезнувшие радионуклиды. К ним относится, например, ^{26}Al ($T_{1/2} = 730$ тыс. лет). Конечно, он давно распался с образованием ^{26}Mg , но можно увидеть четкий изотопный сигнал — избыток ^{26}Mg по отношению к другим изотопам магния. Аномальный состав магния свидетельствует о том, что распад ^{26}Al произошел внутри метеорита. Это значит, что незадолго до конденсации вещества метеорита из протопланетного облака поблизости произошло некое событие, которое добавило большое количество вновь образовавшегося ^{26}Al , и этот радионуклид не перемешался с другим веществом протопланетного облака. Есть гипотеза, что этот катаклизм — предположительно взрыв сверхновой звезды — и спровоцировал образование Солнечной системы.

В составе ряда метеоритов в виде отдельных минеральных частиц обнаруживается вещество, которое привнесено извне и не является частью нашей Солнечной системы.

Впервые описанные изотопные аномалии были обнаружены для минеральных включений в метеорите Алленде. Они представляют собой тугоплавкие фазы, богатые кальцием и алюминием, с размером зерен, как правило, около нескольких миллиметров. Предполагается, что это вещество сконденсировалось первым при остывании протопланетного облака [53]. Помимо аномальной изотопии магния, в метеоритах обнаружены также

²⁸ Подробнее об анализе проблемы возраста Земли и метеоритов см. обзорную статью [51].

избыточные содержания некоторых других стабильных нуклидов: ^{129}Xe , ^{107}Ag , ^{53}Cr , ^{60}Ni , ^{41}K — продуктов распада ^{129}I , ^{107}Pd , ^{53}Mn , ^{60}Fe , ^{41}Ca соответственно. Аномальный изотопный состав ксенона в ряде объектов соответствует ксенону, получающемуся при спонтанном делении ^{244}Pu . В метеоритах обнаружены также отдельные минеральные частицы, имеющие звездное происхождение, то есть не являющиеся частью нашей Солнечной системы. Они состоят из тугоплавких минералов — карбида и нитрида кремния, наноалмазов, графита, корунда, шпинели и др. Для этих частиц характерны очень сильные отклонения от естественного изотопного состава легких элементов (C, N, O). Детальное исследование изотопного состава столь уникальных объектов стало возможным благодаря развитию метода nanoSIMS — масс-спектрометрии вторичных ионов с нанометровым разрешением [47, 89].

4.2.5. НАРУШЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ В РЯДАХ $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$

Для исследования скоростей процессов обмена вещества между различными резервуарами в окружающей среде можно использовать методы, основанные на нарушении радиоактивного равновесия в естественных рядах. Например, пару $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ — для исследования быстрых процессов перераспределения вещества между водой и взвесью в верхнем слое водной толщи океана. В морской воде много растворенного урана, около 2 распадов в минуту на литр. Его гораздо больше, чем любого другого радионуклида, кроме, естественно, ^{40}K . Уран присутствует в морской воде в растворенной форме в виде прочных карбонатных комплексов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$. При распаде урана образуется относительно короткоживущий ^{234}Th ($T_{1/2} = 24$ сут), который ввиду высокого заряда и малого радиу-

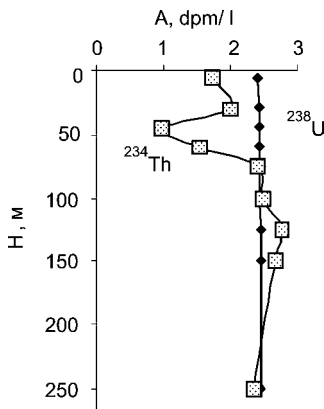


Рис. 4.7
Вертикальное распределение ^{234}Th и ^{238}U в водной толще Тихого океана [66] (единицы радиоактивности — распады в минуту (dpm))

са иона легко гидролизуеться и прочно связывается с присутствующими в воде взвешенными частицами. За счет этих различий в химическом поведении происходит нарушение равновесия: торий оседает со взвесью, а уран остается в растворе. Поэтому содержание урана существенно не изменяется с глубиной, оно определяется соленостью воды. Верхний слой водной толщи, в котором много взвеси, в основном биогенного происхождения, обеднен торием (рис. 4.7).

По разнице между активностью ^{238}U и ^{234}Th оценивают поток тория, направленный вниз. Проанализировав химический состав взвеси, по торию можно прокалибровать любые вертикальные потоки веществ, которые так же, как торий, способны связываться со взвесью. Этот метод сейчас широко используют для исследования биогеохимического цикла углерода. Значительная часть углекислого газа из атмосферы усваивается фитопланктоном в процессе фотосинтеза в верхнем слое океана и затем выводится из верхнего слоя с частицами биогенной взвеси. Определение потоков углерода представляет большой интерес, поскольку тесно связано с глобальными изменениями климата и выявлением роли антропогенного фактора в этих изменениях.

4.2.6.

ДАТИРОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ДОННЫХ ОСАДКОВ ПО ^{210}Pb

Еще один распространенный метод исследования потоков вещества, основанный на нарушении равновесия в ряду ^{238}U , — это метод датирования современных донных отложений по ^{210}Pb . Указанный радионуклид имеет короткий период полураспада — 22,3 года, поэтому позволяет исследовать процессы в пределах последнего столетия. Свинец-210 образуется из ^{222}Rn , который, в свою очередь, образуется при распаде ^{226}Ra (см. рис. 4.2a). Поскольку радон — это инертный газ, он может покидать горные породы, почвы, содержащие уран и радий, и поэтому постоянно поступает в атмосферу с суши.

В атмосфере ^{222}Rn через ряд короткоживущих продуктов превращается в ^{210}Pb , с осадками выпадающий на поверхность Земли. Таким образом, существует поток ^{210}Pb

из атмосферы на поверхность, и в некотором временном интервале его можно считать постоянным для данного места. В водоемах ^{210}Pb связывается со взвешенным веществом и оседает на дно. Примем условия близкими к стационарным, то есть активность ^{210}Pb в отлагающемся материале будем считать постоянной. Новый слой ложится поверх предыдущего, и активность внутренних слоев убывает по закону радиоактивного распада. В результате наблюдается экспоненциальное уменьшение активности ^{210}Pb с глубиной, по которому можно определить скорость осадконакопления и возраст каждого слоя осадка (рис. 4.8): уменьшение активности вдвое по сравнению с поверхностью осадка соответствует возрасту слоя в 22,3 года. Экспоненциальное снижение активности ^{210}Pb обусловлено постепенным распадом в толще осадка равномерно поступающего из атмосферы радионуклида. Распределение ^{137}Cs имеет выраженный максимум, обусловленный залповым поступлением в результате аварии на ЧАЭС. По распределению ^{210}Pb рассчитана средняя скорость осадконакопления — 2 мм в год. Результат получен автором.

На этом же рисунке приведено вертикальное распределение в тех же осадках техногенного ^{137}Cs . Видно, что залповый выброс этого радионуклида в 1986 г. в результате

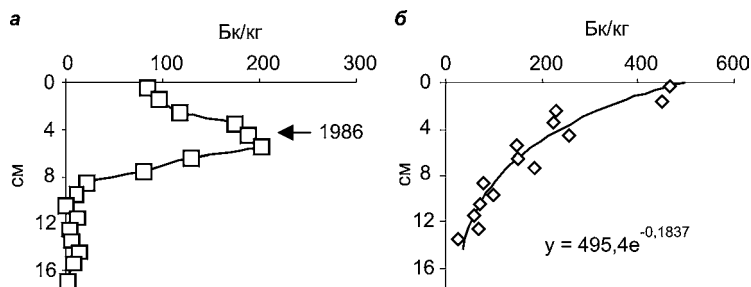


Рис. 4.8
Вертикальное распределение ^{137}Cs (а) и ^{210}Pb (б)
в толще донного осадка²⁹, оз. Святое, Архангельская обл.

²⁹ При датировках по ^{210}Pb учитывают только «избыточный» ^{210}Pb , то есть ту его долю, которая поступила из атмосферы и не поддерживается распадом присутствующего в осадках ^{226}Ra . Для определения «избыточного» ^{210}Pb надо из общей его активности вычесть активность ^{226}Ra .

аварии на ЧАЭС также можно использовать как характерный маркер для определения возраста осадков, причем обе модели дают близкий результат.

4.3. КОСМОГЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ И АНАЛИЗ ЕСТЕСТВЕННЫХ АРХИВОВ

Применение радионуклидов в науках о Земле не ограничивается определением возраста отдельных объектов. Радионуклиды несут информацию о прошлом нашей планеты, позволяя провести абсолютную датировку так называемых естественных архивов.

Откуда мы знаем о тех событиях, которые происходили на Земле в далеком прошлом? Астрономические наблюдения проводятся в течение нескольких тысячелетий, метеонаблюдения — сотни лет. Регулярные наблюдения за некоторыми параметрами, например за облачностью, ведутся лишь последние десятилетия благодаря появлению искусственных спутников Земли. Об отдельных событиях прошлого есть письменные свидетельства и устные предания: примером может служить разбор русских летописей как источника информации об аномальных природных явлениях, приведенный в [7], чем-то могут помочь археологические находки. Все это архивы нашей цивилизации, но они простираются очень недалеко в прошлое, если оценивать время масштабом геологических событий. Тем не менее существуют объекты, созданные самой природой, которые содержат информацию об истории Земли. Первый и, возможно, наиболее информативный источник — это **ледники**. Они образуются в горах; есть также полярные шапки в Антарктиде и в Гренландии, которые формируются из снега, выпадающего год за годом, трансформируются, постепенно уплотняясь до состояния плотного льда. Этот снег и лед, отлагающийся год за годом, содержит твердые частицы, пузырьки газа, растворенные соли и др. Таким образом, состав каждого слоя льда несет информацию о состоянии окружающей среды в период его формирования.

Второй важнейший архив — **донные отложения**, которые накапливаются слой за слоем в озерах, морях и океанах. Анализируя их, можно увидеть, например, начало применения пестицидов, или извержение вулкана Кракатау, или изменения магнитного поля Земли. В предыдущем разделе было показано, как техногенная катастрофа (авария на ЧАЭС) проявилась в озерных донных отложениях.

Третий пример естественного архива — **железомарганцевые конкреции** (см. цв. вклейку ил. 3) — плотные образования из оксидов железа и марганца, которые имеются на дне океанов и морей, они тоже растут постепенно, и каждый слой несет информацию о состоянии окружающей среды в период его формирования.

Еще один всем знакомый архив — **годовые кольца деревьев**. Толщина такого слоя определяется климатическими факторами, поэтому последовательность чередования толстых и тонких колец будет одинакова у всех деревьев, растущих в одно и то же время в одной местности. Можно протянуть вглубь на несколько тысячелетий дендрохронологическую шкалу, объединяя срезы разных деревьев, ныне живущих и давно спиленных, часть времени жизни которых совпадала. Таким образом, рисунок годовых колец отражает изменения климата; состав древесины также может служить источником информации о природных факторах, которые влияли на дерево в период его роста.

Также к архивам можно отнести **карбонатные скелеты моллюсков, кораллы, сталактиты, торфяники** — словом, все то, что растет постепенно, захватывая вещество из окружающей среды, фиксируя информацию о ее составе. Но наиболее часто используют ледники и донные отложения.

4.3.1. ЛЕДНИКИ КАК ЕСТЕСТВЕННЫЙ АРХИВ

Лед включает пузырьки газа, соли, твердые минеральные частицы, пыльцу растений. Пузырьки воздуха содержат некоторое количество парниковых газов CO_2 и CH_4 , их можно выделить и, проанализировав, понять, как изменялось количество этих газов в атмосфере. По сульфатам и

золе можно сделать выводы о вулканической деятельности, по нитратам — об интенсивности гроз. Космогенные радионуклиды, такие как ^{10}Be и ^{36}Cl , указывают на изменения потока космических лучей, которые, в свою очередь, свидетельствуют об изменениях геомагнитного поля и солнечной активности.

Вода содержит, кроме обычного кислорода и водорода, тяжелые стабильные изотопы этих элементов H_2^{18}O (~2‰), H_2^{17}O (~0,5‰), HD^{16}O (~0,3‰), ^2H и ^{18}O . Температура кипения и давление насыщенного пара различаются у обычной воды и у тяжелой. И константы равновесий химических реакций с участием ^2H и ^{18}O также отличаются от соответствующих величин для молекул с легкими изотопами. Это явление называется **изотопным эффектом** и приводит к разделению изотопов в некоторых физических, химических и биологических процессах. Изотопный эффект особенно важен для легких ядер, поскольку относительное различие в массах для изотопов легких ядер существенно больше, чем для тяжелых (^1H и ^2H различаются по массе вдвое, тогда как ^{235}U и ^{238}U примерно на 1%). Более тяжелая вода конденсируется легче, поэтому чем ниже температура образования осадков, тем меньше в них тяжелых изотопов водорода и кислорода. Результаты наблюдений показывают четкую зависимость между отклонениями осадков от стандартного изотопного состава и локальной среднегодовой температурой (рис. 4.9). Содержание дейтерия выражено в относительном отклонении от стандартного изотопного состава (за стандарт берется океаническая вода).

Поэтому тяжелые изотопы водорода и кислорода ^2H и ^{18}O можно использовать как **палеотермометр** и по их содержанию в определенном слое ледника можно судить о средней температуре в тот период, когда слой образовался. Именно таким образом получают информацию о климате Земли в прошлом.

В 1999 г. в журнале *Nature* были опубликованы результаты анализа кернов льда с российской полярной станции «Восток» в Антарктиде [123], где мощность ледникового покрова превышает 3700 м. Лед Антарктики постоянно

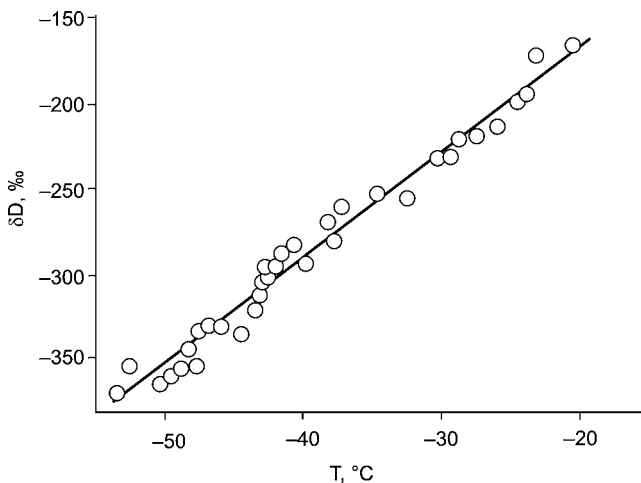


Рис. 4.9
Зависимость содержания дейтерия
в атмосферных осадках от среднегодовой температуры
в Восточной Антарктике [92]

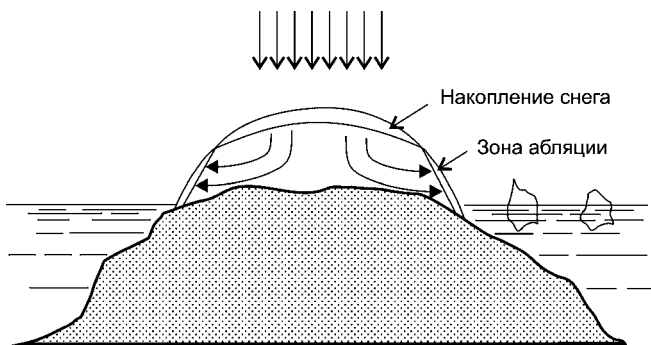


Рис. 4.10
Схема образования ледовых шапок
в Антарктиде и на островах Северного Ледовитого океана

обновляется: он медленно стекает к периферии и откалывается айсбергами в Южный океан, баланс пополняется за счет выпадающего снега (рис. 4.10). Лед формируется из выпадающего снега, движется, в зоне абляции формируются айсберги.

Льда, добытого на «Востоке», достаточно, чтобы восстановить хронологию за примерно 500 тыс. лет — таков возраст ледяной шапки.

Некоторые результаты этой работы приведены на рисунке 4.11.

Верхняя кривая — это отклонения содержания дейтерия от стандартного изотопного состава, нижняя — рассчитанные палеотемпературы. Видно, что примерно каждые 100 тыс. лет происходит резкое потепление, чему также соответствует рост содержания парниковых газов в атмосфере; эти данные можно найти в цитируемой статье. Подобные долгопериодические циклические колебания температуры и содержания CO_2 — это вполне естественный процесс. В настоящее время содержание углекислого газа в атмосфере превышает 380 ppm, что существенно выше максимальных значений, реконструированных по ледовым кернам (примерно 280 ppm).

Историю климата Земли можно рассматривать как последовательность длительных ледниковых периодов, перемежающихся короткими потеплениями. Согласно теории, разработанной сербским инженером М. Миланковичем,

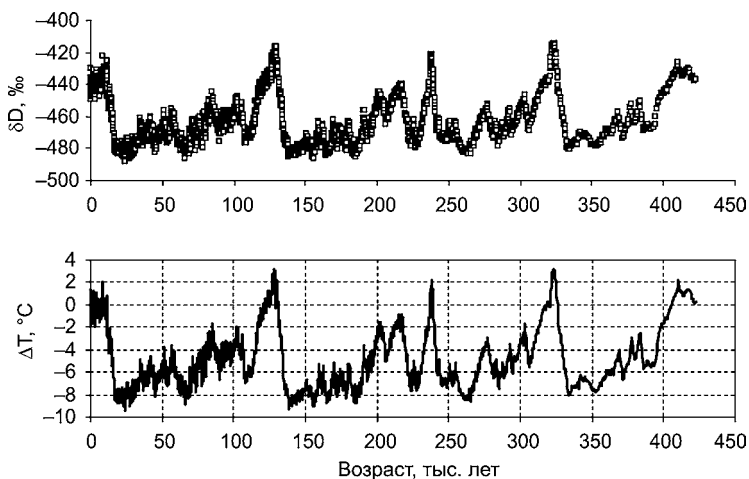


Рис. 4.11

Содержание дейтерия в ледовых кернах (ст. «Восток») и реконструированные по ним палеотемпературы (внизу) [123]

такие циклические изменения определяются периодически изменяющимися параметрами орбиты Земли, в частности эксцентриситета (100-тысячелетний цикл), угла наклона оси (он меняется от 22,1 до 24,5° и обратно за 41 тыс. лет) и в результате прецессии оси Земли (примерно 20 тыс. лет). Эта циклическость проявляется во многих природных процессах. Так, отмечены периодические изменения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в донных отложениях Тихого океана, которые совпадают с циклами Миланковича [55]. Причина данного явления в том, что в жаркие периоды увеличивается поступление эолового материала с азиатского континента. Этот материал характеризуется повышенным отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ по сравнению со стронцием вулканического происхождения. Также показано, что скорость роста железно-марганцевых конкреций тоже меняется в соответствии с циклами Миланковича [84]. Объяснить указанный факт можно тем, что глобальные изменения климата неизбежно приводят к изменению циркуляции водных масс, что отражается на таких параметрах, как содержание растворенного кислорода, взвеси, поток органического вещества. Изменяющееся количество микроорганизмов приводит к изменению режима седиментации, захвата взвесью металлов и т. д.

4.3.2.

ДАТИРОВАНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ АРХИВОВ

Для того чтобы «считать» информацию из естественно-го архива, необходимо произвести привязку к временной шкале. В некоторых случаях отдельные годовые слои в донных осадках четко разграничены, поэтому можно провести прямой подсчет. Возраст относительно молодых льдов также определяют по количеству ежегодных слоев — визуально или по сезонным колебаниям изотопного состава кислорода. Также используют маркеры событий, дата которых точно известна (ядерные взрывы, извержения вулканов). Датировка глубинных слоев обычно основана на математических моделях движения льда и существенно менее надежна.

В ряде случаев используют радионуклидные методы датировки (^{210}Pb , ^{39}Ar , ^{14}C , ^{10}Be и др.). Возможность применения того или иного радионуклида определяется особенностями его геохимического цикла и периодом полураспада. Для датирования объектов в интервале сотен тысяч и миллионов лет используют ^{10}Be . Это долгоживущий ($T_{1/2} = 1,5$ млн лет) космогенный радионуклид, он поступает на поверхность планеты с атмосферными выпадениями. Если предполагать, что удельная активность ^{10}Be в отлагающемся материале постоянна (скорость образования космогенных радионуклидов существенно меняется во всех временных диапазонах, эти изменения необходимо учитывать при датировках), то активность его в толще осадка или ледника будет спадать экспоненциально с глубиной и определяться законом радиоактивного распада. ^{10}Be используют для датирования океанических донных отложений, скорость накопления которых крайне невелика, а также для определения возраста ледников и скоростей роста железно-марганцевых конкреций. Для датирования донных отложений часто применяют радионуклиды уранового ряда, например ^{230}Th и ^{210}Pb (см. [22]).

4.3.3. УСКОРИТЕЛЬНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Традиционные радиометрические методы определения радионуклидов позволяют зарегистрировать единичные акты распада ядер. Однако для радионуклидов с большими периодами полураспада они неэффективны, поскольку за время наблюдения происходит очень малое количество событий, которое трудно зарегистрировать на уровне естественного фона. Поэтому для долгоживущих радионуклидов эффективным методом анализа является масс-спектрометрия, то есть фактический подсчет числа атомов определенной массы. Принципиальное различие между масс-спектрометрическими и радиометрическими методами в том, что последние регистрируют только распадающиеся за время измерения атомы, тогда как с помощью первых происходит непосредственный подсчет определенного типа атомов в

образце. Следовательно, радиометрические методы эффективнее для короткоживущих радионуклидов, поскольку позволяют регистрировать единичные ядра. Относительно недавно (с конца 1970-х гг.) появился новый мощный метод анализа — **ускорительная масс-спектрометрия (УМС)**. Этот метод позволяет определять сверхнизкие количества атомов, на уровне 10^{-16} г/г, или 10^5 – 10^6 атомов. Метод УМС позволяет определять изотопные отношения на уровне 10^{-15} . Чувствительность определения ^{14}C методом УМС примерно в миллион раз выше в сравнении со счетом β -частиц (эффективность регистрации ^{14}C методом УМС составляет около 2%, если считать, что распыляется в ионном источнике 1 мг углерода за 1 ч). Столь высокая чувствительность метода позволяет определять радиоуглеродный возраст объектов вплоть до 57 000 лет массой всего лишь 1 мг в пересчете на углерод.

Исследование естественных архивов обычно связано с определением долгоживущих космогенных радионуклидов (^{14}C , ^{10}Be , ^{36}Cl , ^{26}Al и др.), здесь УМС является основным методом. Однако уже для тех нуклидов, период полураспада которых измеряется годами, масс-спектрометрические методы дают лучший результат. Действительно, в препарате, содержащем 10^5 атомов радионуклида с $T_{1/2} = 3$ года, за сутки происходит всего лишь около 60 актов распада, что практически на пределе возможности детектирования.

В методе УМС происходит разделение ионов, ускоренных до высоких энергий, по массе и заряду. Главным элементом установки (см. рис. 4.12) является тандемный ускоритель. В центре ускорителя находится электрод, к которому приложен высокий положительный потенциал (обычно — миллионы вольт).

Отрицательно заряженные ионы ускоряются электрическим полем и в центре ускорителя проходят через стриппер — углеродную фольгу или газ под низким давлением. При этом происходит перезарядка, и теперь уже положительно заряженные ионы вновь ускоряются электрическим полем.

Метод УМС позволяет свести к минимуму изобарное влияние. Часть элементов отсекается еще на стадии иони-

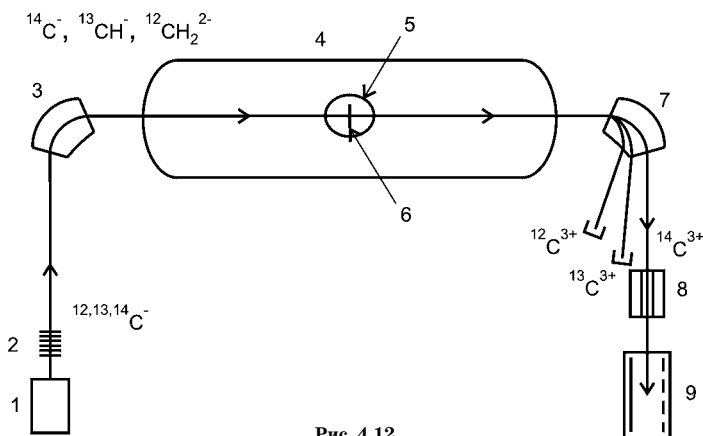


Рис. 4.12
Упрощенная схема установки
для ускорительной масс-спектрометрии:

1 — источник отрицательных ионов; 2 — предварительный ускоритель; 3 — низкоэнергетический масс-спектрометр; 4 — тандемный ускоритель; 5 — высоковольтный терминал, 5–15 МВ; 6 — стриппер; 7 — магнитный анализатор; 8 — фильтр Вина, или электростатический анализатор; 9 — ионизационный детектор.

зации, так как не все элементы образуют устойчивые отрицательные ионы (например, ^{14}N не дает отрицательных ионов и не мешает определению ^{14}C). При перезарядке разрушаются молекулярные ионы, которые могут мешать анализу. Изобарное влияние также устраняется применением специальных анализирующих и детектирующих систем. Например, используют ионизационные камеры, позволяющие мерить скорость энергетических потерь иона в газе. Эта скорость зависит от Z , что дает возможность разделять изобары, например ^{36}Cl и ^{36}S . Также для разделения изобар используют газонаполненные магниты: проходя через газ, ионы с разным Z приобретают разный средний электрический заряд, поэтому траектории их в магнитном поле различаются. Для разделения ионов с близкими массами используют времяпролетные детектирующие системы.

Метод УМС используется в основном для определения долгоживущих радионуклидов (^{14}C , ^{36}Cl , ^{10}Be , ^{63}Ni , ^{41}Ca , ^{236}U , ^{129}I , ^{60}Fe , ^{244}Pu , ^{53}Mn и др.) в сложных по составу объектах, когда радиометрические методы неэффективны.

Основная проблема метода — крайне сложное аппаратурное оформление и высокая стоимость анализов, однако в последние годы он интенсивно развивается, и скоро будут доступны относительно компактные установки, по крайней мере для решения типовой задачи — радиоуглеродного датирования (это более 90% всех анализов методом УМС). Основным этапам развития метода УМС посвящен ряд обзоров.

Именно метод УМС позволил определить ^{60}Fe в железомарганцевых конкрециях и провести их датировку по ^{10}Be [101]. Конкрецию анализировали послойно от периферии к центру, возраст слоев определяли по содержанию космогенного ^{10}Be и обнаружили около 2,5–3 млн лет назад пик ^{60}Fe (рис. 4.13).

Этот радионуклид с периодом полураспада около 1,5 млн лет достаточно редок и интересен тем, что крайне мало процессов, в результате которых он образуется. Конечно, он не мог сохраниться до наших дней с момента образования Земли. Предположительно, источником этого радионуклида являются сверхновые звезды. Таким образом, можно утверждать, что примерно 2,5–3 млн лет назад вещество взорвавшейся сверхновой звезды поступило на Землю.

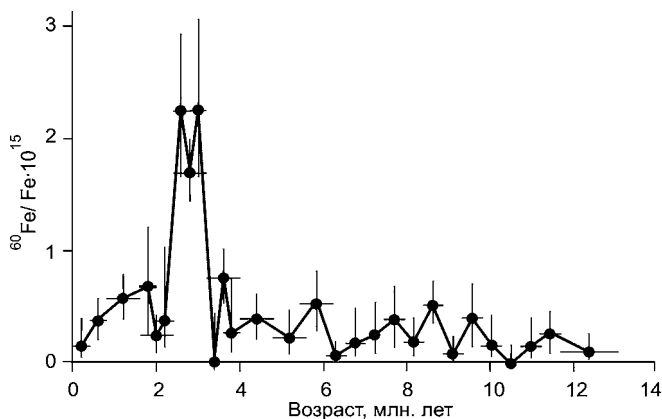


Рис. 4.13

Отношение $^{60}\text{Fe}/\text{Fe}$ в зависимости от возраста слоя железомарганцевой конкреции, отобранной в экваториальной части Тихого океана

4.3.4. РАДИОУГЛЕРОДНОЕ ДАТИРОВАНИЕ

Еще один очень важный и широко известный метод, на котором необходимо остановиться, — радиоуглеродное датирование. Этот метод применяется в науках о Земле и в археологии. Радиоактивный углерод постоянно образуется в верхних слоях атмосферы, главным образом под действием нейтронов вторичного космического излучения: $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$.

Период полураспада радиоуглерода достаточно велик — 5730 лет. Он довольно быстро успевает равномерно распределиться в веществе, которое участвует в биогеохимическом цикле углерода. В атмосфере присутствует в виде CO_2 , растворяется в природных водах, поглощается верхним слоем океана и растениями в процессе фотосинтеза, органическое вещество (в данном контексте термин «органический углерод» указывает на происхождение, а не на химическую форму) употребляется животными в пищу, в процессе дыхания ^{14}C снова выделяется в атмосферу, и т. д. В итоге вся материя, которая участвует в круговороте углерода, характеризуется одним и тем же усредненным содержанием радиоактивного углерода. В норме удельная активность современного радиоактивного углерода — 13,5 актов распада в минуту на 1 г углерода. Когда организм умирает, он перестает интенсивно обмениваться углеродом со средой (питаться, фотосинтезировать, дышать и т. д.). С этого момента распад радиоактивного углерода идет, а пополнения его запаса не происходит. Поэтому если объект содержит в составе около 7 распадов в минуту на 1 г углерода, то он уже примерно 5000 лет как мертв. Таким образом, по радиоактивному углероду можно определить возраст объекта. Датировать можно древесину, ткани, кости и т. д. Работоспособность метода была подтверждена анализом предметов старины, возраст которых был известен точно. Радиоуглеродный метод позволяет датировать образцы в интервале от нескольких сотен до примерно 50 тыс. лет.

Создавая радиоуглеродный метод датирования, У. Либби предполагал, что удельная активность углерода не менялась существенно в течение исторического периода. Впо-

следствии выяснилось, что это не так, что на эту величину влиял ряд факторов:

- изменение магнитного поля Земли: хотя радиоуглерод образуется под действием вторичных нейтронов, их поток определяется интенсивностью первичного космического излучения, состоящего из заряженных частиц, подверженных влиянию магнитного поля;
- колебания солнечной активности;
- изменение климатических условий на Земле и связанные с этим изменения в геохимическом цикле углерода. Учесть влияние климатического фактора на удельную активность углерода можно, сопоставив изменение активности двух космогенных радионуклидов — ^{14}C и ^{10}Be . Они имеют принципиально разное поведение в окружающей среде, архивные записи ^{10}Be в гораздо меньшей степени подвержены влиянию климатических факторов [79, 116].

Фактором, определяющим поток космических лучей на границе атмосферы Земли, а значит, и скорость образования космогенных радионуклидов, является солнечная активность. Рост активности Солнца препятствует проникновению в верхние слои атмосферы галактических космических лучей. Наблюдения за изменениями солнечной активности ведутся с давних времен. Мерой солнечной активности служит количество солнечных пятен, одним из первых их наблюдал в телескоп Галилей в 1610 г. Пример влияния солнечной активности на образование космогенного ^7Be в атмосфере показан на рисунке 4.14.

Наиболее характерны 11-летние циклы солнечной активности, однако имеется и более долгая периодичность, с изменениями порядка сотен лет. Отмечался длительный период спокойного Солнца (1645–1715) — так называемый минимум Маундера, см. [71]. Эти изменения четко прослеживаются по «записям» космогенных радионуклидов в естественных архивах, например, ^{14}C в годичных кольцах деревьев [6, 56]. Помимо Маундеровского минимума существовали и другие периоды низкой солнечной активности (минимумы Шпёрера, Вольфа, Оорта); вследствие отсутствия прямых наблюдений их можно отследить лишь по косвенным призна-

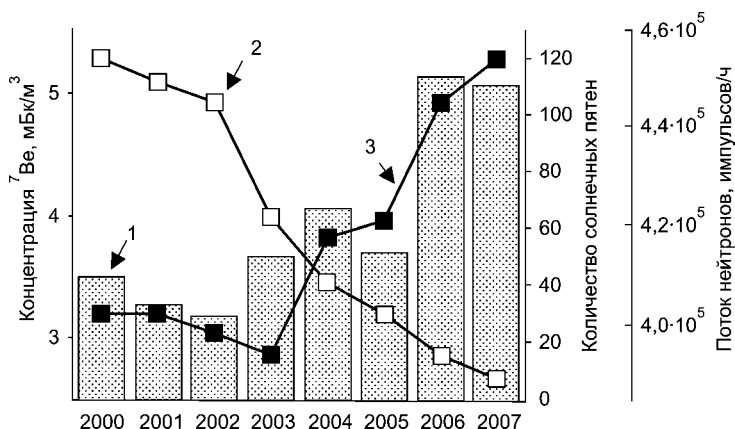


Рис. 4.14

Радиоактивность космогенного ${}^7\text{Be}$ в атмосфере в Японии (1), количество солнечных пятен (2) и поток нейтронов в Туле, Гренландия (3) [98]

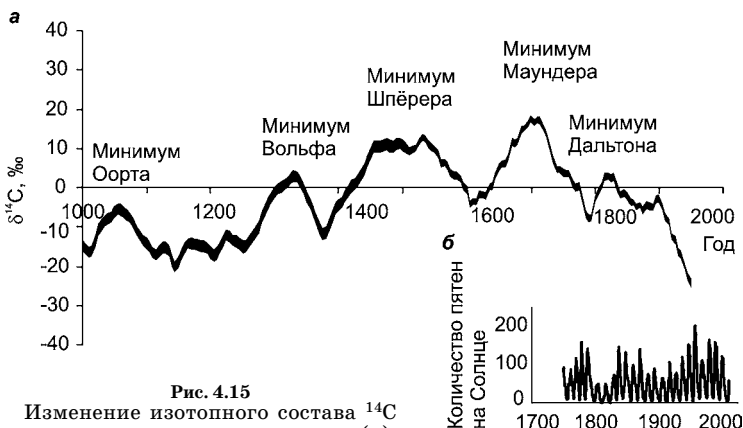


Рис. 4.15

Изменение изотопного состава ${}^{14}\text{C}$ в годичных кольцах деревьев (а) и количество пятен на Солнце (б) за период регулярных астрономических наблюдений

кам (рис. 4.15). Максимумам активности ${}^{14}\text{C}$ соответствуют минимумы солнечной активности. В период минимума Маундера велись лишь эпизодические наблюдения Солнца³⁰.

Многие работы подтверждают связь солнечной активности и климата: более теплые периоды соответствуют бо-

лее активному Солнцу. Это подтверждается, в частности, сопоставлением размеров Большого Алячского ледника в швейцарских Альпах с изменением солнечной активности [57]. Другим примером может служить изменение толщины ежегодных слоев озерных донных отложений в Финляндии [83]. Слои образуются за счет сезонного различия в механизме образования осадка. Весной в половодье после вскрытия водоемов ото льда быстро поступает большое количество плотного минерального обломочного материала (светлая полоса), затем в теплый период осаждаются менее плотный органический материал (темная полоса). Изменения климатических условий влияют как на соотношение толщин светлого и темного слоев, так и на общую толщину годичного слоя. Толщина слоев четко коррелирует с содержанием радиоуглерода (спокойное солнце — низкие температуры — больше атмосферных осадков — более интенсивный паводок). Авторы цитируемых работ склонны связывать Маундеровский минимум с так называемым малым ледниковым периодом — похолоданием, имевшим место в XIV–XIX вв.; напротив, период активного Солнца в Средние века сопровождался теплым климатом (950–1250 гг.). По-видимому, эти климатические аномалии оказали весьма значительное влияние на историю развития цивилизации. Однако механизм воздействия солнечной активности на климат не ясен, поскольку различия в потоках солнечной энергии в период активного и спокойного Солнца слишком малы (порядка 0,1%), чтобы оказать влияние на климат.

Существует ряд гипотез, объясняющих взаимосвязь солнечной активности и климата. Согласно наиболее популярной из них, увеличение потока космических лучей в периоды низкой солнечной активности приводит к ионизации атмосферы, росту числа аэрозольных частиц, а значит, более интенсивному образованию облаков [143]. Однако пока взаимосвязь космических лучей и климата однозначно не доказана, анализу этой проблемы посвящен обзор [146].

³⁰ Источник данных для этого рисунка — <http://www.radiocarbon.org/IntCal04%20files/intcal04.14c> и http://solarscience.msfc.nasa.gov/greenwch/spot_num.txt. Результаты ежемесячных наблюдений числа солнечных пятен сглажены 12-точечным фильтром.

Магнитное поле Земли также препятствует проникновению космического излучения и тем самым снижает скорость образования космогенных радионуклидов. Независимыми методами восстановлено изменение геомагнитного поля в прошлом. Эти изменения носят долгопериодический характер (10^3 – 10^4 лет). За последние 200 тыс. лет наблюдалось несколько минимумов напряженности поля, последний из них примерно 30–40 тыс. лет назад (событие Лашамп), когда напряженность поля составляла примерно 10% от нынешней величины. Эти минимумы четко коррелируют с максимумами скорости образования ^{10}Be [79].

Чтобы учесть изменения содержания ^{14}C , прокалибровать метод, используются уже упоминавшиеся методы дендрохронологии. Можно проанализировать годовые кольца деревьев, возраст которых нам известен точно, и определить в них содержание ^{14}C , построив таким образом калибровочную кривую, учитывающую вариации ^{14}C в атмосфере (рис. 4.16).

Результат анализа дает радиоуглеродный возраст, который затем пересчитывают в абсолютный. Радиоуглеродный возраст отсчитывается от 1950 г.

Дендрохронологическая калибровка охватывает более 12 тыс. лет. В целом скорость образования радиоуглерода за это время постепенно снижалась.

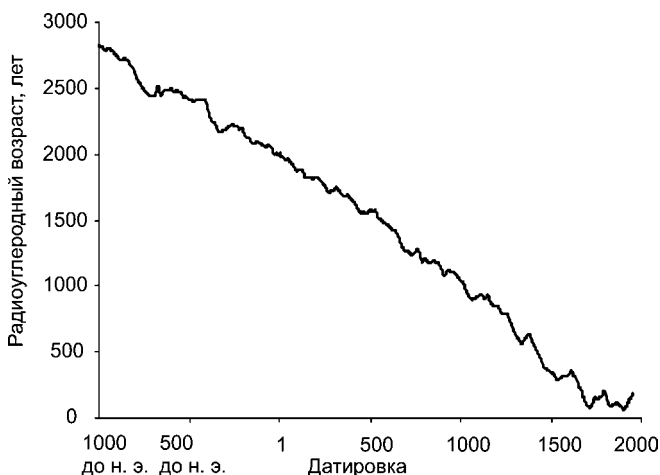


Рис. 4.16

Фрагмент калибровочной кривой для датировки радиоуглеродным методом

Продлить дендрохронологическую калибровку в прошлое можно по результатам определения радиоуглерода в донных отложениях, кораллах и др. Однако при этом надо учитывать тот факт, что в глубинных водах содержание ^{14}C ниже, чем в поверхностных, поскольку они уже относительно давно изолированы от атмосферы. Поэтому те организмы, что усваивают углерод из глубинных вод океана, будут казаться старше, чем есть на самом деле.

С недавних пор антропогенные факторы также влияют на содержание ^{14}C в атмосфере. Примерно с начала XX в. продолжается интенсивное развитие промышленности, которая потребляет много ископаемого топлива. Нефть и каменный уголь не содержат радиоактивного углерода, потому что они сформировались очень давно, и радиоактивный углерод за это время в них давно распался. Поэтому в атмосферу стало поступать много древнего CO_2 , древний углерод стал разбавлять атмосферный, и содержание ^{14}C стало понемногу снижаться. Это явление называется **эффектом Зюсса**.

Второй эффект имеет противоположное и существенно большее влияние — это испытания ядерного оружия, которые интенсивно проводились в конце 1950-х — начале 1960-х гг. Нейтроны, образующиеся при взрыве, приводили к образованию значительного количества техногенного ^{14}C в атмосфере. Таким образом, с начала до середины XX в. наблюдалось постепенное снижение удельной активности «живого» углерода, а затем наблюдался резкий всплеск (см. рис. 4.20), который можно использовать как характерный маркер при датировании недавних событий.

Радиоуглерод, в том числе и «бомбового» происхождения, позволил выявить закономерности так называемого большого океанического конвейера, или термохалинной циркуляции. Речь идет о движении водных масс, вызванном неоднородностью их плотности. Плотность, в свою очередь, определяется двумя факторами — температурой воды и соленостью. Одной из важнейших ветвей термохалинной циркуляции является теплое поверхностное течение Гольфстрим (подробнее см. [12, 62]). По содержанию ^{14}C можно

определить «возраст» водной массы, то есть оценить, сколько прошло времени с тех пор, когда она контактировала с атмосферой, насыщенной современным углекислым газом. В ходе многолетнего проекта GEOSECS (Geochemical Ocean Sections, 1971–1978) было впервые проведено исследование трехмерного распределения ^{14}C в Мировом океане.

Удалось установить, что возраст глубинных вод Северной Атлантики составляет примерно 100 лет, а северной части Тихого океана — примерно 2000.

4.4. ПОСТУПЛЕНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРИРОДУ

В общественном сознании самое явление радиоактивности привыкли связывать с деятельностью человека, и вопрос о том, как человеческая деятельность в этой области сказывается на здоровье людей, волнует очень многих.

4.4.1. ЯДЕРНЫЕ ВЗРЫВЫ

Событий, которые приводили к поступлению радионуклидов в окружающую среду, было достаточно много, но самыми масштабными из них по количеству выброшенных радионуклидов были испытания ядерного оружия. Первые испытания были проведены в Соединенных Штатах в 1945 г., в том же году — атомные бомбардировки японских городов Хиросима и Нагасаки, жертвами которых стали около 200 тыс. человек. В Советском Союзе первые испытания ядерного оружия имели место в 1949 г. Потом ядерные взрывы стали принимать массовый характер. Взрывы проводили практически всюду: в атмосфере, на малых и больших высотах, на поверхности и под землей, под водой и в космосе.

Мест, где проводились ядерные взрывы, было несколько. В СССР имелось два полигона — Семипалатинский в Казахстане и Северный на Новой Земле.

Кроме того, был проведен ряд так называемых «мирных» ядерных взрывов, цели у них были разные: глубинная сейсморазведка, создание подземных емкостей для хранения газоконденсата. Несколько взрывов были сделаны в рамках печально известной программы поворота северных рек на юг. «Мирные» ядерные взрывы проводили и в США.

Естественно, все это приводило к поступлению очень большого количества радионуклидов в окружающую среду. Ситуация стала принимать угрожающий характер, и в 1963 г. был заключен договор о запрещении испытаний ядерного оружия в атмосфере, в космическом пространстве и под водой. Договор подписали три ведущие ядерные страны — США, СССР и Великобритания. Большую часть взрывов проводили именно СССР и США. После подписания Московского договора интенсивность радиоактивных выпадений стала резко снижаться, потому что с тех пор большую часть взрывов проводили под землей (рис. 4.17).

Некоторое замедление темпов снижения в начале 1970-х гг. вызвано тем, что Франция и Китай не присоединились к договору, и некоторое время продолжали ядерные взрывы в атмосфере. Сейчас практически во всех странах заморожены программы испытаний ядерного оружия; последний взрыв, который широко освещался в прессе, проведен Северной Кореей.

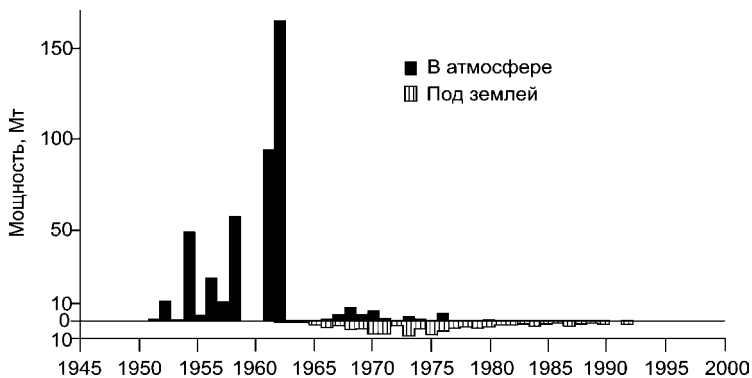


Рис. 4.17

Суммарная мощность ядерных взрывов, проведенных в атмосфере и под землей [130]

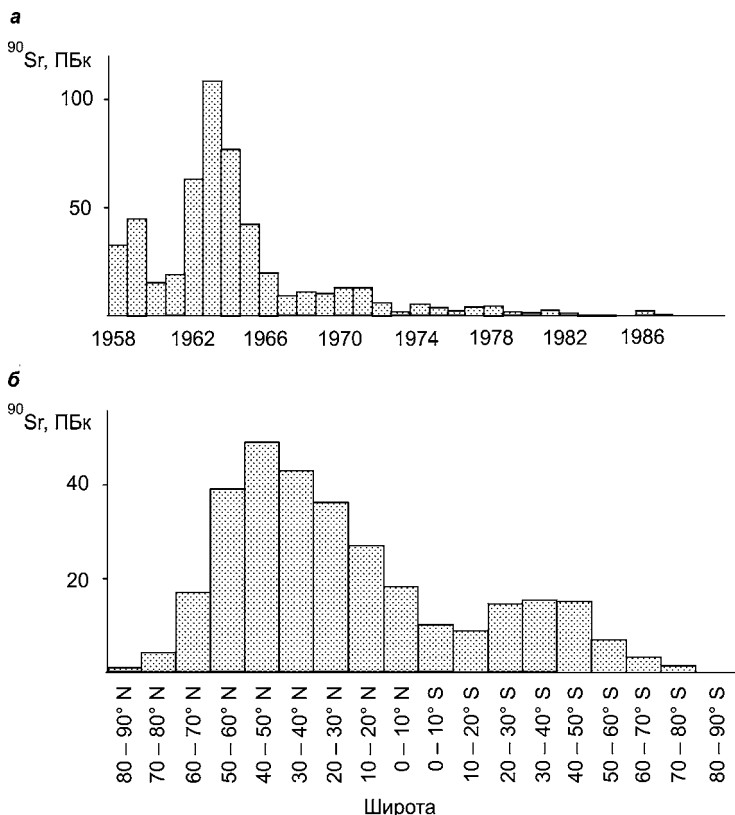


Рис. 4.18

Распределение во времени (а) и пространстве (б) радиоактивных выпадений на примере ^{90}Sr в период 1958–1988 гг. [115]

Широтное распределение продуктов глобальных выпадений определяется в большей мере климатическими факторами, чем расположением полигонов. Максимум выпадений приходится на широту 40–50° и в Северном, и в Южном полушарии (рис. 4.18).

При ядерном взрыве в атмосфере и на поверхности планеты большое количество осколков деления поступает в окружающую среду. Осколки деления конденсируются и оседают на поверхности аэрозольных частиц. При этом происходит фракционирование: первыми конденсируются ме-

нее летучие радионуклиды, соответственно они мигрируют на меньшие расстояния. Частицы относительно крупного размера быстро выпадают на поверхность, связанные с ними радионуклиды распределяются локально [16].

Радиоактивные частицы субмикронного размера могут попасть в стратосферу. Поскольку обмен между стратосферой и тропосферой³¹ происходит медленно (время пребывания радионуклидов в стратосфере составляет около года), радионуклиды распределяются по всему земному шару. Взрывов в атмосфере давно не проводят, но в выпадениях по-прежнему можно без труда обнаружить, например, ^{137}Cs .

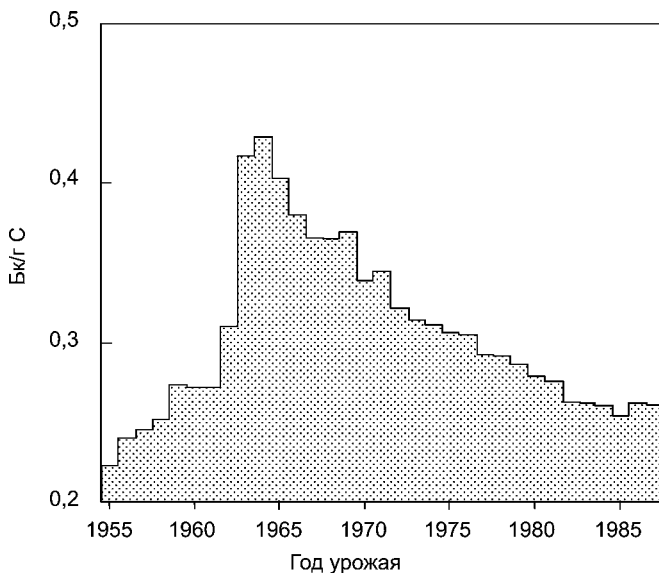


Рис. 4.19
Содержание ^{14}C в австрийских винах
в зависимости от года сбора урожая [138]

³¹ Тропосфера — нижний слой атмосферы, примерно до 12 км, отличающийся понижением температуры с высотой, интенсивной конвекцией; именно тропосферные процессы определяют погоду. От стратосферы она отделена промежуточным слоем — тропопаузой. Стратосфера простирается до высот около 50 км, температура в стратосфере с высотой, напротив, растет.

^{14}C в винах. В результате ядерных взрывов количество радиоуглерода в атмосфере выросло. Масштаб изменений можно видеть на рисунке 4.19, который показывает содержание радиоактивного углерода в австрийских винах.

Сопоставив кривые на рисунках 4.17–4.19, можно оценить время выведения различных радионуклидов из атмосферы. Видно, что газообразный $^{14}\text{CO}_2$ выводится из атмосферы в несколько раз медленнее, чем ^{90}Sr , связанный с аэрозольными частицами. Наблюдения за содержанием «бомбового» радиоуглерода в атмосфере Северного и Южного полушария показали, что примерно с конца 1960-х гг. не наблюдается существенных различий между полушариями. Значит, в течение нескольких лет атмосфера практически полностью перемешивается и удельная активность углерода усредняется. Отсюда можно сделать вывод о совместимости дендрохронологических калибровочных шкал, полученных для разных мест [69].

Кривая на рисунке 4.19 интересна еще и тем, что, анализируя содержание ^{14}C в вине, можно определить год сбора винограда, тем самым отличить качественное вино от подделки. Анализ на содержание ^{14}C позволяет определить также происхождение спирта в составе алкогольных напитков. Пищевой спирт делают из растительного сырья, поэтому он содержит в составе ^{14}C , а технический часто делают гидролизом этилена, то есть он происходит из нефтепродуктов (ископаемого сырья), а значит, ^{14}C в его составе давно распался.

4.4.2.

ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ПРЕДПРИЯТИЙ ЯТЦ

Помимо взрывов в атмосфере, существенный вклад в загрязнение окружающей среды внесли предприятия ЯТЦ. Они есть во многих странах, в том числе в России, США, Великобритании и Франции. В этих странах развита ядерная энергетика, и они имеют ядерное оружие. Плутоний для боеголовок получают облучением урана нейтронами в реакторе. Дальше плутоний отделяют от урана и осколков деления, это сложный технологический процесс, в котором образуются большие объемы радиоактивных отходов разных уровней активности и разной химической природы. Топливо атомных станций, облученное нейтронами в процессе производства электроэнергии, также во многих странах подвергают переработке.

Любая ядерная деятельность приводит к образованию радиоактивных отходов, и часто на предприятиях ЯТЦ

запланированы сбросы некоторого количества отходов, обычно средне- или низкоактивных, в окружающую среду. Существуют разные способы избавиться от радиоактивных отходов. Либо их закачивают в подземные горизонты, как это делают в Томске, либо сливают в открытые технологические водоемы, как это многие годы происходило в Челябинской области или в Хэнфорде (США), либо разбавляют и сливают в море, как в Британии и во Франции. Наиболее активную и компактную часть обычно помещают в специальные хранилища, что должно исключить контакт с окружающей средой. Таким образом, деятельность предприятий ЯТЦ неизбежно приводит к загрязнению окружающей среды. Обычно она носит более или менее локальный или региональный характер, иногда приводит к загрязнению обширных территорий и акваторий. Например, те радиоактивные отходы, которые сбрасываются в Ирландское море, прослеживаются в Северной Атлантике и в Центральной Арктике.

4.4.3.

АВАРИИ НА АЭС: ЧЕРНОБЫЛЬ И ФУКУСИМА

Еще одним источником загрязнения природной среды стали аварии на ядерных объектах. Авария на Чернобыльской атомной электростанции 26 апреля 1986 г. стала наиболее крупной техногенной катастрофой в истории человечества. Она привела к загрязнению территории многих стран, масштаб ее в основном ограничивался пределами Европы. Спустя 25 лет, 11 марта 2011 г. произошла авария на японской АЭС «Фукусима-1». При этой аварии в окружающую среду в результате взрыва поступили в основном летучие радионуклиды — ^{131}I , ^{132}Te , ^{134}Cs , ^{137}Cs . Оценки количества поступившего ^{131}I ($1,3 \cdot 10^{17}$ Бк) и ^{137}Cs ($1,1 \cdot 10^{16}$ Бк) составляют примерно 10% от аналогичной величины для Чернобыля. В отличие от Чернобыльской аварии, где загрязнению подверглись населенные территории Европы, после аварии на Фукусиме значительная часть выброса господствующими ветрами была вынесена в Тихий океан.

4.5. ПУТИ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРИРОДЕ

4.5.1. АТМОСФЕРНЫЕ ПУТИ МИГРАЦИИ: ЧЕРНОБЫЛЬ

В атмосфере перенос радионуклидов происходит по-разному — в зависимости от их летучести и от формы, в которой они поступили в атмосферу. Миграцию в атмосфере довольно трудно предсказать, она определяется совокупностью быстро меняющихся метеоусловий: движением воздушных масс, вертикальной стратификацией атмосферы — градиентом температуры и влажности, наличием слоев инверсии, задерживающих вертикальные конвективные потоки воздуха. Выпадающие осадки промывают атмосферу, радионуклиды захватываются каплями дождя или хлопьями снега и выпадают на поверхность Земли.

Примером атмосферного переноса радионуклидов может служить развитие Чернобыльской аварии. Поступление радионуклидов из реактора в атмосферу продолжалось с 26 апреля по 6 мая 1986 г. Летучие радионуклиды мигрировали в газовой фазе (^{133}Xe , ^{131}I) или конденсировались в виде частиц субмикронного размера ($^{129\text{m}}$, ^{132}Te , 134 , 136 , ^{137}Cs , ^{125}Sb). В таком виде они способны мигрировать на большие расстояния. Нелетучие радионуклиды (^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{99}Mo , 141 , ^{144}Ce , ^{239}Np , 239 , ^{240}Pu) связаны с микрочастицами ядерного топлива (обычно крупнее 10 мкм). Эти частицы тяжелые и, как правило, переносились не более чем на десятки километров. Промежуточное положение занимали изотопы стронция и рутения, хотя большая часть этих радионуклидов (> 90%) связана именно с топливными частицами. Поэтому основная часть ^{90}Sr осела в пределах нескольких десятков километров от станции, почти весь плутоний остался в пределах 30-километровой зоны.

Радионуклидный состав выбросов в различные дни был неодинаков, поскольку изменялась температура в разрушенном реакторе.



Рис. 4.20

Рассчитанное перемещение радиоактивных выбросов в первые дни после аварии на ЧАЭС по данным метеонаблюдений [73]

Направление движения воздушных масс несколько раз менялось во время развития аварии, облака двигались в разные стороны, в некоторых местах выпадали осадки, что привело к крайне неравномерному «пятнистому» радиоактивному загрязнению поверхности (рис. 4.20).

Больше всего в результате аварии пострадали Украина, Россия и Беларусь. Вскоре после аварии были эвакуированы 116 тыс. чел., в последующие годы переселено еще 220 тыс. Около 600 тыс. человек принимали участие в ликвидации последствий. На загрязненных территориях ($> 37 \text{ кБк/м}^2 \text{ }^{137}\text{Cs}$)³² в этих странах проживает около 5 млн чел. На территории этих стран пришлось около 70% от общей активности выпадений ^{137}Cs в Европе. Серьезный ущерб был нанесен странам Западной и Северной Европы. Например, в предгорьях Альп, в некоторых районах Швеции, Финляндии, Греции, Болгарии уровень загрязнений

³² Такой уровень поверхностного загрязнения примерно на порядок выше, чем загрязнение в Европе в результате глобальных выпадений. Проживание на территории с таким уровнем загрязнения дает дополнительный вклад 1 мЗв в годовую дозу облучения [29].

превысил контрольную величину 37 кБк/м^2 . В Южной Баварии, где радионуклиды выпали с дождем, уровень загрязнения территории оказался выше, чем в Киеве, где осадков не было [16].

4.5.2. ПИЩЕВЫЕ ЦЕПОЧКИ

После аварии на ЧАЭС отчетливо проявились некоторые закономерности поведения радионуклидов в пищевых цепочках. В первые недели после аварии одним из наиболее опасных радионуклидов был ^{131}I ($T_{1/2} = 8$ сут). Поскольку он весьма летуч и образуется в большом количестве при делении урана, то его очень много поступило в окружающую среду. С атмосферными выпадениями радиоактивный йод осел на траву. Загрязненной травой питались коровы, и радионуклид концентрировался в молоке. Поэтому наиболее пострадавшей частью населения загрязненных территорий оказались дети. Основной проблемой стал рак щитовидной железы. Этот орган усваивает йод из кровотока, в том числе и ^{131}I . По данным ВОЗ, за период 1992–2002 гг. среди жителей загрязненных территорий выявлено более 4000 случаев рака, значительная часть которых связана с облучением [29].

Иногда накопление радионуклидов в пищевых цепочках бывает весьма непредсказуемо, и заранее трудно сказать, какой продукт питания будет иметь наибольшую радиоактивность и какая социальная группа пострадает в результате. Так, после испытаний ядерного оружия на Новой Земле, а потом и после аварии на ЧАЭС наиболее сильно пострадали в результате ядерной деятельности человечества представители малочисленных северных народов — саамы, лапландцы, эскимосы, ненцы. Так случилось потому, что основой рациона у них является оленьё мясо. А до 90% рациона оленей в зимнее время составляют лишайники. Лишайники — многолетние организмы, они покрывают большие площади и усваивают питательные вещества и микроэлементы из атмосферных выпадений. То есть это идеальная система для сбора радиоактивных выпадений. Олени объедают лишайники с больших площадей, и радионуклиды

накапливаются в них, потом переходят в организм человека. На рисунке 4.21 можно видеть различия в содержании радионуклидов в теле оленеводов и контрольных групп населения. Различия составляют 2–3 порядка.

Данная ситуация показывает нам своего рода изнанку технического прогресса. Отсюда можно сделать вывод, что к техническому прогрессу, в том числе и в сфере энергетики, нельзя подходить только с экономических позиций со-

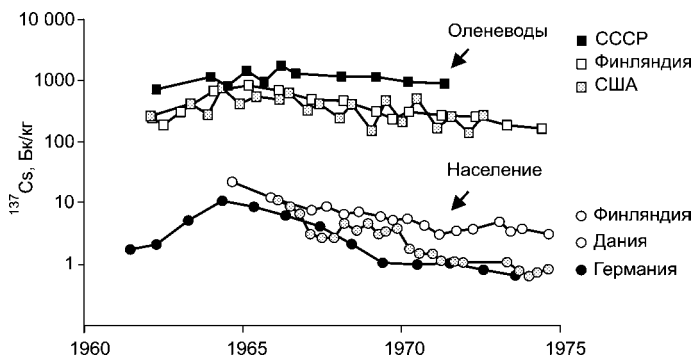


Рис. 4.21
Содержание ^{137}Cs в организме оленеводов и жителей, не связанных с этой деятельностью [127]



Рис. 4.22
Удельная активность ^{137}Cs в лишайниках, мясе оленей и в организме жителей Лапландии [127]

поставления затрат и прибылей. Принято считать, что если прибыли от развития новой технологии или строительства промышленного объекта превышают издержки, то такая деятельность оправдана, но это не вполне корректный подход, потому что часто забывают о том, что плюсы достаются одним, а затраты ложатся на плечи других социальных групп.

Рис. 4.22 позволяет проследить, как происходит концентрирование радионуклидов в той же пищевой цепочке. Нижняя кривая показывает содержание ^{137}Cs в лишайниках, средняя — в оленьем мясе, и верхняя — в теле тех, кто этим мясом питается. Очевидно, первый максимум обусловлен ядерными взрывами начала 1960-х гг., затем идет спад после Московского договора. Далее на кривой разрыв: по-видимому, в этот период прекратили регулярный мониторинг в связи с отсутствием такой необходимости. В 1986 г. снова наблюдается всплеск активности сначала в лишайниках, с годичной задержкой — в мясе оленей, потом — в организмах людей. Период полувыведения цезия из организма оленей составляет 27 сут., из человеческого организма — около 100. Можно считать, что удельная активность ^{137}Cs в человеческом теле, равная 1 кБк/кг, соответствует годовой дозе 2,5 мЗв, то есть приводит к удвоению годовой дозы [150].

4.5.3. ПЕРЕНОС ПОЧВА — РАСТЕНИЕ. ГОРЯЧИЕ ЧАСТИЦЫ

После Чернобыльской аварии в дальнейшем наиболее значимыми радионуклидами стали ^{137}Cs и, в меньшей степени, ^{90}Sr . Они усваивались сельскохозяйственными растениями и с пищей поступали в организм людей. Способность радионуклида переходить из почвы в растение зависит от многих факторов. Во многом поведение определяется тем, в какой форме радионуклид попал в почву. Как уже упоминалось, основных форм было две. Так, радионуклиды конденсировались и оседали с аэрозолями в виде тонкодисперсных частиц, эта форма легко растворялась в воде и усваивалась растениями. Другая форма — это «горячие частицы», топливные фрагменты размером в десятки и сотни микрометров.

Дальнейшая их судьба зависела от многих факторов, прежде всего от кислотности и окислительно-восстановительного потенциала почвенных растворов. При рН 4 период половинного разрушения их составляет около года, тогда как в щелочной среде — более 10 лет. Именно «горячие частицы» приводят к постепенному высвобождению радионуклидов в окружающую среду в течение многих лет. Окислительные условия способствуют растворению топливных частиц за счет образования соединений шестивалентного урана.

Способность растений усваивать радиоактивный цезий зависит от содержания глинистых минералов в почве, органического вещества, а также калия. В почвах, бедных калием, усвоение цезия может быть более существенным, точно так же в почвах, бедных кальцием, увеличивается усвоение стронция. Большое количество органических веществ и малое количество глинистых минералов способствуют усвоению цезия.

4.5.4. ЛЕСНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ

В лесных экосистемах радионуклиды, в частности ^{137}Cs , способны прочно удерживаться, накапливаясь в верхнем слое почвы. После Чернобыльской аварии стало ясно, что самоочищение лесов происходит крайне медленно, уменьшение активности ^{137}Cs определяется периодом его полураспада. Радионуклиды могут концентрироваться в некоторых видах грибов, содержание ^{137}Cs в грибах, выросших на загрязненных территориях, достигало единиц МБк/кг сухого веса и практически не уменьшилось с 1991 по 1999 г. [73]. Употребление грибов в пищу иногда давало основной вклад в дозу облучения жителей загрязненных территорий.

4.5.5. ВОДНЫЕ ПУТИ МИГРАЦИИ

Миграция радионуклидов водными путями более предсказуема, чем воздушная, она определяется:

- химическими свойствами радионуклида (зарядом иона, образованием катионных либо анионных форм, способностью к гидролизу);

- направлением и скоростью переноса водных масс;
- содержанием в воде взвешенного вещества и его составом;
- химическим состав вод.

Для радионуклидов, имеющих различные степени окисления (^{99}Tc , ^{238}U , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{51}Cr и др.), миграция существенно зависит от окислительно-восстановительного потенциала среды, как правило, высшие степени окисления мигрируют

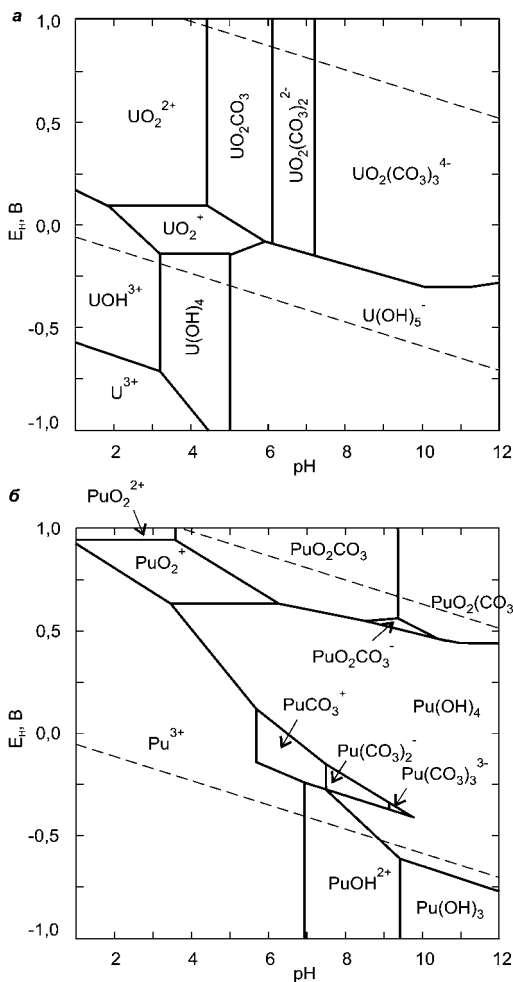


Рис. 4.23
Преобладающие формы урана (а) и плутония (б) в зависимости от pH и окислительно-восстановительного потенциала. Результаты расчета. Условия: концентрация карбонатов 10^{-2} М, концентрация металла 10^{-10} М, 25°C , 1 бар

легче. На миграционную способность актинидов существенно влияет содержание растворенного CO_2 , поскольку они образуют прочные растворимые карбонатные анионные комплексы (рис. 4.23).

Малоподвижны те радионуклиды, которые легко гидролизуются, образуют катионы с высоким зарядом. Напротив, легко мигрируют нуклиды, образующие анионные формы, например уже упоминавшийся уран, который в природных водах присутствует в форме устойчивого карбонатного комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, или технеций, присутствующий в форме пертехнат-иона TcO_4^- . Большое количество взвеси, которое часто наблюдается в пресных водах, препятствует миграции радионуклидов. Так, цезий прочно сорбируется глинистыми минералами, хотя, казалось бы, как щелочной металл, он должен легко мигрировать. Тогда как стронций, напротив, присутствует в природных водах в растворенной форме, практически не сорбируется взвесью и легко переносится на большие расстояния. Образование коллоидов может способствовать миграции радионуклидов. Например, в местах проведения подземных ядерных взрывов в Неваде обнаружили миграцию ^{239}Pu с коллоидной фракцией природных вод на расстояние в 1,3 км в течение 15 лет [96]. В качестве примеров миграции радионуклидов с речными водами мы рассмотрим две сильно различающиеся системы — Енисей и Днепр.

На Енисее расположено одно из крупнейших предприятий ЯТЦ — Красноярский горно-химический комбинат, реакторы которого в течение многих лет сбрасывали охлаждающую воду в Енисей, что привело к загрязнению реки и Карского моря техногенными радионуклидами. Рис. 4.24, построенный по результатам мониторинга в 1985–1991 гг., позволяет выявить различия в миграции некоторых радионуклидов.

Наиболее подвижными оказались ^{24}Na и ^{51}Cr , присутствующие в растворенной форме; более склонны к связыванию со взвесью оказались Sc , Mn , Fe , Co , Zn . Промежуточное положение занимали ^{137}Cs и ^{32}P . Последний радионуклид в наибольшей степени способен накапливаться в рыбе.

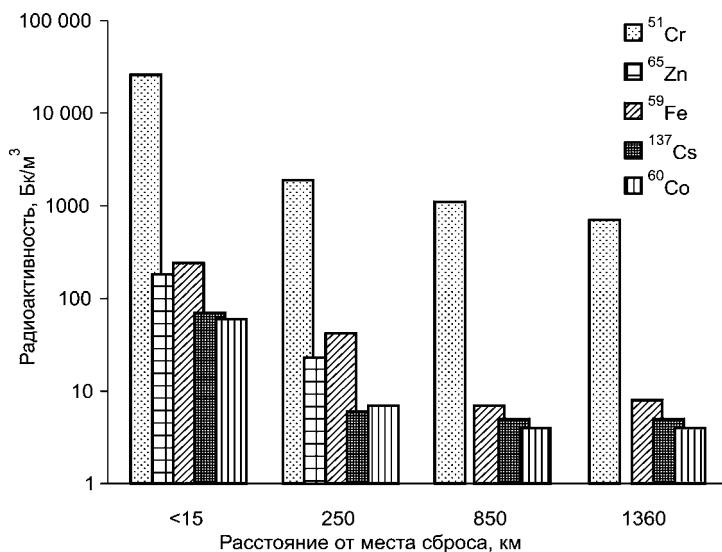


Рис. 4.24

Техногенные радионуклиды в воде Енисея.

Данные для расстояний 250, 850, 1360 км соответствуют средним значениям за 1985–1991 гг. Для ближней зоны результаты получены в 1991 г. [147]

Различия в поведении цезия и стронция ярко проявились в Днепровской системе после аварии на ЧАЭС. Днепр в среднем и нижнем течении представляет собой систему водохранилищ. Вода в них течет медленно, путь от верховья до устья занимает около года [93]. В стоячей воде, богатой взвесью, многие растворенные вещества легко сорбируются на твердых частицах и оседают на дно. Только 3% ¹³⁷Cs, поступившего в Днепровскую систему, достигло Черного моря, тогда как около 43% ⁹⁰Sr прошло весь каскад водохранилищ [136]. Соотношение ⁹⁰Sr/¹³⁷Cs в пробах, отобранных в Каховском водохранилище в марте 1987 г., достигало 300, тогда как после аварии в атмосферных выпадениях оно было около 0,2.

На рисунке 4.25 показаны изменения активности ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr с июля 1986 г. по май 1988 г. в водах Каховского водохранилища — последнего резервуара Днепровского каскада.

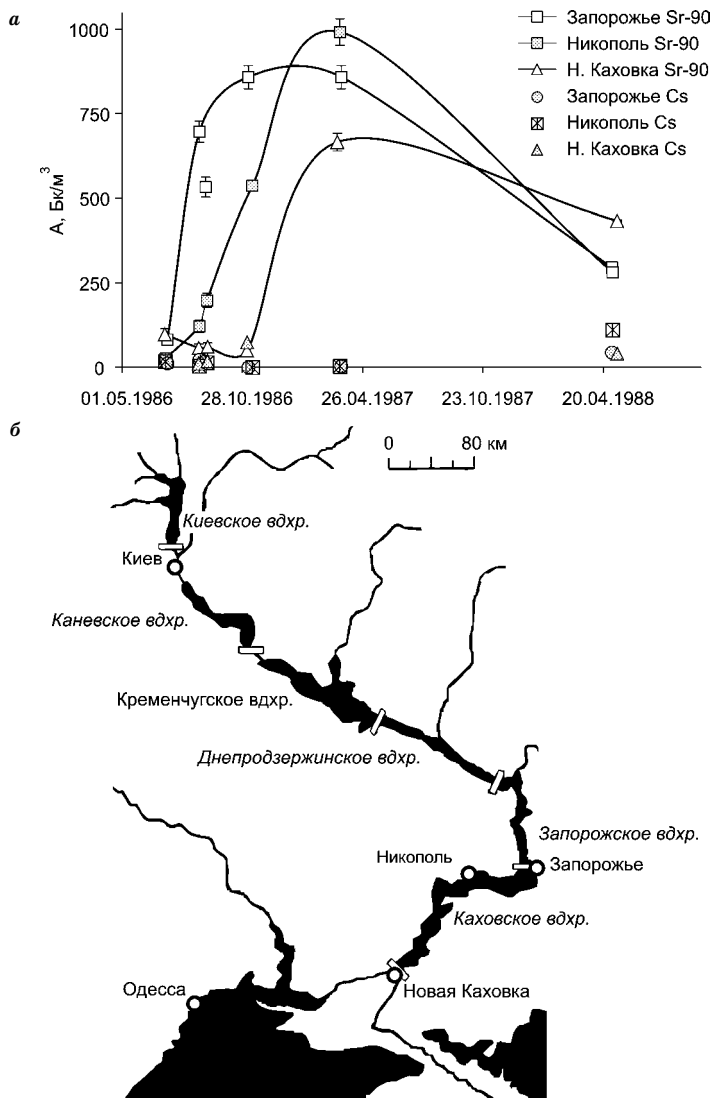


Рис. 4.25
Изменение содержания ^{90}Sr и ^{137}Cs в водах Каховского водохранилища с июля 1986 г. по май 1988 г. (а) [124]; карта Днепровского каскада водохранилищ с местами пробоотбора (б)

Пробы отбирали в северной (Запорожье), центральной (Никополь) и южной (Новая Каховка) частях водохранилища. Хорошо видно, как фронт стронция проходит через водохранилище дальше в Черное море, тогда как цезия не видно, он весь осел на дно верхних водохранилищ.

4.5.6. РАДИОНУКЛИДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ

В морской среде поведение радионуклидов сильно отличается от поведения в пресных водах. Во-первых, морская вода имеет высокое содержание солей (в среднем около 35 г/л), во-вторых, обычно включает гораздо меньше взвешенного вещества. Поэтому поведение многих радионуклидов гораздо более консервативно, то есть они в большей степени склонны находиться в растворенной форме и в меньшей степени отлагаться в осадки, это касается и цезия, и плутония. Способность радионуклида связываться со взвесью и переходить в донные осадки принято характеризовать **коэффициентом распределения** — отношением удельной активности во взвеси и в растворенной форме. Усредненные величины для ^{90}Sr составляют $2 \cdot 10^2$ л/кг, для ^{137}Cs — $2 \cdot 10^3$ л/кг, для плутония — $1 \cdot 10^5$ л/кг³³. Коэффициент распределения, очевидно, зависит от состава и размера частиц взвеси.

Вертикальная миграция искусственных радионуклидов в морской среде может происходить довольно быстро. После аварии на ЧАЭС было обнаружено, что радионуклиды, связанные со взвесью, оказались на глубине 200 м примерно через неделю после выпадения на поверхность акватории. Показано, что в этом случае радионуклиды оседали в составе компактных и плотных частиц — продуктов жизнедеятельности зоопланктона (рис. 4.26). Максимум активности радионуклидов в атмосфере вблизи места постановки ловушек наблюдался 3 мая.

³³ Плутоний может присутствовать в морской воде в различных степенях окисления, K_D для Pu(IV) составляет порядка 10^6 , для Pu(V) — 10^4 л/кг. Приведенные величины соответствуют открытому океану. Обзор имеющихся данных по коэффициентам распределения химических элементов в морской среде приведен в отчете МАГАТЭ [139].

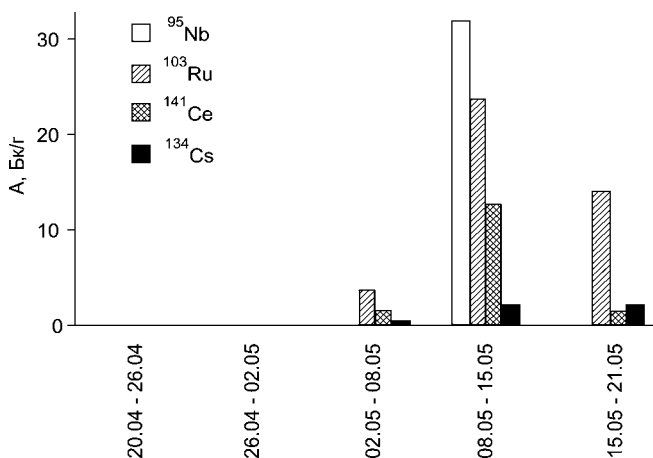


Рис. 4.26

Удельная радиоактивность осадочного материала, собранного седиментационными ловушками³⁴ на глубине 200 м в северо-западной части Средиземного моря весной 1986 г. [78]

Практически весь ^{137}Cs оставался в водной толще, тогда как около 10% РЗЭ быстро выводилось из верхних 200 м.

В эстуариях, в зоне смешения речной и морской воды, происходит интенсивное удаление в осадок многих металлов и радионуклидов. Граница река–море является частным случаем геохимического барьера.

Геохимический барьер — это узкая область, граница раздела, в пределах которой резко меняются различные свойства среды, что приводит к скачкообразному изменению концентраций различных веществ. Примерами таких барьеров могут служить границы раздела водная толща — донные осадки, минерал — природная вода или океан — атмосфера.

На геохимическом барьере река–море меняется сразу ряд параметров. Во-первых, гидродинамический режим: в реке вода течет быстро, в месте впадения в море она резко замед-

³⁴ Седиментационная ловушка — это пробоотборник для оседающего в водной толще вещества, представляет собой закрепленный на заданной глубине с помощью якоря и буя цилиндр или конус, в нижней части которого установлен сосуд с фиксирующим раствором для сбора оседающего материала.

ляется. Во-вторых, соленость: в пределах нескольких километров происходит переход от пресной воды к воде морской. Это изменение приводит к осаждению большого количества взвеси за счет коагуляции коллоидов в соленой воде и уменьшения скорости течения. Здесь же происходит интенсивный захват и сорбция радионуклидов на частицах взвеси. В-третьих, вода просветляется за счет осаждения примесей, и в ней развивается фитопланктон, усваивающий

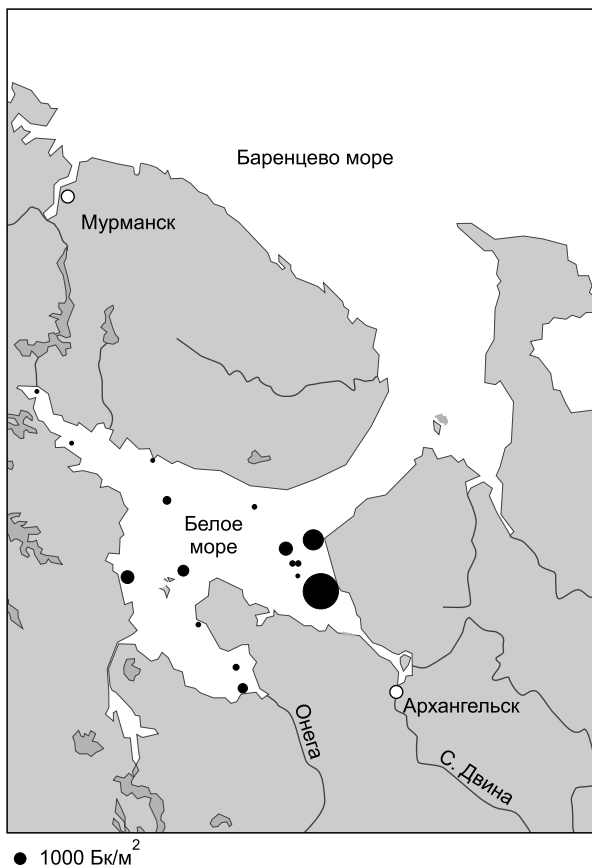


Рис. 4.27

Содержание ^{137}Cs в донных отложениях Белого моря, диаметр маркера пропорционален запасу ^{137}Cs (Бк/м²) [3]

растворимые вещества [26]. Поэтому многие радионуклиды и тяжелые металлы способны концентрироваться на границе река-море. Примером может служить эстуарий Северной Двины, впадающей в Белое море севернее Архангельска. В месте смешения речных и морских вод содержание ^{137}Cs в донных отложениях (Бк/м²) выше, чем в среднем по акватории Белого моря (рис. 4.27).

4.5.7. МИГРАЦИЯ В ПОЛЯРНЫХ РЕГИОНАХ. РОЛЬ ЛЕДОВОГО ПОКРОВА

В полярных областях существенный вклад в миграцию радионуклидов дает перенос с дрейфующими льдами. Основное направление дрейфа льдов в центральном Арктическом бассейне — от берегов Сибири к побережью Северной Америки. Об этом стало известно после экспедиции американского корабля «Жаннетта», погибшего 13 июня 1881 г. к северу от Новосибирских островов. Три года спустя, в июне 1884 г. на другом конце света у южной оконечности Гренландии были обнаружены предметы, принадлежавшие членам команды «Жаннетты». Позже трансполярный дрейф льдов пытался использовать Нансен (Норвежская полярная экспедиция 1893–1896 гг.), чтобы достичь полюса. «Фрам» Нансена вмерз во льды несколько западнее Новосибирских островов. Дрейф «Фрама» также занял три года.

Двигаясь от устьев сибирских рек в Северную Атлантику, льды также служат «транспортным средством» для быстрого переноса различных веществ, в том числе тяжелых металлов и радионуклидов на огромные расстояния. Значительная часть поставляемого реками взвешенного материала захватывается льдом, кроме того, загрязнители могут поступать на поверхность льдов с атмосферными выпадениями. Интенсивное таяние льдов происходит в проливе Фрама между Гренландией и архипелагом Шпицберген, где льды соприкасаются с теплыми водами Гольфстрима, при этом взвешенное вещество поступает в окружающую среду. Количество переносимого таким путем осадочного материала весьма велико: так, через пролив Фрама в Атлантику его ежегодно поступает до 150 млн т. В квадратном километре

плотного многолетнего льда может содержаться около 300 т осадочного материала [112].

Анализ донных отложений пролива Фрама показал, что изотопное отношение $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ несколько меньше величины, характерной для глобальных выпадений [110]. Низкие показатели отношения $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ характерны для донных осадков Оби и Енисея, где локальными источниками загрязнения являются предприятия ЯТЦ. Соотношение изотопов плутония меняется в широких пределах в зависимости от происхождения плутония. Так, соотношение $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ составляет 0,18 для глобальных выпадений, и примерно 0,02–0,04 для выбросов перерабатывающих предприятий. Таким образом, по соотношению изотопов можно идентифицировать источник загрязнения. Помимо отношения $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, используют также $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (подробнее см. [37]). Таким образом, косвенно подтверждается вклад сибирских рек в радиоактивное загрязнение Северной Атлантики и роль ледового механизма переноса радионуклидов.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Радионуклиды в природе подразделяются на первичные, космогенные и искусственные. К первичным относят родоначальники трех радиоактивных семейств ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , а также изотопы K, Rb, PЗЭ, In и других элементов. Все первичные радионуклиды имеют периоды полураспада, соизмеримые с возрастом Земли. Исключение — члены радиоактивных семейств, их количество постоянно пополняется распадом долгоживущих родоначальников.

2. Космогенные радионуклиды образуются преимущественно в атмосфере под действием галактических космических лучей. Поток ГКЛ модулируется изменениями геомагнитного поля и солнечной активности.

3. Искусственные радионуклиды — преимущественно осколки деления, трансурановые элементы и продукты реакций под действием нейтронов, попали в окружающую среду в результате ядерных взрывов, деятельности предприятий ЯТЦ и аварийных ситуаций.

4. Постоянство скорости радиоактивного распада позволяет использовать любой радионуклид как хронометр для определения возраста различных объектов. Также любой радионуклид можно использовать как метку. На этих принципах основано применение радионуклидов в геохронологии, гидрологии, геофизике и других науках о Земле.

5. Применение уран-свинцового метода датирования к веществу Земли и метеоритов позволило подтвердить их единство происхождения и определить возраст, который составил около 4,5 млрд лет.

6. Анализ вещества естественных архивов, прежде всего ледников и донных отложений, позволяет получить информацию о прошлом планеты. Космогенные радионуклиды несут информацию об изменениях магнитного поля и солнечной активности, вариации изотопного состава легких элементов (водорода и кислорода) — о палеотемпературах.

7. Многие параметры окружающей среды, в том числе температура и содержание парниковых газов в атмосфере, имеют циклическую долговременную периодичность, связанную с изменением параметров орбиты Земли.

8. Радиоуглеродный метод позволяет определять возраст (< 50 тыс. лет) объектов, участвующих в обмене углерода, в первую очередь органического происхождения. Метод основан на том, что все вещество, участвующее в таком обмене, имеет равную удельную активность ^{14}C . После прекращения обмена она убывает по экспоненциальному закону. Чтобы учесть изменения удельной активности углерода в прошлом, обусловленные влиянием климатических факторов, геомагнитного поля и солнечной активности, используют калибровку по годичным кольцам деревьев.

9. Нарушение равновесия в радиоактивных семействах позволяет определять потоки вещества в окружающей среде. Метод ^{234}Th позволяет измерить вертикальные потоки вещества в водной толще, ^{210}Pb используют для определения скоростей современного осадконакопления.

10. С начала 1950-х гг. до 1963 г. в атмосферу поступило большое количество искусственных радионуклидов в результате испытаний ядерного оружия. С 1963 г. проводились преимущественно подземные взрывы.

11. Авария на ЧАЭС 26.04.1986 привела к загрязнению значительной части территорий России, Украины, Белоруссии и ряда других европейских стран. Радионуклиды после аварии распространялись в основном атмосферным путем. Атмосферная миграция определяется метеорологическими факторами, а также летучестью радионуклида и формой, в которой он находится. В результате аварии на ЧАЭС в основном распространились летучие нуклиды, из которых наибольшую опасность в первые недели представлял ^{131}I , а в долговременной перспективе — ^{137}Cs .

12. Воздействие радионуклидов на организм во многом определяется их поведением в пищевых цепочках, примерами могут служить цепочки «растительность — корова — молоко — человек», по которой происходило накопление радиоактивного йода в организмах пострадавших в результате аварии на ЧАЭС, и «лишайник — олень — человек», цепочки, характерной для субарктических территорий.

13. Доступность радионуклида для усвоения растением определяется формой его нахождения, типом почвы, особенностями растения. Значительная часть радиоактивных выпадений после аварии на ЧАЭС осела в малодоступной для усвоения форме «горячих частиц» — фрагментов топлива субмиллиметрового размера.

14. Миграция радионуклидов в водной среде определяется: 1) химическими свойствами радионуклида; 2) направлением и скоростью переноса водных масс; 3) содержанием в воде взвешенного вещества и его составом; 4) химическим составом вод (рН, окислительно-восстановительный потенциал, содержание CO_2). Способность связываться со взвесью увеличивается в ряду $\text{Sr} < \text{Cs} < \text{Pu}$. Многие радионуклиды способны захватываться частицами взвеси и уходить на дно в зоне смешения речных и морских вод. Биогенный захват может приводить к быстрому переносу радионуклидов в глубь водной толщи.

15. В полярных регионах важную роль в переносе загрязнителей, в том числе радионуклидов, поступающих из атмосферы и с речным стоком, играют дрейфующие льды.



ГЛАВА ПЯТАЯ

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ И ПРОИЗВОДСТВО РАДИОНУКЛИДОВ

Характеристики радионуклидной продукции: радионуклидная чистота, радиохимическая чистота, удельная активность. Ядерно-физический аспект производства радионуклидов. Циклотронные и реакторные нуклиды. Ускорители. Ядерные реакции. Типы ядерных реакций. Сечение реакции. Энергетика ядерной реакции. Механизм ядерной реакции. Составное ядро. Резонансные и нерезонансные процессы. Метод NRA. Испарительная модель. Реакции под действием заряженных частиц. Кулоновский барьер. Функции возбуждения для реакций с заряженными частицами. Реакции под действием нейтронов. Фотоядерные реакции. Производство циклотронных радионуклидов. Расчет выхода. Проблема радионуклидной чистоты. Получение реакторных нуклидов. Проблема удельной активности. Закономерности накопления радионуклидов в реакторе. Радионуклидные генераторы. Радиохимический аспект производства радионуклидов. Жидкостная экстракция. Механизмы экстракции. Экстракционная хроматография. Ионообменная хроматография. Осаждение. Химия горячих атомов. Реакции Сцилларда–Чалмерса. Использование химии горячих атомов при производстве радионуклидов и меченых соединений. Получение сверхтяжелых элементов.

В настоящее время известно около 3000 нуклидов. Из них в природе существует примерно 300, остальные были получены искусственно в результате ядерных реакций. Одни — в количестве нескольких ядер, как, например, сверхтяжелые элементы, другие, наоборот, в количестве сотен тонн (^{239}Pu). Многие радионуклиды нашли применение в разных областях, например в промышленности, космических и научных исследованиях. Одним из важнейших потребителей радионуклидной продукции является медицина.

Производство радионуклидов требует комплексного подхода, сочетающего как ядерно-физические аспекты (выбор подходящей ядерной реакции, оптимальных условий облучения), так и радиохимические (переработка облученных материалов).

Основными характеристиками качества радионуклидной продукции являются радионуклидная чистота, радиохимическая чистота и удельная активность. **Радионуклидной чистотой** называют отношение активности целевого радионуклида к общей радиоактивности препарата. Примеси, снижающие радионуклидную чистоту, могут быть изотопами того же элемента либо других элементов. Например, препарат ^{95}Tc может содержать ^{96}Tc (изотопная примесь) и ^{97}Ru (неизотопная примесь). Избавиться от неизотопных примесей можно химическими методами, тогда как свести к минимуму количество изотопных примесей можно лишь правильным выбором ядерной реакции и условий облучения. **Радиохимической чистотой** называют отношение активности целевого радионуклида в нужной химической форме к общей активности препарата (например, препарат Na^{131}I может содержать нежелательную примесь $\text{Na}^{131}\text{IO}_3$). **Удельной активностью** называют отношение активности препарата к его массе, она зависит от пути получения радионуклида, качества выполненных химических операций по выделению радионуклида, приготовлению и очистке целевого препарата.

Как уже отмечалось, большинство радионуклидов относится либо к β^+ -, либо к β^- -излучателям; первые имеют избыток протонов в ядре, вторые — нейтронов. Для получения нейтронно-избыточных нуклидов необходимо добавить в ядро нейтрон, для этого используют ядерный реактор. Если нужно получить ядро с избытком протонов, используют реакции под действием положительно заряженных частиц. В этом случае основным инструментом является ускоритель заряженных частиц, чаще всего циклотрон.

В медицине реакторные радионуклиды обычно используют для терапии, их β^- -излучение используется для уничтожения злокачественных опухолей. Циклотронные радионуклиды чаще используют для диагностики, при этом

регистрируют либо γ -излучение, либо аннигиляционные кванты. Подробнее о физических основах ядерной медицины будет рассказано ниже.

Существует несколько типов ускорителей, пригодных для получения радионуклидов. Наиболее широко применяют циклотроны, где происходит ускорение частиц импульсным электрическим полем в постоянном магнитном поле. Частицы движутся по спирали, ускоряясь и увеличивая ее радиус на каждом обороте. На последнем витке пучок выводится наружу или направляется на мишень, установленную внутри камеры. Первый циклотрон был разработан Э. Лоуренсом в 1931 г. Изучение устройства и принципа работы ускорителей выходит за рамки этого курса.

Циклотроны различаются типом и энергией ускоряемых частиц (например, протонов, дейтронов — ядер дейтерия, ядер гелия и более тяжелых ионов), током пучка (он обычно составляет от единиц до тысяч микроампер). Бывают циклотроны универсальные: циклотрон У-120, работающий в НИИ ядерной физики МГУ, позволяет ускорять протоны, дейтроны и α -частицы до энергий 7,5 МэВ на нуклон. Многие, напротив, рассчитаны только на одну задачу, например ускорение только протонов или дейтронов. Такие циклотроны часто размещают в клиниках и используют для получения короткоживущих позитронных излучателей (подробнее о типах циклотронов см. в [31]).

5.1.

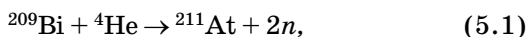
ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Рассматривая взаимодействие излучения с веществом, мы говорили в основном о взаимодействии частиц или квантов с электронными оболочками и не касались взаимодействия с ядрами по двум причинам. Во-первых, размер ядер невелик относительно размеров атома, поэтому вероятность взаимодействия излучения с ядром существенно меньше; во-вторых, энергии тех излучений, которые мы рассматривали, то есть частиц и квантов, образующихся при радиоактивном распаде, как правило, недостаточны для расщепления ядра.

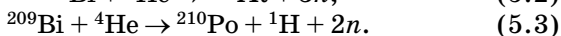
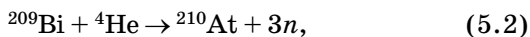
Первая ядерная реакция была осуществлена Резерфордом. Следующее важное открытие в области ядерных реакций

было сделано супругами Жолио-Кюри в 1934 г., когда они впервые получили искусственный радионуклид — изотоп фосфора ^{30}P , источником α -частиц служил препарат радия.

Ядерная реакция — это процесс столкновения атомного ядра с частицей, другим ядром, или взаимодействия с квантом электромагнитного излучения. Следует отличать ядерные реакции от процесса радиоактивного распада. Радиоактивный распад есть процесс самопроизвольный, тогда как ядерная реакция — превращение одного ядра в другое в результате внешнего воздействия. Обычно реакция происходит между неподвижным ядром-мишенью и налетающей частицей, имеющей высокую кинетическую энергию. Например, при облучении висмутовой мишени α -частицами энергией 30 МэВ протекает реакция



или, в сокращенной записи: $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$. Помимо реакции (5.1) могут протекать и другие, например:



В таком случае говорят, что реакция протекает по разным каналам.

5.1.1. ТИПЫ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

Существуют различные классификации ядерных реакций, основанные на механизме, типе налетающих частиц и др. Подробное рассмотрение этого вопроса выходит за рамки курса. Мы лишь ограничимся перечислением некоторых распространенных типов, среди них:

- радиационный захват нейтрона (n, γ);
- слияние легких ядер при высоких температурах (термоядерные процессы);
- деление тяжелых ядер под действием нейтронов (n, f);
- неупругое рассеяние частиц на ядрах — процесс, при котором исходное ядро переходит в возбужденное состояние под действием налетающей частицы или кванта и затем испускает энергию в виде γ -кванта, например ($n, n'\gamma$);
- фотоядерные процессы (γ, n).

Рассмотреть все многообразие ядерных реакций в рамках курса невозможно, и мы сознательно сузим круг рассматриваемых процессов, ограничившись в основном теми, что могут быть использованы для получения радионуклидов.

5.1.2. СЕЧЕНИЕ РЕАКЦИИ

Для количественной характеристики ядерной реакции используют понятие сечения. Это простое и широко используемое понятие для описания самых разных процессов, будь то фотоэффект, рентгеновская флуоресценция или ядерная реакция. **Сечение** — это вероятность того, что система двух частиц перейдет в результате взаимодействия из одного состояния в другое. Предположим, что мишень, содержащая N_1 ядер, облучается потоком частиц плотностью Φ (частиц/см²/с) в течение времени t . Допустим, что при прохождении через мишень характеристики потока (плотность потока, энергия частиц) существенно не меняются, то есть мишень тонкая. Также будем считать, что за время облучения не меняется существенно количество ядер в мишени. Тогда число взаимодействий N_2 можно рассчитать следующим образом:

$$N_2 = \sigma N_1 \Phi t. \quad (5.4)$$

Сечение σ , выраженное таким образом, имеет размерность площади.

Сечение является некой условной эффективной площадью, которую можно приписать ядру в том или ином процессе. Мы считаем, что если «попали» частицей-снарядом в такую площадь, то реакция прошла, если не попали — нет. Другими словами, мы условной площадью ядра-мишени представляем вероятность ядерной реакции.

Сечение — не физический размер ядра, в разных реакциях эта величина для одного и того же ядра может быть разной. Единицей измерения сечения служит барн³⁶, 1 барн =

³⁶ Любопытно происхождение самого термина: *barn* переводится с английского как амбар, сарай. В период создания атомной бомбы соблюдалась строгая секретность работ, единицы измерения сечений также были секретными, этим и объясняется столь странное название. В англоязычной литературе барн обозначается буквой *b*.

$= 10^{-28} \text{ м}^2$. Следует отметить, что из-за квантовых эффектов сечение в некоторых процессах, например при захвате нейтронов, может многократно, часто на порядки превышать барн, то есть физическую площадь ядра.

5.1.3. ЭНЕРГЕТИКА ЯДЕРНОЙ РЕАКЦИИ

В ядерных реакциях действуют законы сохранения полной энергии, импульса, заряда и массового числа и др.

Энергетический эффект реакции обозначается буквой Q . В ядерной физике принято другое соглашение о знаках, нежели для энтальпии реакции в химической термодинамике. Величина Q считается положительной, если энергия в реакции выделяется. Если $Q < 0$, то реакция эндотермическая. Подсчитать Q можно как разность масс покоя продуктов и реагентов, находящихся в основном состоянии:

$$Q(\text{МэВ}) = -931,5 \left(\sum M_{\text{продуктов}}^0 - \sum M_{\text{реагентов}}^0 \right). \quad (5.5)$$

Для расчета Q обычно используют не массы ядер, а атомные массы, которые измерены с высокой точностью и сведены в таблицы. Так можно поступать, потому что число орбитальных электронов в реакции не изменяется. В этом выражении коэффициент 931,5 служит для пересчета массы, выраженной в атомных единицах, в энергию, выраженную в МэВ, согласно уравнению Эйнштейна.

Пример 5.1. Расчет энергетического эффекта реакции $^{97}\text{Mo}(\alpha, n)^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Воспользуемся формулой (5.5), подставив в нее соответствующие массы нейтральных атомов:

$$\begin{aligned} Q(\text{МэВ}) &= -931,5(M(^{99\text{m}}\text{Tc}) + M(^1\text{H}) + m(n) - M(^{97}\text{Mo}) - \\ &\quad - M(^4\text{He})) = -931,5(98,90641 + 1,00783 + 1,00866 - \\ &\quad - 96,90602 - 4,00260) = -13,3. \end{aligned}$$

Эндотермическая реакция протекает только в том случае, если налетающая частица имеет энергию больше некоторой минимальной величины, называемой **порогом реакции**. Порог несколько больше величины Q . Это обусловлено тем, что в соответствии с законом сохранения импульса

часть энергии налетающей частицы преобразуется в кинетическую энергию составного ядра, то есть тратится «непроизводительно».

Порог реакции определяется формулой

$$E_{tr} = -Q \frac{M_1 + M_2}{M_2}, \quad (5.6)$$

где M_1 — масса налетающей частицы, M_2 — масса ядра-мишени.

5.1.4. МЕХАНИЗМ ЯДЕРНОЙ РЕАКЦИИ. СОСТАВНОЕ ЯДРО

Рассмотрим, как происходит ядерная реакция. Большинство реакций при низких и средних энергиях налетающих частиц (примерно до 100 МэВ) протекает через промежуточное образование **составного ядра** (рис. 5.1).

Время жизни составного ядра оценивается в 10^{-14} с, что на несколько порядков больше, чем время, нужное налетающей частице, чтобы пройти расстояние, равное диаметру ядра (10^{-20} – 10^{-23} с).

Такая модель ядерных реакций адекватно описывает процессы, проходящие при низких и средних энергиях. При высоких энергиях преобладают **прямые процессы**, длительность которых соизмерима с пролетом частицы сквозь ядро. Такие процессы разнообразны, они могут приводить к вылету одиночного нуклона, пар нуклонов, легких фрагментов (скалывание), ядро может разваливаться на несколько мелких осколков.

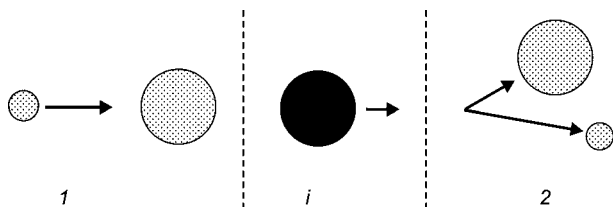


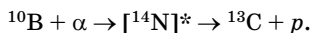
Рис. 5.1

Схематическое изображение механизма ядерной реакции:
состояние 1 — реагенты; i — составное ядро; 2 — продукты.

5.1.5. РЕЗОНАНСНЫЕ И НЕРЕЗОНАНСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Возбужденное составное ядро может находиться только в дискретных энергетических состояниях. Однако по мере роста энергии возбуждения эти уровни лежат все ближе друг к другу, и ширина уровней, обусловленная принципом неопределенности, становится больше, чем расстояние между ними, то есть уровни фактически сливаются. Поэтому при достаточно больших энергиях налетающей частицы реакция протекает при любых, а не только при некоторых дискретных значениях энергии. В том же случае, если возбужденные уровни ядра отстоят далеко друг от друга (область низких энергий), реакция проходит через дискретный уровень, и тогда зависимость сечения от энергии (функция возбуждения) будет иметь максимум, соответствующий резонансу. Такая ситуация наблюдается, например, при захвате так называемых эпитепловых нейтронов. Соответственно реакции, идущие через образование составного ядра, можно подразделить на **резонансные** и **нерезонансные**. Захвату ядрами медленных положительно заряженных частиц препятствует кулоновский барьер (см. рис. 5.7), поэтому резонансные явления наблюдаются лишь в некоторых реакциях на наиболее легких ядрах.

Пример 5.2. Ядерная реакция $^{10}\text{B}(\alpha, p)^{13}\text{C}$:



На рисунке 5.2 приведена экспериментальная зависимость дифференциального сечения³⁷ рассматриваемой реакции от энергии налетающих α -частиц. По вспомогательной горизонтальной оси отложена энергия возбуждения составного ядра ^{14}N .

Максимумы на функции возбуждения соответствуют тем энергиям α -частиц, при которых реакция идет через определенный энергетический уровень составного ядра, то есть наблюдается резонанс. Ширина пика определяется временем

³⁷ Под дифференциальным сечением реакции подразумевается вероятность вылета продукта реакции в определенном направлении в единичный телесный угол.

жизни и шириной соответствующего уровня. На основании этих данных можно построить упрощенную схему уровней составного ядра. Для этого рассчитаем энергетический эффект образования составного ядра как разность масс продуктов и реагентов:

$$\begin{aligned} Q_1 &= -931,5(M_{N-14} - M_{B-10} - M_{He-4}) = \\ &= -931,5(14,003074 - 10,012937 - \\ &\quad - 4,002603) = 11,612 \text{ (МэВ)}. \end{aligned}$$

Также можно посчитать, что энергетический эффект превращения составного ядра в продукты составляет $Q_2 = -7,550$ МэВ.

При взаимодействии налетающей α -частицы с ядром ^{10}B только часть энергии переходит во внутреннюю энергию возбуждения составного ядра, остальное — в его кинетическую энергию. Ее можно рассчитать по закону сохранения импульса:

$$E_{kin(N-14)} = \frac{m_\alpha}{m_{(N-14)}} E_{kin(\alpha)} = 0,2857 E_{kin(\alpha)}.$$

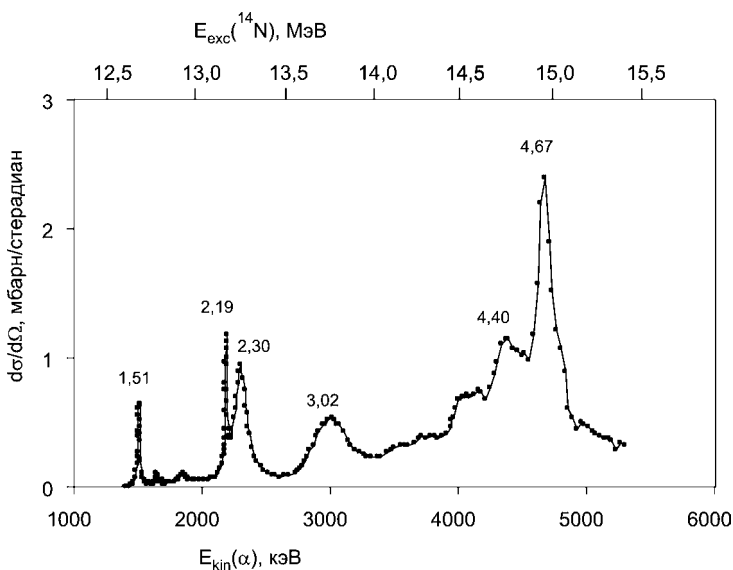


Рис. 5.2

Зависимость дифференциального сечения реакции $^{10}\text{B}(\alpha, p_0)^{13}\text{C}$ от энергии налетающих α -частиц [64]

Таким образом, разность энергии возбужденного уровня составного ядра и реагентов будет несколько меньше энергии налетающей α -частицы ($0,7143E_{kin(\alpha)}$). На рисунке 5.3 показана упрощенная схема рассматриваемой реакции, каждому резонансному пику рис. 5.2 соответствует определенный уровень составного ядра [114, 151]. Показана только часть уровней в составном ядре, соответствующая наиболее выраженным резонансам. Отдельные линии протонов p_0, p_1, p_2, p_3 показаны только для одного из переходов.

Метод NRA. Протекание подобных резонансных процессов лежит в основе весьма чувствительного метода анализа легких элементов, который называется Nuclear Reaction Analysis (NRA). Так, рассматриваемую реакцию можно использовать для определения содержания бора. Для этого анализируемый образец облучают α -частицами энергией 1,512 МэВ и регистрируют протоны — продукты ядерной реакции. В соответствии с рис. 5.3 будет наблюдаться ряд дискретных линий протонов. Метод позволяет анализировать поверхность сверхчистых материалов (например, полупроводников) и определять 10^{14} атомов/см² бора. На рисунке 5.4 показана схема эксперимента и спектр испускаемых заряженных частиц (протонов и дейтронов). Преимущество данной реакции состоит также в том, что она имеет положительный энергетический эффект, в отличие от

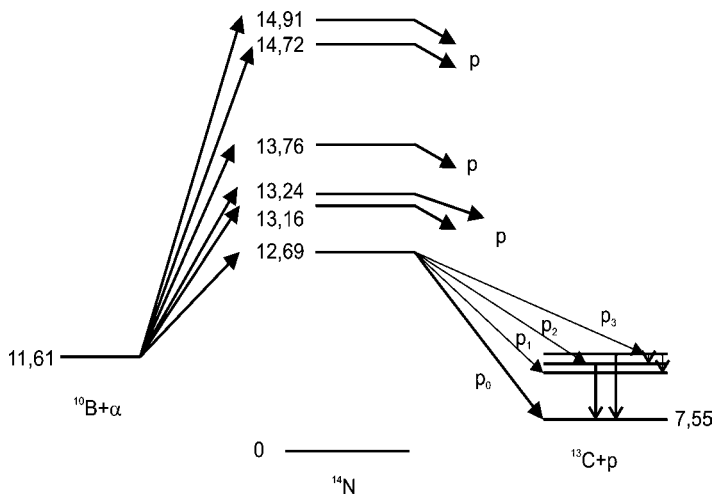


Рис. 5.3
Упрощенная схема реакции $^{10}\text{B}(\alpha, p)^{13}\text{C}$

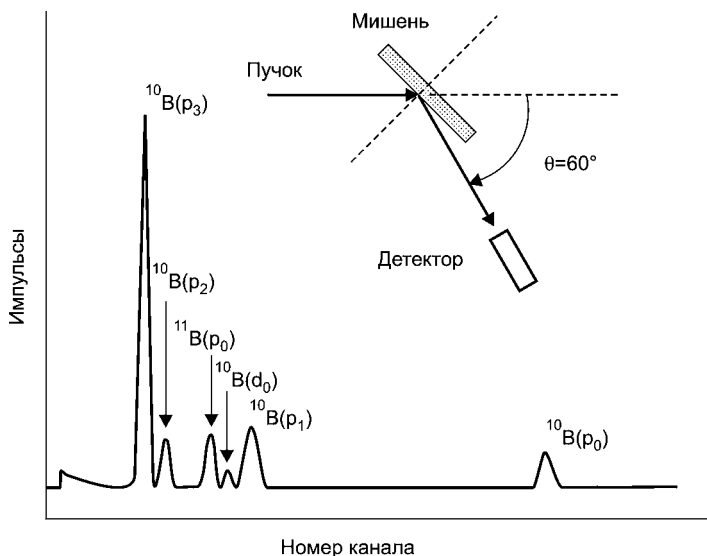


Рис. 5.4

Спектр испускания заряженных частиц при облучении α -частицами тонкой пленки бора естественного изотопного состава (19,61% ^{10}B , 80,39% ^{11}B). Энергия α -частиц — 1,512 МэВ [64]

многих других реакций на легких ядрах. В результате бор можно определять практически в отсутствие фонового сигнала. Рассматриваемая реакция имеет выраженный резонанс при 1512 кэВ. Меняя энергию пучка α -частиц от резонансной в сторону увеличения, можно определить распределение бора в толще образца — построить профиль его концентраций. Разрешение по толщине определяется шириной резонансной линии и составляет примерно 70 нм (ширина на половине высоты пика составляет 21 кэВ, энергетические потери в матрице SiO_2 — 0,3 кэВ/нм). Использование скользящих углов падения пучка на мишень можно повысить разрешение метода.

5.1.6.

ИСПАРИТЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ

На примере реакции $^{10}\text{B}(\alpha, p)^{13}\text{C}$ мы рассмотрели резонансный процесс — реакцию на легком ядре под действием заряженной частицы низкой энергии. Однако для производства радионуклидов чаще используют ядра-мишени

со средним атомным номером и соответственно более высокие энергии налетающих частиц. В таких процессах обычно не наблюдается выраженных квантовых эффектов. Для описания нерезонансных процессов, идущих через образование составного ядра, используют статистическую **испарительную модель**. Согласно ей энергия, переданная ядру в результате столкновения, успеваает перераспределиться между нуклонами, и если энергия какого-либо нуклона превысит энергию связи, он покидает ядро. Если ядро по-прежнему имеет избыток энергии, вылетает вторая частица, и так происходит до тех пор, пока энергия возбуждения не станет меньше энергии связи нуклона. Остаточная энергия возбуждения излучается в виде γ -кванта. Уподобляя ядро капле жидкости, описанный процесс можно представить как испарение частиц с поверхности ядра. Распад составного ядра может идти по разным каналам. Например, могут конкурировать каналы (α, p) , (α, n) и $(\alpha, 2n)$. Таким образом, обычно образуется смесь продуктов.

Одно и то же составное ядро можно, очевидно, получить разными способами из разных составляющих и ожидать, что оно будет вести себя дальше одинаковым образом. Рассмотрим реакции $^{69}\text{Ga}(p, x)$ и $^{65}\text{Zn}(\alpha, x)$, идущие через образование составного ядра $^{70}\text{Ge}^*$ (рис. 5.5).

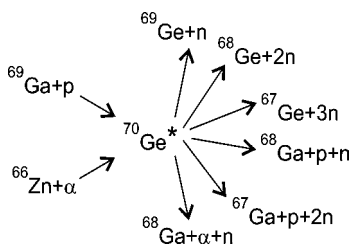


Рис. 5.5
Две разные реакции, идущие через одно промежуточное составное ядро

Можно предположить, что при одной и той же энергии возбуждения составного ядра $^{70}\text{Ge}^*$ реакции на ^{69}Ga и ^{66}Zn будут приводить к одним и тем же продуктам в близких соотношениях. На рисунке 5.6 приведены экспериментальные значения сечений этих реакций. Видно, что эксперимент удовлетворительно согласуется с теорией³⁸.

³⁸ Сечения измерены В. Н. Левковским [25]. Энергия возбуждения рассчитана так же, как в примере 5.2.

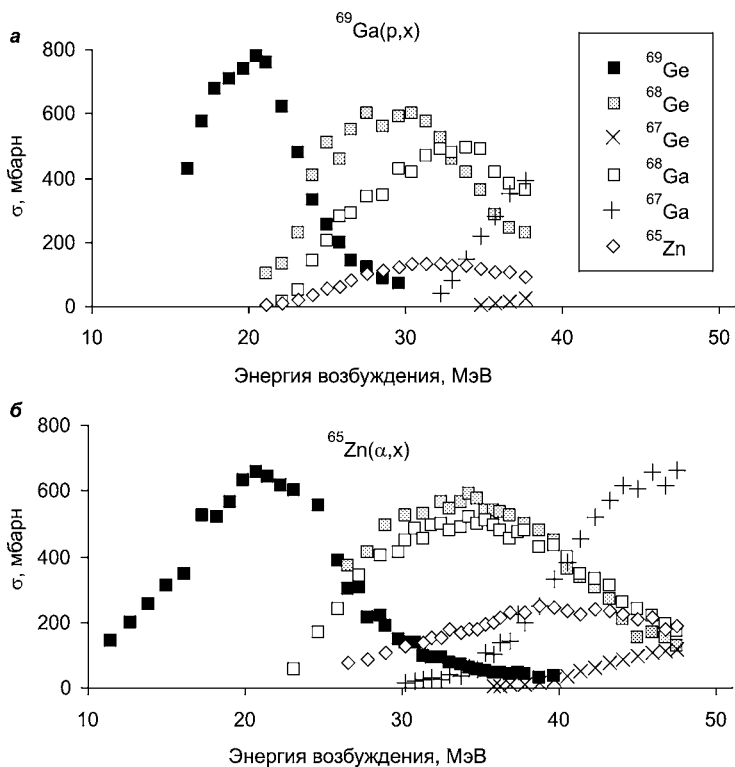


Рис. 5.6

Зависимость сечения реакций, идущих через образование одного и того же составного ядра $^{70}\text{Ge}^*$, от энергии его возбуждения:

a — $^{69}\text{Ga}(p, x)$; b — $^{65}\text{Zn}(\alpha, x)$.

5.1.7. РЕАКЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ. КУЛОНОВСКИЙ БАРЬЕР

Реакции под действием заряженных частиц всегда требуют преодоления кулоновского барьера, не важно, идет реакция с выделением или с поглощением энергии. Когда положительно заряженная частица движется к ядру, на нее действуют кулоновские силы отталкивания. По мере приближения начинают действовать ядерные силы притя-

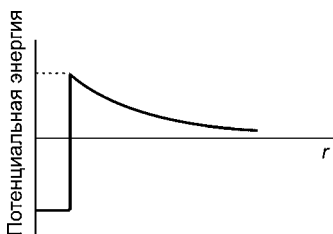


Рис. 5.7
Кулоновский барьер

жения, они становятся существенными при меньших расстояниях. В какой-то момент силы уравниваются, и это состояние соответствует максимуму кулоновского барьера (рис. 5.7).

Именно поэтому энергии тех α -частиц, которые образуются при радиоактивном распаде, достаточно только для преодоления кулоновского барьера самых легких ядер, таких как Al или N. Реакции на более тяжелых ядрах требуют дополнительного ускорения α -частиц.

Вылетая из составного ядра, положительно заряженная частица также должна преодолеть кулоновский барьер. В этом случае, как ни странно, взаимное отталкивание протонов делает составное ядро более устойчивым, продлевая его жизнь.

Квантовая механика допускает преодоление потенциального барьера частицами с меньшей, нежели высота барьера, энергией. Этот эффект называется туннелированием. По этому механизму, в частности, идет α -распад. Энергия вылетающих α -частиц (5–9 МэВ) существенно меньше, чем кулоновский барьер для тяжелых ядер (около 30 МэВ). Механизм α -распада был найден Г. Гамовым в 1928 г.

5.1.8.

ФУНКЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ДЛЯ РЕАКЦИЙ С ЗАРЯЖЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Типичная зависимость сечения реакции под действием заряженных частиц от их энергии приведена на рисунке 5.8.

Такого рода зависимости называются **функциями возбуждения**. В области низких энергий протекание реакции подавлено за счет кулоновского барьера. На рисунке 5.9 показана зависимость сечения от энергии в области низких энергий для экзо- и эндотермической реакции.

Для эндотермических реакций характерно существование пороговой энергии.

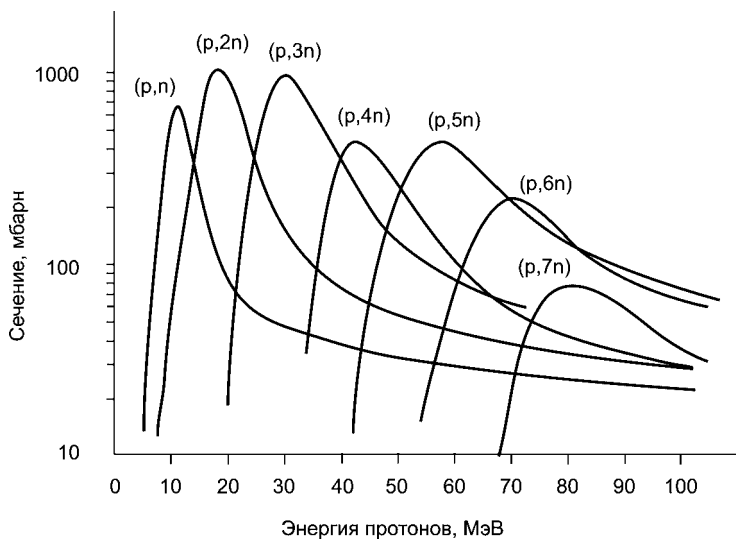


Рис. 5.8
Функции возбуждения реакций $^{125}\text{Te}(p, xn)^{125-x}\text{I}$ [88]

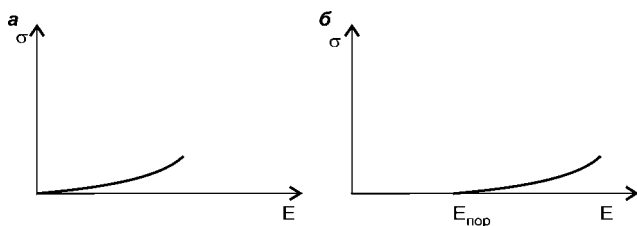


Рис. 5.9
Зависимость сечения экзотермической (а) и эндотермической (б) реакции ядра с заряженной частицей от энергии в области низких энергий [45]

С ростом энергии налетающей частицы сечение начинает расти. Потом оно начинает уменьшаться, поскольку одновременно растет сечение следующей реакции, в которой отщепляется на одну частицу больше. Ядро получает большую энергию, и ему нужно отщепить еще одну частицу, чтобы снять возбуждение, и этот процесс становится преобладающим (рис. 5.9).

Поэтому для получения ядер, имеющих большой дефицит нейтронов, например ^{82}Sr , используют многочастичные,

то есть идущие с отщеплением нескольких частиц, реакции под действием протонов высокой энергии (> 70 МэВ).

Значения сечений многих реакций можно найти в литературе [25] или в базе данных, находящихся в свободном доступе в Сети³⁹.

5.1.9. РЕАКЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕЙТРОНОВ

В зависимости от скорости нейтроны принято классифицировать на **быстрые** ($> 10^5$ эВ) и **медленные** ($< 10^5$ эВ). Медленные нейтроны подразделяют на **холодные** ($< 0,005$), **тепловые** (0,005–0,5 эВ) и резонансные, или **эпитепловые** (0,5– 10^4 эВ). Нейтроны, образующиеся при делении урана, имеют среднюю энергию 2 МэВ, из радий-бериллиевого источника — 4 МэВ. В нейтронных генераторах, основанных на реакции ${}^3\text{H}(d, n){}^4\text{He}$, образуются нейтроны энергией 14 МэВ.

Преобладающим процессом в области низких энергий нейтронов является радиационный захват (n, γ). Нейтроны не подвержены кулоновскому отталкиванию ядром, и сечение реакции растет пропорционально времени, которое нейтрон проводит в окрестности ядра. То есть с уменьшением энергии нейтрона вероятность захвата растет как $1/v$, где

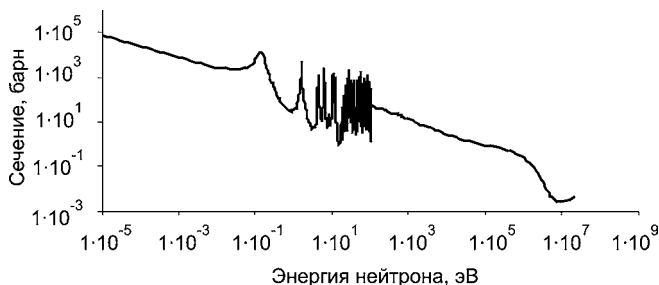


Рис. 5.10
Зависимость сечения реакции ${}^{176}\text{Lu}(n, \gamma){}^{177}\text{Lu}$ от энергии нейтронов (результаты расчета)⁴⁰

³⁹ Например, в базе EXFOR можно не только найти величины сечений, но и вкратце ознакомиться с условиями эксперимента и ссылками на первоисточники, см.: Nuclear Reaction Database <http://cdf.e.sinp.msu.ru/exfor/index.php> или <http://www-nds.iaea.org/exfor/exfor.htm>

v — скорость нейтрона. В области 0,5–1000 эВ наблюдаются максимумы сечения, обусловленные резонансными эффектами (рис. 5.10).

Сечения радиационного захвата тепловых и эпитепловых нейтронов могут быть очень большими, вплоть до 10^4 – 10^6 барн. Сечения захвата быстрых (~ 1 МэВ) нейтронов часто близки к геометрическому сечению ядра. Под действием быстрых нейтронов, помимо захвата, протекают реакции (n, n) , $(n, 2n)$, (n, p) и др.

5.1.10.

ФОТОЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

При взаимодействии фотонов высокой энергии с ядрами возможно протекание (γ, n) , $(\gamma, 2n)$, (γ, p) , (γ, np) и других **фотоядерных реакций**. Функции возбуждения имеют форму колокола, максимальное сечение (γ, n) -реакций для ядер средних масс соответствует энергии 15–20 МэВ, величина его обычно составляет десятые доли барна. Порог ядерных реакций под действием фотонов обычно превышает 10 МэВ. Фотоны столь высоких энергий получают торможением высокоэнергетических электронов в мишени с высоким атомным номером (W, Ta, Pt и др.). В качестве источников высокоэнергетических электронов используют линейные ускорители и микротроны.

Только два самых неустойчивых стабильных ядра могут расщепляться γ -квантами относительно невысоких энергий, это ядра ${}^9\text{Be}$ (порог 1,67 МэВ) и ${}^2\text{H}$ (порог 2,23 МэВ). Такие энергии вполне могут быть обеспечены радиоизотопными источниками γ -излучения, например ${}^{24}\text{Na}$ ($E_\gamma=2,75$ МэВ).

Фотоядерные реакции относительно редко используют для производства радионуклидов, однако отмечается, что они могут быть весьма перспективны с появлением новых мощных источников γ -излучения [82]. В качестве примера можно привести реакции (γ, p) , приводящие к радионуклидам без носителя, например ${}^{68}\text{Zn}(\gamma, p){}^{67}\text{Cu}$ или ${}^{178}\text{Hf}(\gamma, p){}^{177}\text{Lu}$.

⁴⁰ Данные взяты из базы Evaluated Nuclear Data File сайта Национального центра ядерных данных <http://www.nndc.bnl.gov/sigma/index.jsp>

5.2. ПРОИЗВОДСТВО ЦИКЛОТРОННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ

5.2.1. РАСЧЕТ НАРАБОТКИ РАДИОНУКЛИДА

Рассчитать наработку радионуклида при облучении тонкой мишени можно, пользуясь формулой (5.1). Рассмотрим мишень единичной площади, достаточно тонкую, чтобы можно было пренебречь ослаблением пучка и изменением сечения. Для заряженных частиц удобнее перейти от величины потока Φ к току в амперах. Учитывая, что $1 \text{ А} = 1 \text{ Кл/с}$, а элементарный заряд — $1,60217646 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, формулу (5.4) можно переписать в виде

$$N_2 = 6,24 \cdot 10^{18} I t \sigma N_{1V} x / z, \quad (5.7)$$

где N_2 — количество образовавшихся ядер, N_{1V} — количество ядер-мишеней в см^3 , I — ток, A , t — время облучения, x — толщина мишени, см , σ — сечение реакции, см^2 , z — заряд бомбардирующих частиц.

Одним из важнейших факторов, определяющих наработку и чистоту радионуклида, является толщина мишени. Тонкую мишень использовать нецелесообразно, так как при этом большая часть энергии пучка тратится непроизводительно. Обычно мишень имеет соизмеримую с пробегом частиц толщину, поэтому нужно учитывать, что по мере движения пучка сквозь мишень энергия частиц быстро падает. Соответственно, вместе с энергией частиц меняется и сечение реакции. Поэтому для расчета наработки по формуле (5.7) необходимо знать функцию возбуждения $\sigma(E)$. Для расчетов часто используют величину, которая называется выходом на толстой мишени. Толстой называется мишень, толщина которой больше пробега частиц. Выход — это активность радионуклида, отнесенная к единице заряда, переданного мишени, его размерность — $\text{Бк/мкА} \cdot \text{ч}$. Ток пучка измеряется в мкА , время облучения — в часах. Выход на толстой мишени для различных энергий налетающих частиц можно найти в справочниках [14]; также, зная сечение, рассчитать — для этого необходимо проинтегрировать функцию возбуждения.

Если при облучении образуется относительно короткоживущий радионуклид, то требуется учитывать его распад за время облучения. Скорость образования радионуклида можно считать постоянной, если постоянен ток пучка, а количество ядер мишени практически не меняется. Скорость распада образующегося нуклида будет увеличиваться по мере увеличения числа ядер, то есть накопление происходит так же, как и для короткоживущего дочернего радионуклида при распаде долгоживущего материнского. В какой-то момент (примерно через $10T_{1/2}$) скорость образования радионуклида уравнивается со скоростью его распада, и дальнейшее облучение становится бессмысленным. При облучении в течение одного периода полураспада нарабатывается половина от максимально возможной активности, в течение двух периодов — $3/4$, и т. д. На практике редко облучают мишень дольше $2-3T_{1/2}$. Единственный способ повысить наработку — увеличить ток пучка.

К сожалению, повышение тока связано с определенными технологическими сложностями. Пробег заряженных частиц в твердом теле относительно невелик, поэтому при облучении пучком заряженных частиц энергия пучка передается сравнительно небольшому объему мишени. При облучении промышленных мишеней пучком протонов при величине тока 1800 мкА в мишени выделяется до 25 кВт. Перегрев может привести к плавлению и распылению материала мишени, испарению летучих продуктов реакции. Поэтому одна из основных технологических проблем при циклотронном производстве радионуклидов — эффективный отвод тепла от мишени. Для этого по возможности делают мишень из материалов с хорошей теплопроводностью, например металлов или сплавов. Например, при облучении As и Se было предложено использовать не простые вещества, а их соединения с медью Cu_3As и Cu_2Se [125]. Часто облучаемый материал наносят электролизом, напыляют или наплавляют на металлическую подложку. Обратную сторону подложки охлаждают водой под давлением в несколько атмосфер, иногда дополнительно охлаждают током газообразного гелия илицевую сторону.

С целью увеличить облучаемую площадь мишень часто располагают под скользящим углом, тем самым уменьшается тепловая нагрузка на мишень и увеличивается ее эффективная толщина. Использование скользящих углов позволяет делать более тонкие мишени, снимать тепло с которых легче. Это особенно важно при облучении мишеней, установленных непосредствен-

но в вакуумной камере циклотрона. Часто такие мишени оснащают датчиком температуры.

Облучают также жидкие и газообразные вещества, в этом случае корпус мишени имеет тонкое, как правило, металлическое входное окно, через которое проходит пучок. При облучении жидкости или газа можно совместить процесс облучения мишени и выделения радионуклида, в этом случае облучаемое вещество циркулирует по замкнутому контуру, включающему мишень и устройство, в котором осуществляется химическое разделение.

Активность образовавшегося при облучении в течение времени t радионуклида (Бк) составит

$$A = Yi(1 - e^{-\lambda t})/\lambda. \quad (5.8)$$

Здесь Y — выход, Бк/мкА·ч, i — ток пучка, мкА, λ — постоянная распада образовавшегося радионуклида, ч⁻¹.

Эта формула учитывает распад радионуклида во время облучения.

Пример 5.3. Расчет наработки и чистоты ^{111}In при облучении серебряной мишени α -частицами.

Рассчитаем, какова активность радионуклида ^{111}In ($T_{1/2} = 2,8$ сут), образующегося при 8-часовом облучении серебряной мишени естественного изотопного состава толщиной 100 мкм α -частицами энергией 30 МэВ при токе 1 мкА. Оценим изотопную чистоту продукта.

Шаг 1. Оценим энергию α -частиц после прохождения мишени. Для этого воспользуемся известной зависимостью пробега от энергии [43]. Чтобы пересчитать пробег, приведенный в мг/см², в микрометры, разделим его на плотность серебра 10,5 г/см³. Построим график зависимости пробега от энергии (рис. 5.11) и определим, что пробег для 30 МэВ α -частиц составляет 157 мкм, отсчитаем 100 мкм (толщину мишени), получим 57 мкм и найдем по графику соответствующую энергию, которая будет равна примерно 16 МэВ.

Таким образом, на выходе из мишени частицы обладают энергией около 16 МэВ.

Шаг 2. Рассчитаем выход ^{111}In в серебряной мишени при облучении α -частицами с диапазоном энергий 30 → 16 МэВ. Для этого надо от величины выхода реакции $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ на толстой мишени для энергии 30 МэВ отнять величину выхода для 16 МэВ:

$$Y_{30 \rightarrow 16} = Y_{30} - Y_{16} = 7,75 - 0,104 = 7,65 \text{ (МБк/мкА} \cdot \text{ч)}.$$

Величины выходов Y_{30} и Y_{16} взяты из справочника [14]. В табличных величинах выхода уже учтен изотопный состав природного серебра (51,8% ^{107}Ag , 48,2% ^{109}Ag).

Шаг 3. Применив формулу (5.8), рассчитаем активность при 8-часовом облучении, она составит 58,7 МБк.

Шаг 4. Оценим активность других изотопов индия. К образованию радиоактивных изотопов индия могут приводить следующие реакции:

$^{107}\text{Ag}(\alpha, n)^{110}\text{In}$	$T_{1/2} = 4,9 \text{ ч};$
$^{107}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{109}\text{In}$	$T_{1/2} = 4,2 \text{ ч};$
$^{107}\text{Ag}(\alpha, 3n)^{108}\text{In}$	$T_{1/2} = 58,0 \text{ мин};$
$^{109}\text{Ag}(\alpha, n)^{112}\text{In}$	$T_{1/2} = 15,0 \text{ мин};$
$^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$	$T_{1/2} = 2,8 \text{ сут};$
$^{109}\text{Ag}(\alpha, 3n)^{110}\text{In}$	$T_{1/2} = 4,9 \text{ ч}.$

Очевидно, основными примесями будут ^{109}In и ^{110}In , активностью ^{108}In и ^{112}In при получении ^{111}In можно пренебречь по причине существенного различия в периодах полураспада основного продукта и примесей. Поэтому рассмотрим изменение активности ^{109}In , ^{110}In и целевого продукта в процессе облучения и последующего выдерживания («охлаждения») мишени. Рассчитаем выходы ^{109}In и ^{110}In в диапазоне энергий 30 → 16 МэВ так же,

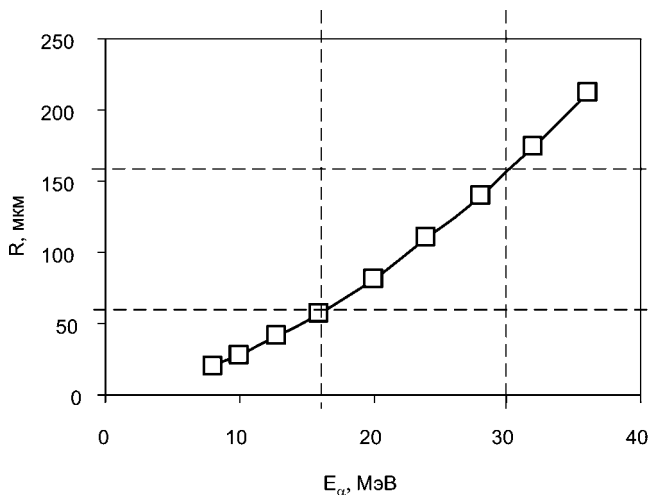


Рис. 5.11

Зависимость величины пробега α -частиц в серебре от их энергии

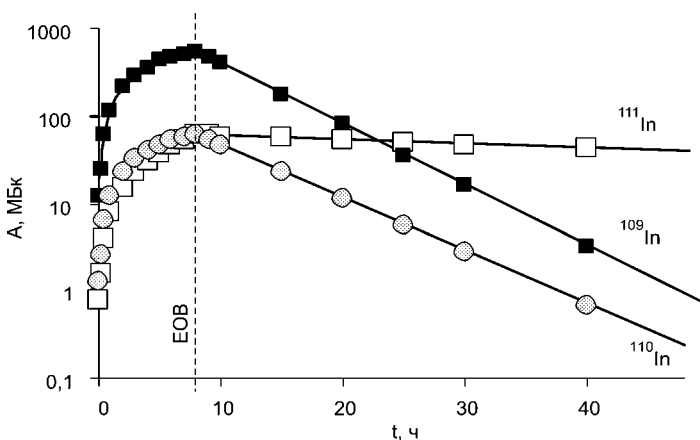


Рис. 5.12

Изменение активности целевого продукта (^{111}In) и основных изотопных примесей (^{109}In и ^{110}In) в процессе облучения и охлаждения мишени

как мы это сделали раньше для ^{111}In . Они составят 122 и 12,9 МБк/мкА · ч соответственно. Построим график изменения активности указанных радионуклидов при 8-часовом облучении серебряной мишени по формуле (5.8), после завершения облучения происходит уменьшение активности по экспоненциальному закону (рис. 5.12, где EOB — конец облучения, от *англ.* End Of Bombardment). Нетрудно подсчитать, что через двое суток после окончания облучения суммарная доля изотопных примесей составит менее 1%.

5.2.2. СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ РАДИОНУКЛИДНОЙ ЧИСТОТЫ

На примере получения индия-111 было показано, что в результате облучения мишени обычно образуется смесь продуктов, то есть, помимо интересующего нас радионуклида, образуются радиоактивные или нерадиоактивные примеси. Если это примеси неизотопные, то есть примеси других химических элементов, их отделение, как правило, не вызывает слишком больших сложностей. Хуже, если мы имеем изотопные примеси. Разделить изотопы физико-химическими

методами в принципе возможно, но крайне затруднительно и дорого. Для того чтобы уменьшить содержание изотопных примесей, нужно **(1) использовать оптимальный диапазон энергий бомбардирующих частиц**, то есть подбирать толщину мишени так, чтобы сечение основной реакции было максимальным, а побочных — минимальным. Если энергия пучка больше, чем нужно для оптимального протекания реакции, ее снижают, устанавливая перед мишенью поглотитель рассчитанной толщины.

Пример 5.4. Производство ^{123}I и ^{124}I .

Различия в сечениях конкурирующих процессов используют для получения ^{123}I и ^{124}I облучением ^{124}Te протонами (рис. 5.13).

Если подобрать толщину мишени и энергию пучка таким образом, что энергетический диапазон протонов составляет $25 \rightarrow 18$ МэВ, то образуется ^{123}I (примесь ^{124}I менее 1%), в диапазоне $14 \rightarrow 9$ МэВ образуется ^{124}I с высокой радионуклидной чистотой [126, 140]. Оба эти изотопа широко используются в медицине.

Иногда для повышения радионуклидной чистоты продукта можно **(2) манипулировать временем облучения и охлаждения мишени**: например, выдерживать некоторое время облученную мишень, чтобы снизить содержание короткоживущих примесей (см. пример 5.3).

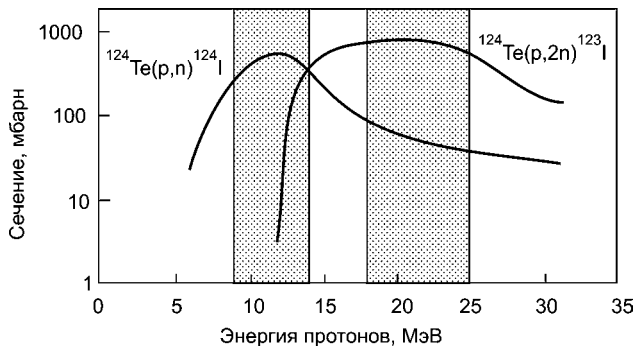


Рис. 5.13

Функции возбуждения реакций $^{124}\text{Te}(p, n)^{124}\text{I}$ и $^{124}\text{Te}(p, 2n)^{123}\text{I}$. Выделены энергетические области, оптимальные для получения ^{123}I и ^{124}I

Большинство элементов присутствуют в природе в виде смеси нескольких стабильных изотопов. Часто можно уменьшить количество побочных продуктов облучения при использовании **(3) мишени, обогащенной одним из изотопов**. Однако этот способ осложняется высокой стоимостью таких мишеней и необходимостью регенерировать материал мишени. Иногда можно достичь высокой радионуклидной чистоты продукта **(4) косвенными путями получения**, то есть применять радиоактивный распад какого-либо продукта реакции.

Пример 5.5. Получение ^{95g}Tc .

Предложен путь получения ^{95g}Tc ($T_{1/2} = 20$ ч) через промежуточное образование ^{95}Ru ($T_{1/2} = 1,64$ ч) [50] (рис. 5.14). Выход трехчастичных реакций (идущих с отщеплением трех частиц) при этой энергии невелик, поэтому они не показаны. Многие изотопы технеция имеют метастабильные изомерные состояния. Темным тоном выделены стабильные нуклиды, светло-серым — β^- -излучатели, без заливки — нуклиды, распадающиеся способом электронного захвата.

Мишень из молибдена природного изотопного состава облучали α -частицами энергии 30 МэВ. При этом образуются смесь изотопов рутения и технеция.

После растворения проводили экстракцию из 2 М H_2SO_4 метилизобутилкетонам (МИБК). При этом смесь изотопов технеция переходит в органическую фазу, а рутений и молибден остаются в водной. В течение 6 ч из ^{95}Ru накапливается максимальное количество ^{95g}Tc , затем технеций повторно отделяли МИБК. Продукт представляет практически чистый ^{95g}Tc и содержит лишь незначительную примесь ^{94}Tc , ^{95m}Tc .

Ru 94	Ru 95	Ru 96	Ru 97	Ru 98	Ru 99	Ru 100	Ru 101	Ru 102	Ru 103	Ru 104
Tc 93 $\alpha, 2n$	Tc 94 α, pn	Tc 95	Tc 96	Tc 97	Tc 98	Tc 99	Tc 100	Tc 101	Tc 102	Tc 103
α, n	α, p									
Mo 92	Mo 93	Mo 94	Mo 95	Mo 96	Mo 97	Mo 98	Mo 99	Mo 100		

Рис. 5.14

Основные ядерные реакции, протекающие при облучении молибдена природного изотопного состава α -частицами энергией 30 МэВ

5.3.

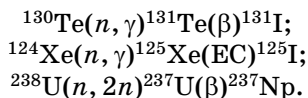
ПОЛУЧЕНИЕ РЕАКТОРНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ

5.3.1.

УДЕЛЬНАЯ РАДИОАКТИВНОСТЬ
РЕАКТОРНЫХ НУКЛИДОВ

Реакторные радионуклиды, как правило, существенно более доступны, чем циклотронные. Они стоят относительно недорого, потому что одновременно можно облучать в реакторе много мишеней. Основная проблема, связанная с реакциями под действием нейтронов, связана с низкой удельной активностью продукта. Наиболее распространенный тип реакций, протекающих в реакторе под действием тепловых нейтронов — захват нейтрона, приводит к образованию изотопа облучаемого элемента. Например, при облучении ^{176}Lu получается ^{177}Lu по реакции: $^{176}\text{Lu}(n, \gamma)^{177}\text{Lu}$. Однако далеко не каждое ядро ^{176}Lu при облучении захватит нейтрон, и продукт будет «разбавлен» ^{176}Lu . Последнего будет существенно больше, чем целевого продукта, поэтому удельная активность ^{177}Lu в препарате невелика. В некоторых случаях, например при производстве радиофармпрепаратов на основе меченых белков или пептидов, низкая удельная активность недопустима. Клетка организма может вместить ограниченное число биомолекул, поэтому для достижения биологического эффекта необходимо, чтобы определенная доля этих молекул была мечена радионуклидом. Чем больше атомов радионуклида попадет в клетку, тем больше β -частиц будет испущено, соответственно тем более эффективен препарат. Поэтому при получении меченых соединений стремятся всеми способами повысить удельную активность, в таких случаях использование радионуклидов с носителем недопустимо.

Иногда в реакторе все же можно получать радионуклиды без носителя, для этого используют косвенные пути. Обычно используют захват нейтрона, за которым следует радиоактивный распад, приводящий в итоге к целевому продукту, например:



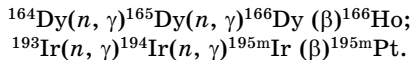
Продукт облучения в этом случае несложно отделить от мишени.

Пример 5.6. Получение ^{177}Lu с высокой удельной активностью.

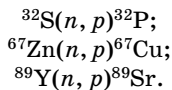
^{177}Lu ($T_{1/2} = 6,7$ сут.) — один из наиболее перспективных β -излучателей для терапии раковых заболеваний. Однако классический способ получения по реакции $^{176}\text{Lu}(n, \gamma)^{177}\text{Lu}$ не позволяет получить препарат с необходимой удельной активностью. Поэтому используют альтернативный путь: $^{176}\text{Yb}(n, \gamma)^{177}\text{Yb}(\beta)^{177}\text{Lu}$, см. [142]. Промежуточный нуклид ^{177}Yb имеет $T_{1/2} = 1,9$ ч.

Мишень из $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ облучали 10 сут. в реакторе тепловыми нейтронами, затем растворяли в соляной кислоте и разделяли Lu и Yb экстракционной хроматографией на колонках, заполненных ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д-2-ЭГФК), нанесенной на инертный наполнитель. Основные сложности этого способа связаны с очень близким химическим поведением двух разделяемых элементов, причем один из них находится в виде микропримеси, другой — в виде макрокомпонента (50 мг), тем не менее было получено более 40 мКи ^{177}Lu .

Косвенными методами также можно получить такие важные медицинские радионуклиды, как ^{166}Ho и $^{195\text{m}}\text{Pt}$ [100]:



Высокую удельную активность можно также обеспечить для тех реакторных радионуклидов, которые получают в реакторе по (n, p) -реакциям. Примерами могут служить:



Полученные продукты широко используются в медицине.

Еще один путь получения некоторых реакторных радионуклидов без носителя — деление тяжелых ядер, например урана. Такой подход имеет существенный недостаток: необходимость выделения целевого нуклида из смеси осколков. Так получают ^{99}Mo — источник важнейшего медицинского

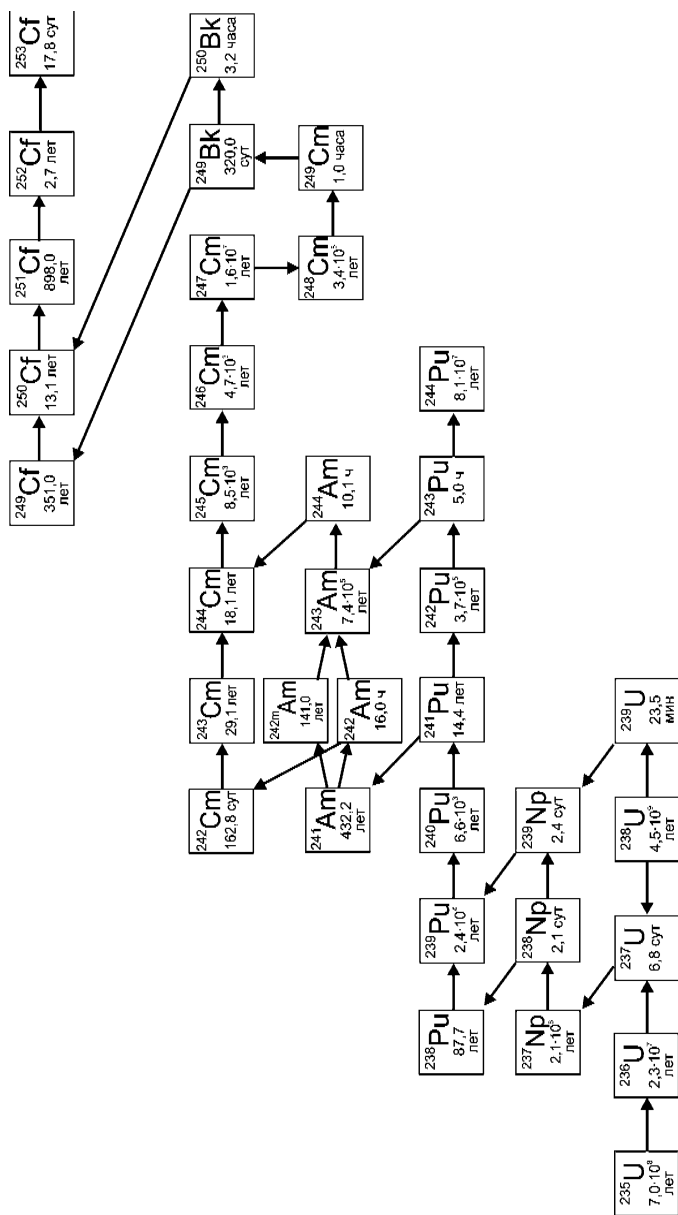


Рис. 5.15

Цепочка накопления трансураниевых радионуклидов в реакторе. Показаны только процессы захвата нейтронов и β -распада. Не показан α -распад и деление

радионуклида ^{99}Tc . В качестве мишени используют сплав ^{235}U с алюминием или цинком, чтобы облегчить растворение и снизить энерговыделение в мишени. Делением урана получают также ^{131}I , ^{147}Pm , ^{90}Sr .

Часто для получения радионуклидов в реакторах используют цепочки превращений с захватом двух и более нейтронов. Так получают трансурановые элементы, Np , Pu , Am , Cm , Cf , в том числе и в промышленных масштабах (см. рис. 5.15). Однако нуклиды тяжелее калифорния не могут быть получены в значимых количествах таким путем.

Элементы № 99 и 100 — эйнштейний и фермий — впервые были выделены из продуктов первого термоядерного взрыва мощностью 10 Мт, проведенного 1 ноября 1952 г. на атолле Эниветок в Тихом океане. При взрыве образовались очень мощные нейтронные поля, что позволило присоединить большое количество нейтронов к ядрам урана-238, входившего в состав бомбы. Так, для получения ^{253}Es ядро ^{238}U должно захватить 15 нейтронов и испустить 7 β -частиц.

5.3.2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В РЕАКТОРЕ

Накопление радионуклидов в реакторе подчиняется в целом тем же закономерностям, что и при облучении заряженными частицами. Однако сечения захвата нейтронов могут быть очень большими по сравнению с сечениями реакций под действием заряженных частиц. Время облучения мишеней в реакторе также может быть существенно больше, чем под пучком ускорителя. Поэтому при расчете часто нужно учитывать не только накопление и радиоактивный распад продукта, но и расходование нуклида-мишени и продукта реакции (выгорание):

$$-\frac{dN_1}{dt} = \Phi\sigma_1 N_1, \quad (5.9)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \Phi\sigma_1 N_1 - \lambda_2 N_2 - \Phi\sigma_2 N_2. \quad (5.10)$$

Здесь N — число ядер, σ — сечение захвата нейтронов, λ — постоянная распада, Φ — поток нейтронов, индекс 1 относится к ядру-мишени, 2 — к продукту реакции.

Уравнение (5.9) отражает выгорание ядер нуклида-мишени. В правой части (5.10) первый член отражает накопление продукта реакции, второй — его радиоактивный распад, третий — выгорание. Решение уравнений выглядит следующим образом:

$$N_1 = N_{01} e^{-\Phi\sigma_1 t}, \quad (5.11)$$

$$N_2 = \frac{\Phi\sigma_1 N_{01}}{\Lambda_2 - \Phi\sigma_1} (e^{-\Phi\sigma_1 t} - e^{-\Lambda_2 t}), \quad (5.12)$$

где

$$\Lambda_2 = \lambda_2 + \Phi\sigma_2. \quad (5.13)$$

Таким образом, количество продукта реакции растет с течением времени лишь до определенной величины, поскольку скорость его образования уменьшается за счет выгорания ядер-мишеней, а скорость выгорания и распада, напротив, увеличивается. Оптимальное время облучения с точки зрения максимальной активности или максимальной изотопной чистоты продукта зависит от потока нейтронов в реакторе⁴¹.

Часто выгоранием исходного нуклида можно пренебречь, тогда формула для расчета активности продукта реакции примет простой вид:

$$A_2 = \frac{\lambda_2 \Phi\sigma_1 N_{01}}{\Lambda_2} (1 - e^{-\Lambda_2 t}). \quad (5.14)$$

К мишеням, облучаемым в реакторе, обычно предъявляются менее жесткие требования, чем при облучении на ускорителях, поскольку тепловая нагрузка на мишень существенно ниже, кроме того, толщина мишени не так сильно влияет на наработку радионуклида. Одно из исключений — производство молибдена-99 облучением урана-235 нейтронами. Напомним, что при каждом акте деления высвобождается около 200 МэВ. Величина нейтронного потока при облучении в реакторе обычно составляет 10^{13} – 10^{15} н/см²/с.

⁴¹ Подробный анализ этой проблемы выходит за рамки курса, см., например, [24].

5.4. РАДИОНУКЛИДНЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ

Еще один способ получения радионуклидов — это использование радионуклидных генераторов. Генератором служит пара генетически связанных радионуклидов, из которых материнский имеет больший период полураспада, чем дочерний. Обычно долгоживущий радионуклид закрепляют на какой-либо матрице, а короткоживущий элюируют подходящим раствором. После того как дочерний радионуклид смывают, он снова начинает накапливаться из материнского, и вскоре можно получить новую порцию. Таким образом, мы имеем постоянный источник короткоживущего радионуклида, срок службы которого теоретически ограничивается лишь распадом материнского.

Огромное преимущество генераторов состоит в том, что их можно использовать непосредственно в клинике, потребитель становится независим от регулярности поставок радионуклида; также нет необходимости иметь в непосредственной близости от клиники циклотрон. Многие генераторы коммерчески доступны, как правило, это достаточно компактные изделия. Самым распространенным генератором является система $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$, периоды полураспада составляют 2,7 сут. и 6 ч соответственно. Молибден наносят на оксид алюминия, а технеций элюируют в виде пертехната раствором NaCl . Хотя такой генератор работает относительно недолго, доступность генераторов в сочетании с подходящими ядерно-физическими свойствами $^{99\text{m}}\text{Tc}$ привела к тому, что этот радионуклид стал сейчас основным инструментом ядерной медицины.

Также в медицине используют терапевтический нуклид ^{188}Re — химический аналог технеция, который получают в генераторе из ^{188}W .

Примеры некоторых генераторных систем, представляющих интерес для медицины, приведены в табл. 5.1, см. также [99].

Одна из основных проблем при разработке генераторов — радиационная стойкость материала, на котором иммобилизован радионуклид.

Таблица 5.1

**Некоторые генераторные системы,
представляющие интерес для медицины**

Нуклиды	$T_{1/2}$	Излучение дочернего нуклида
$^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$	2,75 сут./ 6 ч	γ (140,5 кэВ)
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	28,8 лет/64 ч	β (2,3 МэВ)
$^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$	69,4 сут./17 ч	β (2,1 МэВ), γ
$^{224}\text{Ra}/^{212}\text{Pb}$	3,66 сут./10,6 ч	β (0,34 МэВ), γ
$^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$	10,6 ч/ 60,6 мин	α (6,1 МэВ), β (2,2 МэВ), γ
$^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$	270,8 сут./68,3 мин	β^+ (90%, 1,9 МэВ), γ
$^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$	25,6 сут./1,3 мин	β^+ (96% 3,4 МэВ), γ
$^{44}\text{Tl}/^{44}\text{Sc}$	49 лет/3,9 ч	β^+ (95% 1,5 МэВ), γ
$^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ac}$	7880 лет/10 сут.	α (5,8 МэВ), γ
$^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$	10 сут./46 мин	α (8,4 МэВ), β (1,4 МэВ), γ

При использовании материнского нуклида с низкой удельной активностью из-за наличия большого количества стабильного носителя может возникнуть проблема недостаточной сорбционной емкости колонки, именно поэтому ^{99}Mo для генераторов обычно получают делением ^{235}U , а не облучением в реакторе ^{98}Mo .

Сложность получения ^{188}Re состоит в том, что ^{188}W получают облучением в реакторе ^{186}W , то есть требуется присоединение двух нейтронов, поэтому обычно это продукт с невысокой удельной активностью. Такая активность не позволяет сорбировать продукт на колонке, потому что требуется большое количество вещества и возможен проскок. Чтобы избежать этого, вместо сорбции на Al_2O_3 либо других сорбентах, радионуклид включают в состав вольфрам-циркониевого геля.

Можно использовать генераторы, в которых разделение основано на жидкостной экстракции.

Генераторы радионуклидов применяют также в лабораторной практике, например, для получения радиоактивных меток. Примерами таких систем могут служить пары $^{232}\text{Th}/^{212}\text{Pb}$, $^{243}\text{Am}/^{239}\text{Np}$ (см. пример 5.9) и др.

5.5. РАДИОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПРОИЗВОДСТВА РАДИОНУКЛИДОВ

Для выделения радионуклидов из облученных мишеней обычно применяют методы газовой и водной химии. При переработке промышленных мишеней высокой активности следует свести к минимуму потери целевого продукта. Кроме того, чтобы обеспечить радиационную безопасность персонала, выделение проводят дистанционно в горячих камерах. Поэтому методика по возможности должна иметь минимальное количество стадий.

При выделении летучих радионуклидов, например гадогенов, технеция, рутения, селена, мышьяка, германия, элементов IА и IIА групп и др., часто применяют отгонку.

Пример 5.7. Выделение ^{211}At из облученного Bi .

Астат-211 ($T_{1/2} = 7,2$ ч) получали на циклотроне по реакции $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$.

Висмутовую мишень готовили конденсацией паров металла на алюминиевой подложке. Толщина мишени — 18–20 мг/см². Сверху ее покрывали слоем алюминия толщиной 2 мг/см², чтобы избежать потерь астата. Энергия α -частиц на входе в мишень составляла 28 МэВ, угол между мишенью и пучком — 15°. Ток пучка — 20 мкА. Мишень помещали в кварцевую трубку, размещенную в трубчатой печи, предварительно разогретую до температуры 650°C. После того как мишень помещали внутрь трубки, из нее откачивали газ через приемник для астата. Этот приемник представлял собой пластиковый капилляр диаметром 1 мм длиной 25 см, свернутый в петлю и помещенный в смесь этанола с сухим льдом (–77°C). Астат за 2 мин количественно осаждался на стенках капилляра. Его смывали хлороформом, удавалось смывать около 80%. Вся процедура занимала 22 мин [106].

5.5.1. ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Из методов «водной» химии чаще всего используют жидкостную экстракцию — перераспределение отделяемого компонента между несмешивающимися жидкими фазами — водной и органической. Преимущества экстракции

состоят в быстроте и простоте выполнения. Метод жидкостной экстракции эффективен и для следовых, и для весовых количеств элементов. Обычно при выделении радионуклидов экстрагируют микрокомпонент, реже — матрицу.

Для количественного описания процесса экстракции используют коэффициент распределения K_D — отношение равновесных аналитических концентраций экстрагируемого элемента в органической и водной фазах (аналитическая концентрация — общая концентрация элемента, независимо от его физико-химической формы):

$$K_D = \frac{C_{M(org)}}{C_{M(aq)}}. \quad (5.15)$$

Зная коэффициент распределения, легко рассчитать степень извлечения (R , %) экстрагируемого компонента в органическую фазу:

$$R = \frac{K_D}{K_D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \cdot 100\%, \quad (5.16)$$

где V — объемы соответствующих фаз.

Коэффициент распределения зависит от состава экстракционной системы, в частности от кислотности водной фазы и наличия в ней ионов, вступающих в конкурирующие реакции с экстрагируемым компонентом. Как правило, K_D постоянен в некотором диапазоне концентраций экстрагируемого компонента. Однако он может меняться, если происходит образование полиядерных комплексов в одной из фаз, кроме того, с ростом концентрации меняется ионная сила, что, возможно, также влияет на экстракцию.

Чтобы экстракция вещества была эффективной, оно должно иметь больше общих черт с органической фазой, чем с водной. Существует несколько основных механизмов экстракции. Простейшим, но довольно редким случаем является экстракция несольватированных нейтральных соединений неполярными органическими растворителями. Так, GeCl_4 можно количественно экстрагировать четыреххлористым углеродом из 8–10 М соляной кислоты ($K_D \approx 10^2$), одновременно частично экстрагируется As(III) . В виде йоди-

дов можно экстрагировать бензолом Sn(IV), Sb(III) и As(III). В виде простых веществ экстрагируют галогены, в виде высших оксидов — Ru и Os.

Чаще используют **нейтральные сольватирующие экстрагенты**, образующие химическую связь с атомом радионуклида. Наиболее широко применяются фосфорсодержащие органические соединения: фосфаты, фосфиноксиды и др. Они координируются через атом кислорода и образуют устойчивые комплексы с жесткими катионами, такими как актиниды и лантаниды.

Напомним, что для описания донорно-акцепторного взаимодействия предложена концепция жестких и мягких кислот и оснований Пирсона. Согласно этой теории жесткие кислоты (акцепторы электронной пары) образуют более прочные связи с жесткими основаниями. К жестким основаниям относят соединения, содержащие донорный атом малого размера с высокой электроотрицательностью, например F, O, N, к мягким — лиганды, включающие I, S, P. Соответственно к жестким кислотам относят PЗЭ, трехвалентные актиниды, щелочные и щелочноземельные металлы, к мягким — Au, Hg, Bi. Для жесткого алюминия наиболее устойчивы будут фторидные комплексы, тогда как для мягкого висмута — йодидные (см., например, [21]). Очевидно, те экстрагенты, что содержат в составе OH-группу, будут экстрагировать те металлы, которые образуют устойчивые гидроксокомплексы. Металлы, образующие нерастворимые устойчивые сульфиды (Hg, Ag, Cu, Bi), будут эффективно экстрагироваться серосодержащими лигандами: дитизоном, дитиокарбатами и т. д.

Графические формулы некоторых распространенных сольватирующих экстрагентов приведены на рисунке 5.16.

Обычно эти экстрагенты применяют в виде раствора в неполярном органическом растворителе (толуол, ксилол,

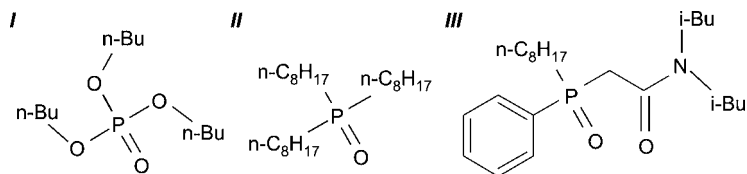


Рис. 5.16

Графические формулы некоторых сольватирующих экстрагентов: I — трибутилфосфат (ТБФ); II — триоктилфосфиноксид (ТОФО); III — октилфенил-N,N-диизобутилкарбаомилметилфосфиноксид (СМРО).

керосин), ТБФ иногда применяют и в чистом виде, без растворителя. Классическим примером использования растворяющих нейтральных экстрагентов является отделение U (VI) и Pu (IV) от Am(III), Np(V) и осколков деления экстракцией ТБФ из азотнокислой среды, широко используемое в промышленных масштабах (об этом см. в разделе, посвященном ЯТЦ). Четырех- и шестивалентные актиниды, цирконий и гафний экстрагируют в виде растворенных нейтральных нитратных или хлоридных комплексов (например, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ или $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{ТБФ}$, $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}$, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ и др.) Трех- и пятивалентные актиниды ТОФО и ТБФ экстрагируются слабо.

Пример 5.8. Выделение ^{237}Pu из облученного $^{235}\text{UO}_2$.

^{237}Pu ($T_{1/2} = 45$ сут.) представляет особый интерес, поскольку это γ -излучающий изотоп плутония, и поэтому его гораздо удобнее использовать в качестве радиоактивной метки, чем другие изотопы, в большинстве своем α -излучатели.

Для производства ^{237}Pu использовали реакцию $^{235}\text{U}(\alpha, 2n)^{237}\text{Pu}$, при энергии α -частиц 27 МэВ. Мишень представляла собой 50 мг порошка $^{235}\text{UO}_2$, завернутого в молибденовую фольгу. Оксид урана растворяли в концентрированной соляной кислоте, упаривали до влажных солей и растворяли в 2 мл 8 М HNO_3 . Уран и плутоний экстрагировали 0,1 М раствором ТОФО в толуоле. Плутоний реэкстрагировали 10% раствором аскорбиновой кислоты в 0,1 М HCl (при этом плутоний переходил в трехвалентное состояние). Раствор упаривали с азотной кислотой до полного удаления аскорбиновой кислоты, затем остаток растворяли в 4 мл 2 М HNO_3 . Выделенный ^{237}Pu дополнительно очищали от примесей осколков деления на колонке с сорбентом TRU-Resin на основе CMPO. Колонку (2,5×40 мм) промывали последовательно 10 мл 2 М HNO_3 , 3 мл 8 М HCl , 6 мл 4 М HCl . Затем смывали плутоний 3 мл 0,1 М раствора гидрохинона в 4 М HCl . Гидрохинон разлагали упариванием раствора с царской водкой [131].

Многие элементы эффективно экстрагируются в виде комплексных галогеноводородных кислот из кислых ра-

створов кислородсодержащими экстрагентами. Для экстракции используют спирты (бутанол, изоамиловый спирт), кетоны (метилизобутилкетон), простые и сложные эфиры (диизопропиловый эфир — этилацетат). Экстракция обычно происходит по так называемому **гидратно-солевому механизму**: в органическую фазу переходит ионный ассоциат, состоящий из сольватированного водой и кислородсодержащим растворителем оксониевого катиона и аниона комплексной кислоты. Классическим примером является экстракция железа (III) из солянокислого раствора диэтиловым эфиром, процесс, известный еще с XIX в. Экстрагируемое соединение можно описать формулой $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_x(\text{Et}_2\text{O})_y]^+[\text{FeCl}_4]^-$. Подтверждением такого механизма, в частности, служит тот факт, что сама по себе комплексная кислота HFeCl_4 нерастворима в диизопропиловом эфире, нерастворим и сольват $\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{ДИПЭ}$, тогда как при добавлении воды он легко растворяется. Так экстрагируют не только галогенидные комплексы, но и кислородсодержащие анионы — TcO_4^- , ReO_4^- и др. Примером может служить уже упоминавшаяся экстракция пертехната метилизобутилкетонем. Технеций переходит в органическую фазу в виде ионного ассоциата $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_x(\text{MIBK})_y]^+[\text{TcO}_4]^-$. Технеций легко реэкстрагировать, разбавив в несколько раз кислородсодержащий растворитель неполярным, например CCl_4 . По такому же механизму происходит и экстракция $[\text{FeCl}_4]^-$ и ReO_4^- трибутилфосфатом.

Экстракция аминами происходит по механизму ионного обмена, обычно нуклид экстрагируется в форме комплексного галогенидного (реже — нитратного или роданидного) аниона в органическую фазу, содержащую соль третичного или четвертичного аммониевого катиона, атом азота амина не связывается непосредственно с экстрагируемым металлом. Примером может служить экстракция четырехвалентных Np и Pu из солянокислого раствора триоктиламином в виде комплексов $[\text{R}_3\text{NH}]_2[\text{MCl}_6]$. Аминами экстрагируются Fe(III) , Ga(III) , In(III) , Cd(II) , U(VI) и многие другие элементы. Технеций и рений также легко экстрагируются триоктиламином из разбавленной азотной кислоты (0,2 М HNO_3) в виде $[\text{R}_3\text{NH}]\text{MO}_4$.

Пример 5.9. Экстракционный изотопный генератор $^{243}\text{Am}/^{239}\text{Np}$.

Нептуний-239 ($T_{1/2} = 2,36$ сут.) образуется при распаде ^{243}Am ($T_{1/2} = 7370$ лет). В этой паре устанавливается вековое равновесие, и ее можно использовать как генератор ^{239}Np . Для выделения нептуния в раствор (5 мл), содержащий смесь $^{243}\text{Am}/^{239}\text{Np}$ в концентрированной соляной кислоте, прибавляют несколько капель H_2O_2 , чтобы перевести нептуний в четырехвалентное состояние. Через несколько минут нептуний экстрагируют равным объемом 10% раствора ТОВА в толуоле (экстрагент предварительно насыщают HCl , встряхивая с концентрированной соляной кислотой). При этом нептуний экстрагируется количественно, а америций остается в водной фазе. Реэкстрагировать нептуний можно водой. Через несколько дней водную фазу снова можно использовать для выделения нептуния.

Также широко применяют экстракцию кислотными комплексообразующими экстрагентами, примером могут служить фосфорные кислоты, например Д-2-ЭГФК (рис. 5.17).

Экстракция проходит обычно в виде соли состава ML_3 . Этот реагент особенно часто применяется для экстракции трехвалентных металлов, таких как Y , In , Sc , Ac , Am , Bk , PZr и др. Д-2-ЭГФК отличается высокой селективностью и имеет особое значение при разделении близких по свойствам элементов, в частности лантанидов. Так, отношение коэффициентов распределения (его называют **коэффициентом разделения**) для соседних, то есть наиболее близких по свойствам лантанидов, меняется от $K_{D(\text{Er})}/K_{D(\text{Yb})} = 1,37$ до $K_{D(\text{Tb})}/K_{D(\text{Gd})} = 4,93$ [27]. Для наиболее далеко отстоящих Lu и La коэффициент разделения может достигать 10^5 .

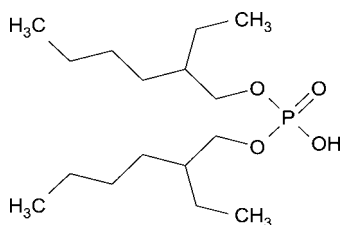


Рис. 5.17
Графическая формула
ди-2-этилгексилфосфорной
кислоты (Д-2-ЭГФК)

Пример 5.10. Выделение ^{111}In из серебряной мишени
 ^{111}In ($T_{1/2} = 2,8$ сут.) получали по реакции $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$, см. пример 5.3. ^{111}In экстрагировали 15%-ным раствором Д-2-ЭГФК в гексане из 3,5 М HNO_3 . Затем ^{111}In ре-

экстрагировали 50% -ным HBr , экстрагировали бутил-ацетатом и реэкстрагировали водой [24].

Многие реагенты (и кислые, и нейтральные) образуют с радионуклидами **хелатные комплексы**, в качестве органических комплексообразующих реагентов используют, например, теноилтрифторацетон (ТТА), дитизон, 8-оксихинолин и др. (рис. 5.18).

При применении этих экстрагентов подбором кислотности водной фазы часто можно добиться очень высокой селективности при разделении металлов.

Хелатными называют комплексы, в которых два и более атома-донора, входящих в состав молекулы лиганда, соединяются с центральным атомом, замыкая цикл. Как было показано Л. А. Чугаевым, особую прочность имеют пяти- и шестичленные циклы (хелатный эффект, или правило циклов Чугаева). К хелатным комплексам относят также т. н. внутриккомплексные соединения — комплексы с кислыми полидентатными лигандами. При образовании внутриккомплексного соединения металл замещает эквивалентное число протонов, в результате образуется незаряженный комплекс.

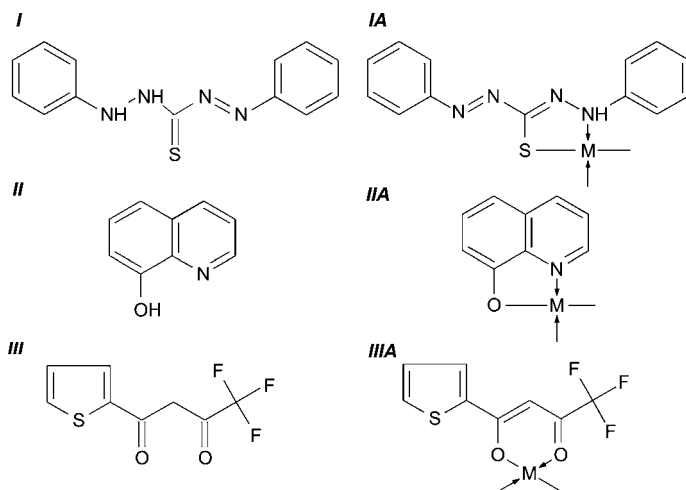


Рис. 5.18

Графические формулы некоторых хелатообразующих экстрагентов и хелатных комплексов:

I — дитизон; *II* — 8-оксихинолин; *III* — теноилтрифторацетон (ТТА). В правой части рисунка показано, как происходит связывание этих лигандов с центральным атомом.

5.5.2. ЭКСТРАКЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Раствор экстрагента в органическом растворителе можно нанести на инертный пористый наполнитель и заполнить им хроматографическую колонку. Этот метод называется **экстракционной хроматографией**. В колонку вводят смесь разделяемых радионуклидов и элюируют подвижной водной фазой. За счет многократного повторения процессов сорбции и десорбции этот метод более эффективен, чем обычная жидкостная экстракция. От других видов хроматографии этот метод отличается тем, что при переходе вещества из подвижной фазы в неподвижную существенно меняется его химическая форма, фактически образуется новое соединение. В хроматографии мерой прочности связывания металла с сорбентом служит **коэффициент удерживания k'** — это отношение объема, соответствующего выходу компонента, к свободному объему колонки.

Экстракционная хроматография позволяет разделить близкие по химическим свойствам элементы, например лантаниды и актиниды. Сейчас выпускают экстракционно-хроматографические сорбенты, специально пред-

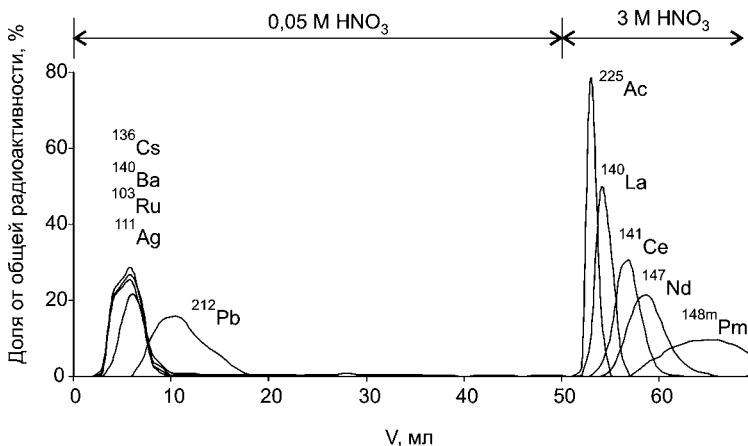


Рис. 5.19

Экстракционно-хроматографическое разделение актиния и осколков деления на сорбенте на основе Д-2-ЭГФК и ТБФ (результат получен авторами)

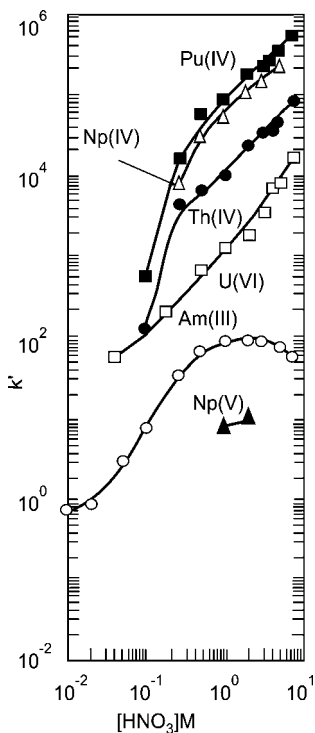


Рис. 5.20

Зависимость k' для сорбента на основе СМРО и ТБФ от содержания азотной кислоты в системе для некоторых валентных состояний элементов

назначенные для радиохимических задач: для разделения актинидов (на основе СМРО), выделения стронция, свинца (на основе краун-эфиров), технеция (на основе аминов). Благодаря своей высокой селективности, эти сорбенты стали одним из наиболее эффективных инструментов для разделения сложных смесей радионуклидов⁴². Для разделения лантанидов используют сорбент, пропитанный раствором Д-2-ЭГФК и ТБФ, подвижной фазой является азотная кислота. Последовательность вымывания лантанидов соответствует их расположению в Периодической системе. На рисунке 5.19 приведена хроматограмма смеси, содержащей актиний и осколки деления. Смесь радионуклидов получена облучением тория высокоэнергетическими (100 МэВ) протонами. Объем колонки — 2 мл, высота — 5 см.

Для повышения эффективности разделения нужно увели-

чить длину колонки. Задача сильно усложняется, если нужно отделить микропримесь одного РЗЭ от макроколичеств другого, близкого по свойствам.

Актиниды разделять проще, поскольку они часто проявляют несколько степеней окисления (см. примеры 5.8 и 5.9). На рисунке 5.20 показана зависимость k' для сорбента на основе смеси СМРО и ТБФ от содержания азотной кислоты для актиноидов в разных валентных состояниях [90].

⁴² См.: <http://eichrom.com>

5.5.3. ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Помимо описанных методов разделения, широко применяют **ионообменную хроматографию**, основанную на том, что разные ионы по-разному удерживаются ионообменными смолами. В качестве сорбентов для ионообменной хроматографии обычно применяют сетчатые сополимеры стирола и дивинилбензола с привитыми кислотными или основными функциональными группами. В катионообменных сорбентах присутствуют, например, группы $-\text{SO}_3\text{H}$ или $-\text{COOH}$, в анионообменных $-\text{NR}_3\text{OH}$, $-\text{NHR}_2\text{OH}$. Ионы с большим зарядом прочнее связываются с ионообменником. Присутствие в растворе комплексообразующих веществ, а также изменение кислотности, очевидно, существенно влияет на ионный обмен.

Пример 5.11. Выделение ^{234}Th из ^{238}U .

Для выделения ^{234}Th — продукта распада ^{238}U — можно использовать ионообменную хроматографию в солянокислой среде. Раствор, содержащий смесь нуклидов в 8 М HCl , пропускают через колонку, заполненную сильноосновным ионообменником на основе четвертичной аммониевой соли Dowex-1. При этом прочно сорбируется U(VI) , образующий анионный комплекс, тогда как Th(IV) , присутствующий в форме катиона, проходит через колонку, не задерживаясь.

Ионообменную хроматографию успешно применяют также для отделения Bi от Pb [5], Cu от Zn [102], Cu от Ni [148], Ga от Zn и Cu [72], Ac от Ra и Th [81] и для решения многих других задач.

5.5.4. ОСАЖДЕНИЕ

Иногда при переработке облученных мишеней используют **осаждение матрицы** в виде труднорастворимого вещества, так поступают при выделении ^{109}Cd из облученной серебряной мишени и ^{207}Bi из облученной свинцовой мишени. В обоих случаях макрокомпонент осаждают в виде хлорида. При этом надо учитывать возможный частичный

захват микрокомпонента осадком — полного разделения на первой стадии добиться обычно не удастся. Иногда используют соосаждение микрокомпонента с осадками, имеющими развитую поверхность, например с гидроксидами железа (III) и марганца (IV).

5.6. ХИМИЯ ГОРЯЧИХ АТОМОВ

Вскоре после открытия радиоактивности было обнаружено, что при эксплуатации источников α -излучения происходило загрязнение окружающих поверхностей продуктами распада. Это было вызвано тем, что при α -распаде дочернее ядро имеет высокую энергию отдачи и может покинуть источник. Однако данный эффект скорее механического, нежели химического свойства. Аналогичные явления наблюдаются и в природе: процесс отдачи может приводить к обогащению природных вод ^{234}U по сравнению с родоначальником семейства — ^{238}U (эффект Чердынцева–Чалова). Химические последствия ядерных процессов были впервые исследованы и использованы Л. Сциллардом и Т. Чалмерсом.

5.6.1. РЕАКЦИИ СЦИЛЛАРДА–ЧАЛМЕРСА

В 1934 г. Л. Сциллард и Т. Чалмерс облучили этилйодид тепловыми нейтронами. При этом происходит реакция нейтронного захвата $^{127}\text{I}(n, \gamma)^{128}\text{I}$. Они обнаружили, что ^{128}I легко переходит из облученного этилйодида в воду. Если же в воду добавить стабильный йод в качестве носителя, то радиоактивный изотоп легко осаждается в виде AgI . Иными словами, при облучении тепловыми нейтронами, энергия которых меньше, чем энергия химических связей, йод все же меняет химическую форму. Причина такого поведения радиоактивного йода следующая: при испускании γ -кванта в результате (n, γ) -реакции атом ^{128}I получает энергию отдачи, достаточную для разрыва химических связей. Реакции такого типа называют реакциями Сцилларда–Чалмерса.

Пример 5.12. Расчет энергии отдачи атома йода при реакции $^{127}\text{I}(n, \gamma)^{128}\text{I}$, если энергия испущенного γ -кванта 6,3 МэВ.

Достаточно ли этой энергии для разрыва химической связи в этилйодиде? Отдача при испускании γ -кванта рассчитывается по формуле

$$E_r = \frac{E^2}{2m_r c^2} = \frac{5,36 \cdot 10^{-4} E^2}{m_r} \text{ (МэВ)}.$$

Подставив массу ядра отдачи $m_r = 128$ а. е. м., а энергию γ -кванта, равную 6,3 МэВ, получим значение для энергии ядра отдачи $E_r = 166$ эВ. Из этой энергии только часть затрачивается на разрыв химической связи, поскольку остальная энергия отдачи переходит в поступательную энергию молекулы в целом. Доля энергии, затрачиваемая на разрыв связи, определяется соотношением

$$E_b = E_r \frac{M_R}{m_r + M_R},$$

где E_b — энергия, затрачиваемая на возбуждение (разрыв связи), M_R — масса остатка молекулы RI.

Для этилйодида эта доля составляет около 18,5% от энергии отдачи, то есть на разрыв связи уходит около 31 эВ, при энергии связи C-I, равной всего лишь 2,0 эВ.

Реакции Сцилларда–Чалмерса иногда используют для повышения удельной активности радионуклидов, образующихся в результате (n, γ) -реакций. Примерами могут служить реакции $^{50}\text{CrO}_4^-(n, \gamma)^{51}\text{Cr}^{3+}$ и $\text{C}_2\text{H}_5^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}^-$. При облучении нейтронами раствора перманганата большую часть радиоактивного марганца можно осадить в виде диоксида.

Для получения радиоактивных металлов с высокой удельной активностью облучают нейтронами комплексы с органическими лигандами: например, чтобы получить $^{117\text{m}}\text{Sn}$, облучали тетрафенилолово, затем радиоактивное олово вымывали водой, при облучении комплекса меди с фталоцианином образуется $^{64}\text{Cu}(\text{II})$. Важно, чтобы отсутствовал изотопный обмен между исходной и конечной химическими формами облучаемого элемента.

Пример 5.13. Получение ^{99}Mo по реакции Сцилларда–Чалмерса облучением оксихинолината молибдена.

Для получения ^{99}Mo предложено [145] облучать нейтронами комплекс молибдена естественного изотопного состава с 8-гидроксихинолином формулой MoO_2L_2 . Облученный в течение 0,5–1 ч потоком тепловых нейтронов интенсивностью $5 \cdot 10^{12}$ н/см²/с комплекс растворяли в дихлорметане и вымывали ^{99}Mo буферным раствором ацетата аммония или водой. Удалось достичь величин коэффициента обогащения около 200, при выходе продукта около 30%. При увеличении длительности облучения коэффициент обогащения снижался.

Реакции Сцилларда–Чалмерса, как и эффект Чердынцева–Чалова, являются частным случаем процессов, которые относят к так называемой **химии горячих атомов**. В результате ядерных реакций, например (n, γ) , (γ, n) , (n, p) , (n, α) , а также при α - и β -распаде образуются атомы с высокой кинетической энергией. Такие атомы называют **горячими атомами**. Зачастую энергии достаточно, чтобы преодолеть в конденсированной фазе расстояние, равное сотням атомных размеров. По мере движения горячий атом теряет энергию, уменьшает свой заряд и вступает в химические реакции с окружающими атомами и молекулами.

К разрыву химических связей может приводить не только кинетическая энергия отдачи. В результате Оже-процесса при внутренней конверсии или K -захвате атом образуется в высокоионизированном состоянии, такие атомы тоже относят к горячим.

Реакции горячих атомов имеют особое значение при облучении на ускорителях жидких и газообразных мишеней. В этом случае процесс разделения радионуклидов начинается прямо в процессе облучения, химическая форма продуктов реакции часто отличается от материала облучаемой мишени. Например, при получении ^{18}F по реакции $^{20}\text{Ne}(d, \alpha)^{18}\text{F}$ последний образуется в виде ^{18}FF , если в газообразную мишень ввести 0,1% F_2 , или в виде HF , если добавлено 5% водорода. ^{11}C может быть получен по реакции

$^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ в виде CO_2 , CH_4 , HCN в зависимости от состава облучаемой газовой смеси.

Использование химии горячих атомов позволило применить реакции (γ, n) и $(^3\text{He}, ^4\text{He})$ для получения короткоживущих позитронных излучателей-радионуклидов, широко применяемых в медицине, таких как ^{15}O и ^{11}C .

Пример 5.14. Получение ^{15}O и ^{11}C по реакции $(\tau, \alpha)^{43}$ с использованием химии горячих атомов.

Для получения ^{15}O использовали реакцию $^{16}\text{O}(^3\text{He}, ^4\text{He})^{15}\text{O}$ [103]. Мишень представляла собой полость в титане объемом 25 см^3 , заполненную циркулирующей водой. Полость была закрыта окном толщиной $7,6\text{ мкм}$, сделанным из сплава на основе Co , Cr , Ni , Fe . Энергия пучка составляла $10,5\text{ МэВ}$, после прохождения окна она снижалась примерно на 1 МэВ . При этом пробег излучения в воде составлял около 100 мкм . Циркулирующая вода использовалась и как материал мишени, и для охлаждения входного окна. При облучении воды часть атомов отдачи превращалась в молекулы $[^{15}\text{O}]\text{-O}_2$, вода в процессе облучения поступала в резервуар, где кислород из нее удаляли, продувая гелий. При облучении током 30 мкА в газовой фазе получали около $260\text{ МБк/мин } ^{15}\text{O}$ в 100 мл He (выход около 7% от общей активности ^{15}O). ^{11}C получали по реакции $^{12}\text{C}(^3\text{He}, ^4\text{He})^{11}\text{C}$. Облучали стопку из 13 графитовых фольг толщиной от 100 до 600 мкг/см^2 , между которыми циркулировал гелий (1 атм) с небольшой добавкой ($0,7\%$) кислорода. Атомы отдачи ^{11}C вылетали из фольги, замедлялись в результате столкновения с атомами гелия и реагировали с кислородом, давая $[^{11}\text{C}]\text{-CO}$. Выход продукта зависел от толщины фольги, при толщине 200 мкг/см^2 он составлял $60\text{--}80\%$.

Пример 5.15. Получение эндодральных фуллеренов $\text{Xe}@C_{60}$, $\text{Kr}@C_{60}$, $\text{Xe}@C_{70}$, $\text{Kr}@C_{70}$.

С помощью эффекта отдачи удалось внедрить атом инертного газа внутрь полости фуллеренов C_{60} и C_{70} [118], для этого использовали ядерные реакции $^{127}\text{I}(d, 2n)^{127}\text{Xe}$ и $^{79}\text{Br}(d, 2n)^{79}\text{Kr}$. Фуллерены смешивали с галогенидами

⁴³ Символ τ обозначает бомбардировку ядрами ^3He .

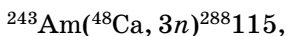
калия и облучали пучком дейтронов энергией 16 МэВ, облученную мишень растворяли в дихлорбензоле и продукт очищали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Согласно расчетам, Кг и Хе достаточно 80 и 130 эВ соответственно, чтобы проникнуть в полость фуллерена, тогда как энергия отдачи измеряется сотнями кэВ.

Свойства горячих атомов можно использовать для замещения водорода на тритий в органических соединениях. Для этого газообразное органическое вещество смешивают с ^3He или твердое органическое вещество — с Li_2CO_3 , затем облучают нейтронами. При этом происходят реакции $^3\text{He}(n, p)^3\text{H}$ и $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$, которые приводят к образованию горячих атомов трития. Для введения радиоактивного углерода можно использовать реакцию $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$, для этого перед облучением вещество смешивают с нитратом аммония. Подобные реакции неселективны, замещение стабильного атома на радиоактивный может произойти в различных положениях.

5.6.2. ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Эффект отдачи широко используют при исследовании сверхтяжелых элементов. Периоды полураспада их обычно очень короткие, поэтому классические радиохимические методы выделения продуктов реакции из облученной мишени обычно не применяют. Так, в лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в Дубне на тонкую вращающуюся дисковую подложку из титана (1,5 мкм) наносили тонкий слой (около 1 мг/см²) материала мишени (тяжелые изотопы актинидов) и облучали на циклотроне ускоренными ионами нейтронно-избыточного тяжелого изотопа кальция — ^{48}Ca . Образующиеся в результате реакции ядра сверхтяжелого элемента вылетали из мишени и поступали в газонаполненный магнитный сепаратор, где отделялись от ионов кальция и побочных продуктов и далее поступали в де-

тектирующую систему, регистрирующую события спонтанного деления и α -распада. Например, так был получен элемент № 115:



который далее распадается, испуская последовательно пять α -частиц, в относительно долгоживущий ${}^{268}\text{Db}$ ($T_{1/2} \approx 1$ сут.). Для исследования химических свойств этого радионуклида позади вращающейся мишени устанавливали медный диск, в который имплантировались вылетающие ядра отдачи. По окончании облучения диск растворяли в кислоте и Db (химический аналог Nb и Ta) выделяли методом ионообменной хроматографии [30].

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Радионуклиды с избытком протонов в ядре (распадающиеся по механизму K -захвата или с испусканием позитронов) обычно получают в результате реакций под действием заряженных частиц на ускорителях. Радионуклиды с избытком нейтронов (β -излучатели и тяжелые α -излучатели) получают при облучении мишеней нейтронами в реакторе.

2. Энергетический эффект реакции определяется разностью масс реагентов и продуктов. Эндотермическая реакция протекает только при энергии налетающей частицы, превышающей порог реакции. Порог эндотермической реакции чуть превышает ее энергетический эффект.

3. Реакции под действием заряженных частиц требуют преодоления кулоновского барьера, поэтому в области низкой энергии налетающей частицы сечение реакции падает. С ростом энергии налетающей частицы сечение реакции растет, затем проходит максимум и снижается.

4. Большинство ядерных реакций при низких и средних энергиях налетающей частицы протекает через образование составного ядра. Оно распадается, последовательно испуская нейтроны и/или заряженные частицы. Составное ядро может распадаться различными путями, приводя к разным продуктам реакции.

5. Реакции на легких ядрах под действием заряженных частиц низкой энергии часто протекают через дискретные энергетические уровни составного ядра, соответственно, функции возбуждения имеют резонансный характер. Эти реакции можно использовать для определения легких элементов в тонких пленках.

6. Сечение захвата нейтронов растет с уменьшением скорости нейтрона как $1/v$. В эпитепловой области сечение имеет резонансный характер. Величина сечения захвата медленных нейтронов может на несколько порядков превышать геометрическое сечение ядра.

7. При производстве радионуклидов на циклотроне изотопную чистоту продукта можно повысить, если подобрать подходящую толщину мишени, то есть проводить реакцию в том диапазоне энергий налетающих частиц, где выход основной реакции максимален, а побочных — минимален.

8. При получении реакторных нуклидов основная проблема — низкая удельная активность продуктов (n, γ)-реакций. Добиться высокой удельной активности продукта можно, используя косвенные пути получения или (n, p)-реакции.

9. При облучении мишеней в реакторе часто нужно учитывать выгорание материала мишени и продукта реакции в процессе облучения.

10. Система, состоящая из относительно долгоживущего материнского и короткоживущего дочернего нуклида, может быть использована как радионуклидный генератор. Генераторы позволяют получать короткоживущие радионуклиды без циклотрона или реактора непосредственно в месте использования, например в клинике.

11. Для выделения радионуклидов из облученных циклотронных мишеней обычно используют методы отгонки, жидкостной экстракции, экстракционной и ионообменной хроматографии.

12. Экстракция, как правило, включает образование химического соединения отделяемого элемента с экстрагентом, оно должно быть гидрофобным, чтобы переходить в органическую фазу.

13. Для разделения близких по свойствам элементов, в частности лантанидов, экстракционные методы уступают хроматографическим.

14. Разрыв химических связей в результате радиационного захвата тепловых нейтронов называется реакцией Сцилларда–Чалмерса. Этот процесс наряду с другими реакциями горячих атомов можно использовать для получения радионуклидов с высокой удельной массой в тех реакциях, где не происходит изменения атомного номера элемента.

15. Разрыв химических связей часто происходит при внутренней конверсии и K -захвате, поскольку в результате сопутствующего Оже-процесса образуется атом в высокоионизированном состоянии.



ГЛАВА ШЕСТАЯ

ЯДЕРНАЯ МЕДИЦИНА

Общие сведения о РФП. Ядерно-физический аспект: выбор радионуклида. Радионуклиды для диагностики. Позитронно-эмиссионная томография. Терапевтические радионуклиды. Альфа-излучатели. Оже-эмиттеры. Биологический аспект: средства доставки радионуклида. Химические аспекты: синтез РФП. Роль координационной химии. Введение радионуклидов-металлов в биомолекулы. Введение галогенов. Другие виды радиотерапии.

Широкомасштабное применение радионуклидов в медицине началось в середине XX в., поначалу оно ограничивалось использованием β -излучателя ^{131}I для лечения рака щитовидной железы.

Сейчас радионуклиды широко применяют как в медицинской диагностике, так и для терапии, в основном онкологических заболеваний. В первом случае радионуклид играет роль радиоактивной метки, во втором — его излучение поражает злокачественные новообразования. Поэтому применимость радионуклида определяется прежде всего его ядерно-физическими свойствами — типом и энергией излучений и периодом полураспада. Однако распределение радионуклида в организме, а значит, и эффективность в качестве медицинского препарата определяется его химической формой.

Йод оказался практически единственным элементом, применимым в простой химической форме. В виде несложных по строению биологически активных соединений используют радиофармпрепараты на основе ^{131}I и радиогалогенов.

Примерами могут служить ^{18}F -2-фтор-2-дезоксид-Д-глюкоза ($[^{18}\text{F}]\text{-FDG}$), химический аналог глюкозы — самый распространенный препарат для позитронно-эмиссионной томографии, ^{11}C -метионин, ^{131}I -метайодобензилгуанидин и др. Иногда РФП представляют собой обычные фармпрепараты, меченые радионуклидами. Некоторые короткоживущие радионуклиды используют в ионной форме ($^{82}\text{Rb}^+$, $^{201}\text{Tl}^+$, $^{13}\text{NH}_4^+$) как метки для исследования кровоснабжения органов и тканей. Для лечения костных опухолей востребованы неорганические комплексы, способные накапливаться в костях, например этилендиаминтетраметиленфосфонат самария-153 ($^{153}\text{Sm-EDTMP}$). В качестве носителей для радионуклидов предлагается использовать коллоиды различного состава. Однако число таких препаратов весьма ограничено, и интерес специалистов постепенно смещается в сторону более сложных по строению молекул (белков,

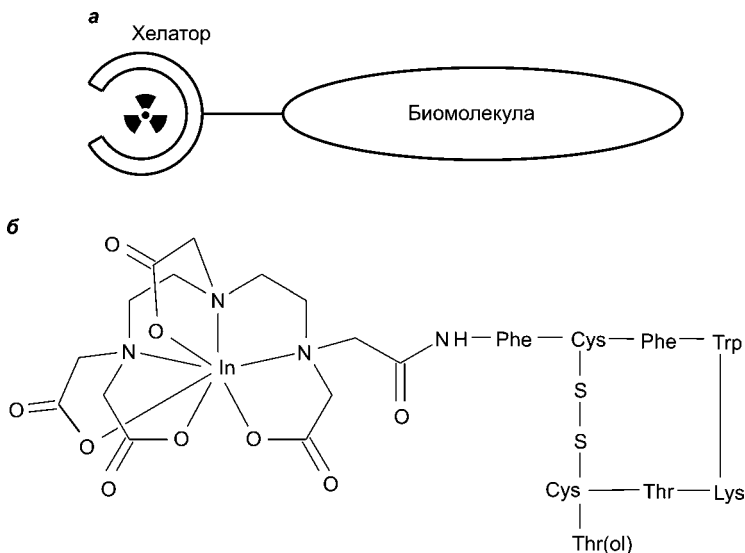


Рис. 6.1

Общая структура меченных радиометаллами биомолекул (*a*) и OctreoScan ($^{111}\text{In-DTPA}$ -Октреотид) — диагностический радиофармпрепарат, меченный ^{111}In (*б*). Октреотид — синтетический пептид, связывающийся с соматостатиновыми рецепторами на поверхности раковых клеток (см. ниже).
Диагностическая доза — около 120 МБк.

пептидов и др.), меченных разнообразными радионуклидами, среди которых преобладают металлы.

Многие современные **радиофармпрепараты (РФП)** представляют собой соединения, состоящие из нескольких различных по назначению структурных фрагментов; как правило, это биомолекула (например, белок или пептид), к которой ковалентно присоединен хелатор (обычно остаток полиаминокарбоновой кислоты — DOTA, DTPA и др.). Хелатор имеет в составе 6–8 и более донорных атомов (N, O, S и др.) и отвечает за связывание радионуклида в устойчивый комплекс (рис. 6.1). Именно поведение биомолекулы-носителя определяет распределение радионуклида в организме.

6.1. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ АСПЕКТ: ВЫБОР РАДИОНУКЛИДА

Количество вводимого препарата, как правило, крайне невелико, например набор для приготовления одной дозы РФП OsteoScan содержит 10 мкг ($7 \cdot 10^{-9}$ молей) DTPA-Окстреоотида и 122 МБк ($7 \cdot 10^{-11}$ молей) ^{111}In , поэтому воздействие его на организм определяется исключительно излучением входящего в состав радионуклида, а биологическим действием собственно биомолекулы можно пренебречь.

Радионуклиды, испускающие электроны и α -частицы, используют для терапии онкологических заболеваний, поскольку корпускулярное излучение имеет высокую ЛПЭ и разрушает опухоль; позитронные эмиттеры и радионуклиды, испускающие преимущественно γ -излучение, применяют для диагностики: по γ -излучению восстанавливают распределение радионуклида в организме.

В медицине применяют радионуклиды с небольшими периодами полураспада (от минут до нескольких дней), чтобы ограничить облучение здоровых органов и тканей. В особенности это касается диагностических радионуклидов — ведь после завершения сканирования присутствие радионуклида в организме становится нежелательным. Период полураспада терапевтического радионуклида должен

соответствовать фармакокинетике препарата: если он слишком короткий, то значительная часть распадется до того, как произойдет накопление в опухоли, если слишком длинный, будет происходить нежелательное облучение здоровых тканей. Оптимальным считается период полураспада 1–14 сут. Также необходимо, чтобы в результате радиоактивного распада получался нерадиоактивный или долгоживущий нуклид.

Еще одно важнейшее требование к медицинским радионуклидам — наличие доступных и экономически оправданных путей производства.

Химические свойства также имеют значение, в частности стабильность меченных радионуклидом молекул и быстрота выведения из организма продуктов их метаболизма.

6.1.1. РАДИОНУКЛИДЫ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ

Радионуклидная диагностика представлена двумя основными методами — **однофотонная γ -томография** и **позитронно-эмиссионная томография**.

Гамма-излучающий радионуклид в форме соответствующего препарата вводится в организм, затем распределяется по органам и тканям в соответствии со своими свойствами. Излучение радионуклида регистрируется системой детекторов томографа, по пространственному распределению зарегистрированных квантов реконструируется картина распределения вещества в организме. В отличие от многих других методов, таких как магнитно-резонансная или рентгеновская компьютерная томография, радионуклидная диагностика позволяет не только визуализировать внутренние органы, но и исследовать в реальном времени их функционирование. Радионуклидную диагностику можно рассматривать как дистанционный биохимический анализатор. Зачастую это практически единственный метод оценки эффективности проведенного лечения, поскольку позволяет выявить свойства того или иного злокачественного образования.

Для однофотонной томографии желательно, чтобы γ -излучение было относительно мягким, примерно 100–300 кэВ, и чтобы при распаде испускалось как можно меньше других излучений, чтобы уменьшить нагрузку на организм. По этим параметрам идеально подходит ^{99m}Tc : у него оптимальный период полураспада (6 ч), он испускает преимущественно мягкое γ -излучение. Еще один важный плюс ^{99m}Tc : он может быть получен в генераторе. Поэтому около 80% современных РФП — препараты на основе ^{99m}Tc . Технеций получают облучением в реакторе урана и поставляют в клиники в виде генераторов $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$, которые можно использовать примерно в течение двух недель. Основная проблема связана с надежностью поставок генераторов.

Другие важнейшие диагностические γ -излучатели — ^{123}I и ^{111}In .

Радионуклидная диагностика необходима также для планирования терапевтического воздействия: по распределению диагностического радионуклида рассчитывают дозировку терапевтического РФП, чтобы лечение было максимально эффективным и в то же время не нанесло вред. Так, препараты на основе ^{111}In используют для оценки распределения и расчета дозы чистого β -излучателя, ^{90}Y . Однако радиусы и координационные числа Y^{3+} и In^{3+} различаются, поэтому возможны некоторые отличия в поведении препаратов. Предпочтительно использовать пары изотопов, один из которых является диагностическим (например, β^+ -), другой — терапевтическим (β^- -излучателем), например: $^{64}\text{Cu}/^{67}\text{Cu}$, $^{86}\text{Y}/^{90}\text{Y}$, $^{124}\text{I}/^{131}\text{I}$.

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) основана на использовании радионуклидов, испускающих позитроны. Пробег позитрона относительно невелик, после потери большей части кинетической энергии позитрон аннигилирует, при этом испускаются два кванта энергией 511 кэВ, направленных противоположно. Для регистрации этих событий используют кольцевую систему детекторов, включенных в схему совпадений, то есть сигнал должен прийти одновременно с двух детекторов, расположенных друг напротив друга. Это значит, что аннигиляция произошла на прямой, соединяющей эти детекторы. Пересечение таких

отрезков позволяет восстановить объемное распределение радионуклида в организме гораздо надежнее, чем в однофотонной γ -томографии. Пространственное разрешение метода определяется пробегом позитронов в организме, он составляет единицы миллиметров (0,5 мм для ^{18}F , 4,5 мм для ^{82}Rb). Чем меньше энергия позитронов, тем выше разрешение метода.

Методом ПЭТ диагностируют многие заболевания, главным образом онкологические. Наиболее распространенным препаратом для ПЭТ является [^{18}F]-FDG, по строению это молекула глюкозы, в которой одна гидроксильная группа заменена на позитронный излучатель ^{18}F . Данное вещество ведет себя подобно глюкозе, по распределению его в организме можно исследовать многие функциональные нарушения. Так, раковые клетки отличаются от здоровых более интенсивным метаболизмом, поэтому [^{18}F]-FDG накапливается в опухоли. Также используют аминокислоты, меченные ^{11}C . Легкие позитронные излучатели (^{11}C , ^{18}F) получают с помощью циклотронов непосредственно в клинике. Перспективными для ПЭТ являются ^{124}I и некоторые металлы, например ^{64}Cu , ^{86}Y , ^{44}Sc , ^{68}Ga , ^{82}Rb . Последние три из перечисленных представляют особый интерес, поскольку могут быть получены в генераторах.

6.1.2. ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ РАДИОНУКЛИДЫ

Терапевтическое действие ядерных излучений основано на их способности убивать раковые клетки. Сейчас в радиотерапии в основном применяют β -излучатели, среди которых ^{131}I , ^{67}Cu , ^{177}Lu можно отнести к низкоэнергетическим, ^{188}Re , ^{90}Y , ^{166}Ho — к высокоэнергетическим. Промежуточное положение занимают ^{186}Re , ^{153}Sm , ^{149}Pm . Рис. 6.2 иллюстрирует различия в пробеге некоторых видов излучения.

Так, пробег β -частиц ^{177}Lu ($E_{\beta\text{max}} = 497$ кэВ) составляет < 1,5 мм в биологической ткани, тогда как для ^{90}Y ($E_{\beta\text{max}} = 2,28$ МэВ) — уже до 12 мм, при этом 90% энергии излучения ^{90}Y передается среде в пределах 5 мм от источника.

Желательно, чтобы доза в опухоли была максимальной, а здоровые ткани повреждались минимально. Для этого

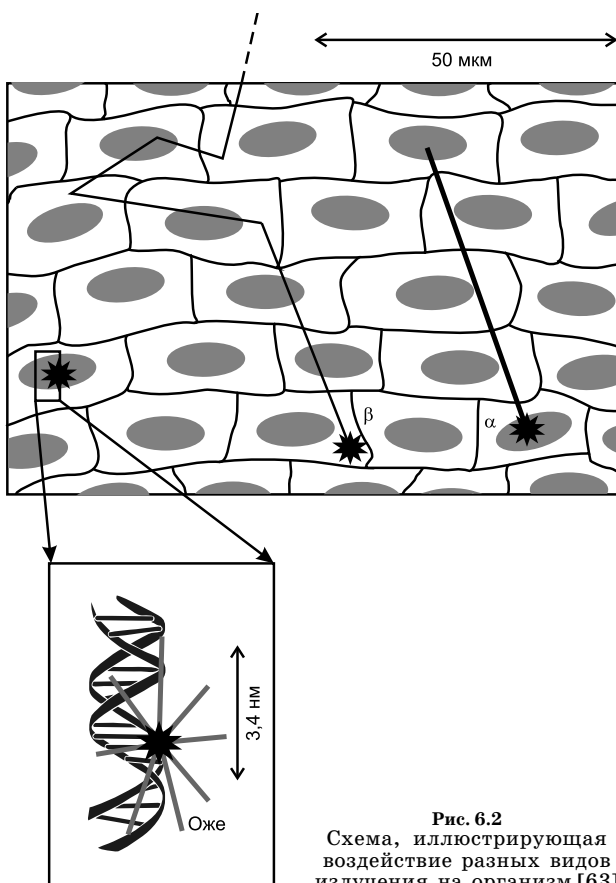


Рис. 6.2
Схема, иллюстрирующая
воздействие разных видов
излучения на организм [63]

надо подбирать радионуклид с учетом размеров опухоли. Лучше, если радионуклид не испускает жесткого γ -излучения, чтобы не облучать организм в целом. Небольшая составляющая низкоэнергетического (100–200 кэВ) γ -излучения, напротив, может быть полезной, так ее можно использовать для томографического контроля терапии.

Часто радионуклидная терапия рассматривается как метод, дополняющий другие виды лечения, такие как хирургическое вмешательство, внешнее облучение опухоли или химиотерапия. Метод особенно перспективен для поражения

множественных очагов опухолей, микрометастазов, отдельных раковых клеток. Поэтому особое внимание уделяется β -излучателям с относительно низкой энергией β -частиц, а также α - и Оже-излучателям. Среди низкоэнергетических β -излучателей наиболее широко применяется ^{131}I , однако он имеет серьезный недостаток — длительный период полураспада в сочетании с интенсивным γ -излучением. Это приводит и к избыточному облучению персонала, и порой к необходимости изолировать пациентов после терапевтической процедуры, поскольку они еще долгое время являются источниками излучения. Медь-67 свободна от этих недостатков, она имеет подходящий период полураспада и испускает мягкие γ -лучи, позволяющие следить за ходом лечения с помощью томографа, но этот нуклид относительно труднодоступен. Более доступен ^{177}Lu , который может быть получен с высокой удельной активностью в реакторе.

6.1.3. РАДИОНУКЛИДЫ С ВЫСОКОЙ ЛПЭ

Использование α -излучателей для направленной радиотерапии может оказаться весьма успешным, поскольку пробег α -частиц невелик, а энергия, напротив, очень велика. Соответственно линейная передача энергии на три порядка превышает соответствующую величину для β -частиц средней энергии. Когда α -частица движется сквозь клетку, расстояние между двумя ближайшими актами ионизации соизмеримо с расстоянием между двумя спиральями ДНК, а значит, растет вероятность двухнитевого разрыва, что приводит к почти гарантированной гибели клетки. Даже если одна α -частица проходит через ядро клетки, клетка может погибнуть с вероятностью 20–40%. Таким образом, если α -излучатель доставлен непосредственно к раковой клетке, создаются предпосылки для уничтожения раковых клеток, при этом практически не повреждаются нормальные. К сожалению, подходящих по свойствам (прежде всего по периоду полураспада) радионуклидов немного, поэтому метод пока не нашел широкого применения.

Наиболее перспективным считают циклотронный радионуклид ^{211}At и генераторные ^{225}Ac , ^{212}Bi и ^{213}Bi .

Использование α -излучателей ограничивает их относительно низкая доступность, для некоторых радионуклидов (например, изотопов Ra) нет подходящих хелаторов. Основной сложностью в работе с ^{212}Bi и ^{213}Bi является короткий период полураспада, ^{225}Ac , напротив, имеет длительный период и несколько излучателей в цепочке: дочерние нуклиды в результате отдачи покидают исходную молекулу и распространяются по всему организму. Некоторый интерес представляет ^{149}Tb — один из немногих редкоземельных α -излучателей, но получение его в достаточном количестве крайне затруднительно.

Астат-211 планируется использовать в виде аstatинированных биомолекул, однако применение осложняется его коротким периодом полураспада ($T_{1/2} = 7,2$ ч) и низкой прочностью связи C-At.

Оже-эмитеры. Оже-электроны испускают те радионуклиды, которые распадаются с захватом электрона или испускают конверсионные электроны, например ^{77}Br , $^{195\text{m}}\text{Pt}$, ^{203}Pb , ^{111}In , ^{125}I и др. Среднее число Оже-электронов на один акт распада меняется в широких пределах: например, оно составляет 6,7 для ^{77}Br , 24,9 для ^{125}I и 32,8 для $^{195\text{m}}\text{Pt}$. Низкоэнергетические Оже-электроны (35–550 эВ) имеют пробег в единицы нм, соизмеримый с масштабами двойной спирали ДНК. Как уже было сказано ранее, с уменьшением энергии заряженных частиц растет ЛПЭ, для электронов энергией около 140 эВ ЛПЭ достигает 25 кэВ/мкм, что сопоставимо с величиной для α -частиц [95]. Поэтому Оже-эмитеры могут оказаться альтернативой α -излучателям в направленной терапии, однако их преимущества могут проявиться лишь при адресной доставке РФП внутрь ядра клетки. Показано, что биологическая эффективность ^{125}I , инкорпорированного в ДНК, в 7–9 раз выше, чем у находящегося в цитоплазме, и примерно в 2 раза выше по сравнению с локализованным в ядре клетки, но не встроенным в ДНК (цит. по [33]).

6.2.

БИОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ: СРЕДСТВА ДОСТАВКИ РАДИОНУКЛИДА

Основу РФП составляет биомолекула, именно она является «транспортным средством» для радионуклида и отвечает за селективное связывание с рецепторами на поверхности клеток и накопление в пораженной ткани. На поверхности

многих типов раковых клеток имеется повышенное количество рецепторов — белковых молекул, которые имеют сродство к некоторым природным пептидам и их синтетическим аналогам. Примером могут быть рецепторы на пептид соматостатин, поэтому синтетический аналог соматостатина — циклический октапептид октреотид, меченный ^{111}In или $^{99\text{Tc}}$, — можно использовать для визуализации нейроэндокринных опухолей⁴⁴. Помимо синтетических пептидов, используют меченые антитела, в частности к антигену CD20, присутствующему на поверхности В-лимфоцитов (около 8000 молекул на клетку). Антитело прочно связывается с антигеном на поверхности раковой клетки, прикрепленный радионуклид увеличивает цитотоксическую активность антитела. Такой подход называют **радиоиммунотерапией**⁴⁵.

Сложности в использовании антител связаны с их длительным пребыванием в крови и медленным накоплением в опухоли, возможными иммунными реакциями организма. Кроме того, они существенно менее доступны, чем пептиды с небольшой молекулярной массой.

Наиболее перспективной может оказаться радиоиммунотерапия с использованием α -излучателей, однако пока выполнены лишь единичные клинические испытания таких препаратов, в основном для лечения лимфомы и лейкемии, тогда как радиоиммунотерапевтические препараты на основе β -излучателей уже производятся серийно, это два терапевтических препарата на основе меченых антител: антитело против CD20, меченное ^{90}Y (зевалин) и ^{131}I (бексар). Клинические испытания препаратов на основе ^{213}Bi начались в США еще в 1996 г., и были получены обнадеживающие результаты. В настоящее время проводятся испытания препаратов на основе ^{211}At (для лечения глиомы) и ^{225}Ac (против лейкемии).

В работе [113] показана эффективность препарата против меланомы, содержащего $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$. В качестве средств-

⁴⁴ Пептидным радиофармпрепаратам посвящен ряд обзоров, например [141, 149].

⁴⁵ Радиоиммунотерапии посвящен ряд обзорных статей, см., например, [67, 80].

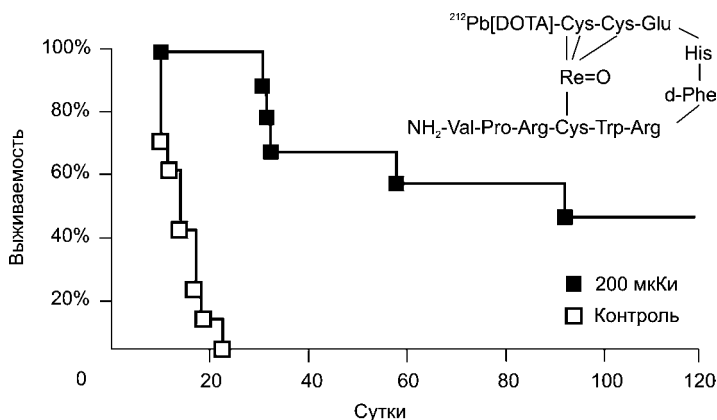


Рис. 6.3

Функция выживаемости (кривые Каплана–Мейера) мышей с привитой меланомой, сравнение холодного опыта и действия дозы в 200 мкКи $^{212}\text{Pb}^{46}$

ва доставки использовали циклический аналог α -меланокортикостимулирующего гормона (α -MSH) — пептида, способного связываться с рецепторами клеток меланоцитов. Свинец-212 в этом случае выступал как *in vivo* генератор α -излучателя ^{212}Bi . Но примерно треть образовавшегося ^{212}Bi покидала хелатор в результате процесса внутренней конверсии. Средняя продолжительность жизни мышей возросла примерно в три раза, причем у 45% опухоль полностью исчезла (см. рис. 6.3). Эффективность препарата была существенно выше, чем у аналогичного с высокоэнергетическим β -излучателем ^{188}Re .

При разработке радиофармпрепаратов необходимо самым тщательным образом исследовать кинетику накопления самих препаратов и продуктов их метаболизма в органах и тканях, механизмы выведения из организма с тем, чтобы избежать опасного переоблучения критических органов, например таких, как костный мозг, печень и почки.

⁴⁶ Схематическая структура препарата приведена на рисунке, причем препарат был первоначально разработан для визуализации меланомы с помощью $^{99\text{mTc}}$ (в приведенном примере технеций заменен на рений).

6.3. ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ: СИНТЕЗ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

6.3.1. РОЛЬ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

В плазме крови содержатся такие белки, как трансферрин и альбумин, образующие прочные комплексы с металлами. Связывание радионуклида в РФП должно быть существенно более прочным, чтобы избежать распространения радионуклида по здоровым органам и тканям. Этим требованиям удовлетворяют комплексы многих, главным образом трехвалентных, радионуклидов-металлов с полиаминокарбонowymi кислотами. Комплексы с макроциклическим лигандом ДОТА обычно более устойчивы по сравнению с ациклическим ДТРА, однако существенно медленнее образуются. На рисунке 6.4 изображены графические формулы наиболее распространенных хелаторов для трехвалентных металлов (In, Y, PЗЭ, Ac, Vi).

Для получения меченых белков используют бифункциональные производные этих соединений, которые содержат активную группу, способную присоединяться к молекуле белка.

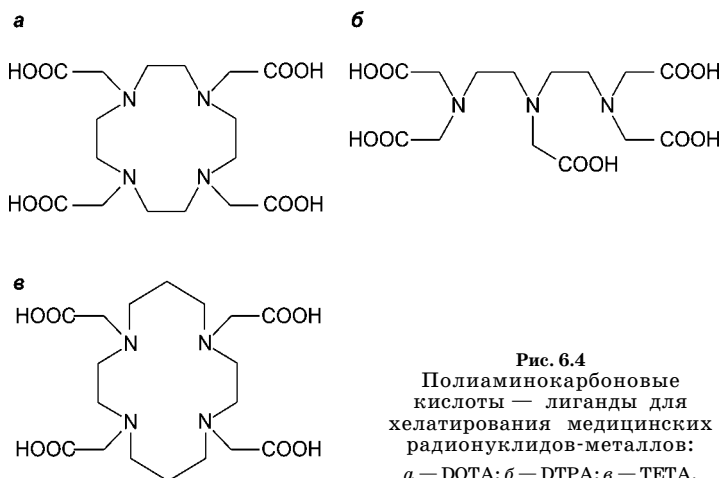


Рис. 6.4
Полиаминокарбонowe кислоты — лиганды для хелатирования медицинских радионуклидов-металлов:
а — ДОТА; б — ДТРА; в — ТЕТА.

Ионы иттрия и лантанидов имеют близкий радиус и, как правило, проявляют координационное число 8 или 9. В ряду лантанидов ионные радиусы уменьшаются от лантана к лютецию (**лантанидное сжатие**) (рис. 6.5).

Трехзарядный ион индия имеет меньший радиус (0,92 Å по сравнению с 1,02 для Y^{3+}), поэтому координирует 6–7 донорных атомов (рис. 6.6), для Ga^{3+} (0,65 Å) типичное координационное число — 6.

Для Y и PЗЭ координационное число 8, для In в растворе — 7. Галлий образует 6-тикоординированный комплекс [107].

Логарифмы констант устойчивости $\lg K_{ML}$ комплексов PЗЭ с ДТРА лежат в пределах 19–23, для комплексов с DOTA — 25–26⁴⁷. В качестве лиганда для меди обычно используют ТЕТА⁴⁸.

Благодаря подходящим ядерно-физическим характеристикам и легкости получения, наиболее распространенным

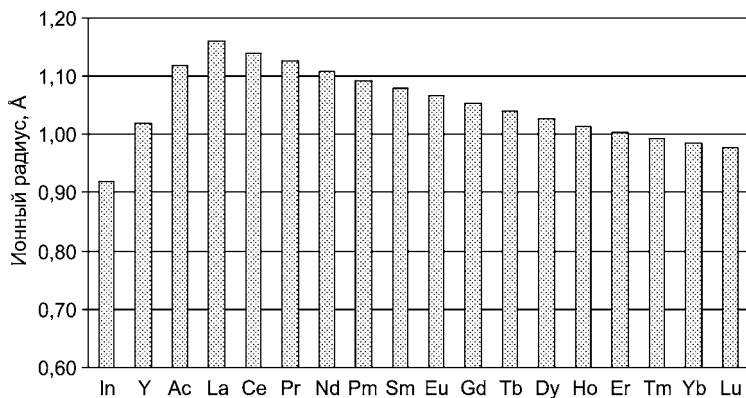
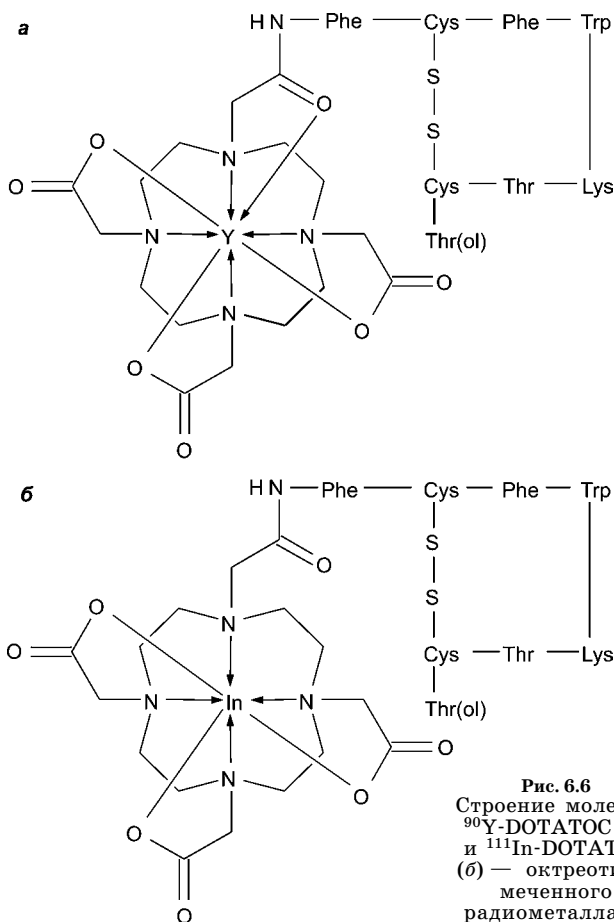


Рис. 6.5

Ионные радиусы некоторых трехзарядных ионов (<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>)

⁴⁷ Приведенные в литературе константы устойчивости различаются в довольно широких пределах, сопоставление данных можно найти в обзоре [54].

⁴⁸ *Novak-Hofer Ilse, August Schubiger P. Copper-67 as a therapeutic nuclide for radioimmunotherapy // European Journal of Nuclear Medicine. 2002. Vol. 29. No. 6. June P. 821–830.*



диагностическим нуклидом стал $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (около 80% всей продукции).

Координационная химия Tc и Re, в отличие от редкоземельных элементов, чрезвычайно разнообразна. Технеций проявляет степени окисления от +1 до +7, высшая степень окисления является наиболее устойчивой в водных растворах, координационное число технеция меняется от 4 до 7.

На выходе из генератора эти элементы получают в виде TcO_4^- и ReO_4^- , перед получением меченого соединения металл

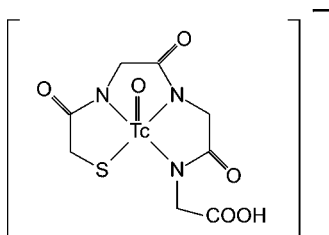


Рис. 6.7

Один из наиболее распространенных препаратов на основе ^{99m}Tc — Tc-MAG_3 , лиганд — меркаптоацетилтриглицин представляет собой пептидоподобную структуру. Ядро комплекса — $[\text{Tc} = \text{O}]^{3+}$, лигандное окружение — N_3S

восстанавливают в присутствии подходящего лиганда, образующийся комплекс стабилизирует промежуточное валентное состояние. Как правило, Tc вводят в комплекс в пятивалентном состоянии, ядро комплекса обычно составляет оксокатион $[\text{Tc} = \text{O}]^{3+}$, и в координационную сферу входят еще четыре донорных атома, часто N и S . Координационное число технеция в таких комплексах — 5, они имеют строение тетрагональной пирамиды, как в примере, приведенном на рисунке 6.7.

Получили распространение также комплексы с ядром $[\text{Tc} \equiv \text{N}]^{2+}$, трикарбонильные комплексы технеция $[\text{Tc}(\text{CO})_3]^+$ и др. Подробнее с методами получения меченных технецием соединений можно ознакомиться в обзорных статьях [107, 108].

Для введения Tc и Re в биомолекулы также используют бифункциональные хелаторы. Иногда возможен альтернативный подход, а именно: циклизация вокруг центрального атома последовательности из трех аминокислотных остатков, например Gly-Gly-Gly , Cys-Gly-Gly и Cys-Gly-Cys и др., см. структуру на рисунке 6.3.

Хелаторы типа DOTA, DTPA и др. — не единственный способ прочно связать радионуклид. В качестве альтернативы рассматриваются фуллерены, липосомы, наночастицы и др.

Полость фуллерепа способна включать один или несколько атомов. Такие соединения называются эндоэдральными фуллеренами. В настоящее время получены десятки таких соединений, в том числе и с радионуклидами. Радионуклиды вводят внутрь обычно методами химии горячих атомов. Поскольку радионуклид удерживается прочно в полости фуллерепа, предложено использовать такие соединения в ядерной медицине. Особенно это касается тех радионуклидов, которые не образуют прочных комплексов с по-

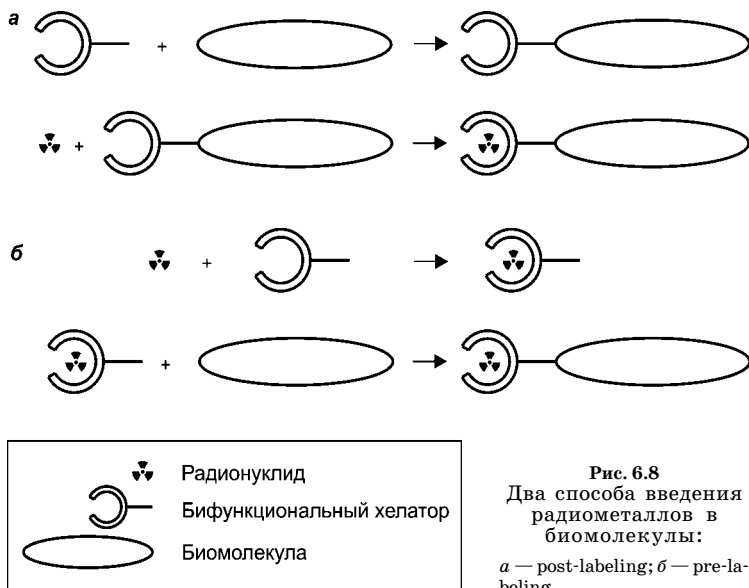
лиаминокарбоновыми кислотами. Получены фуллерены с ^{166}Ho , ^{213}Bi и ^{212}Pb . Предполагалось использовать $^{212}\text{Pb}@C_{60}$ как *in vivo* генератор ^{212}Bi , однако было обнаружено, что при радиоактивном распаде часть ^{212}Bi покидает молекулу фуллерена. Доля потерянного ^{212}Bi соответствует доле испускаемых конверсионных электронов. В результате внутренней конверсии образуется высокоионизированный атом, который покидает полость [70].

6.3.2. ВВЕДЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ-МЕТАЛЛОВ В БИОМОЛЕКУЛЫ

Для получения РФП применяют два разных подхода:

а) сначала присоединяют хелатор к биомолекуле, потом вводят в систему металл (*post-labeling*);

б) получают комплекс хелатора с металлом, затем его присоединяют к биомолекуле (*pre-labeling*). Бифункциональный хелатор — молекула, имеющая в составе как кислотный остаток для связывания с металлом, так и функциональную группу для связывания с биомолекулой (рис. 6.8).



Первый подход встречается намного чаще, так как вводить радионуклид удобнее на завершающей стадии, при этом часто достигается количественный выход продукта. Процедура описана в деталях, например, для введения ^{111}In в антитела [117]. Также примером *post-labeling* подхода может служить введение актиния [111].

Второй метод используют, если условия комплексообразования слишком жесткие, например для получения конъюгатов с DOTA, поскольку образование комплекса часто требует нагревания до 70–100°C, которого не переносят многие биомолекулы.

Скорость образования комплекса можно увеличить, если вместо DOTA использовать аналогичные макроциклы с пятью (PEPA) или шестью (HEHA) атомами азота. По устойчивости они занимают промежуточное место между комплексами с DTPA и DOTA. В любом случае, при получении меченых конъюгатов чрезвычайно высокие требования предъявляются к химической чистоте реагентов, потому что даже незначительные примеси металлов резко понижают удельную активность продукта.

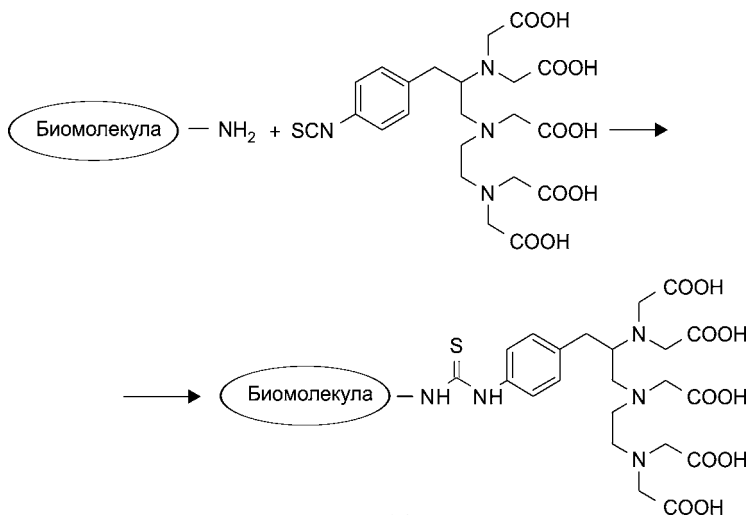


Рис. 6.9

Схема получения конъюгата биомолекулы (например, белка или пептида) и DTPA-Bn-NCS

Для присоединения к биомолекулам используют хелаторы, включающие, помимо донорных атомов, подходящие функциональные группы для присоединения к белку: *N*-оксисукцинимидильную, изотиоцианатную и др. Присоединение идет по аминогруппе быстро, с высоким выходом, при комнатной температуре (рис. 6.9).

Некоторые бифункциональные хелаторы присоединяются по SH-группе биомолекулы.

6.3.3. ВВЕДЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

Для ядерной медицины представляют интерес изотопы йода с массовыми числами 120, 123, 124, 125, 131, а также ^{76}Br , ^{77}Br и ^{211}At . Радиоактивный йод обычно вводят прямым методом по аминокислоте тирозину в присутствии мягкого окислителя (рис. 6.10).

Такой подход исключен, если биомолекула не содержит тирозина или его нужно сохранить в целости. Кроме того, окислитель может повреждать дисульфидные связи, что тоже может сказаться на биологической активности вещества. Тогда применяют непрямой метод, основанный на электрофильном замещении подходящей функциональной группы на галоген в ароматическом кольце. Метод разработан для йода, брома и астата, причем для астата это единственный метод, поскольку продукты прямого замещения нестабильны *in vivo* (рис. 6.11).

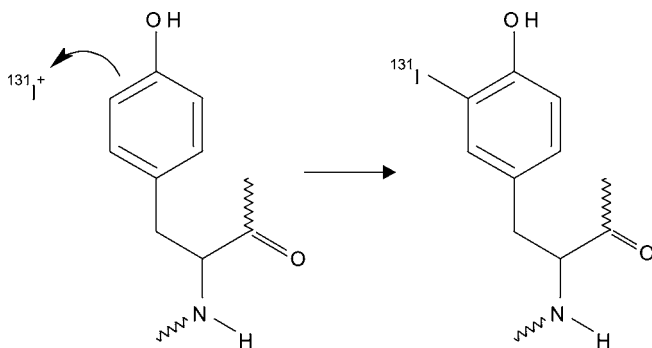


Рис. 6.10
Прямое радиойодирование

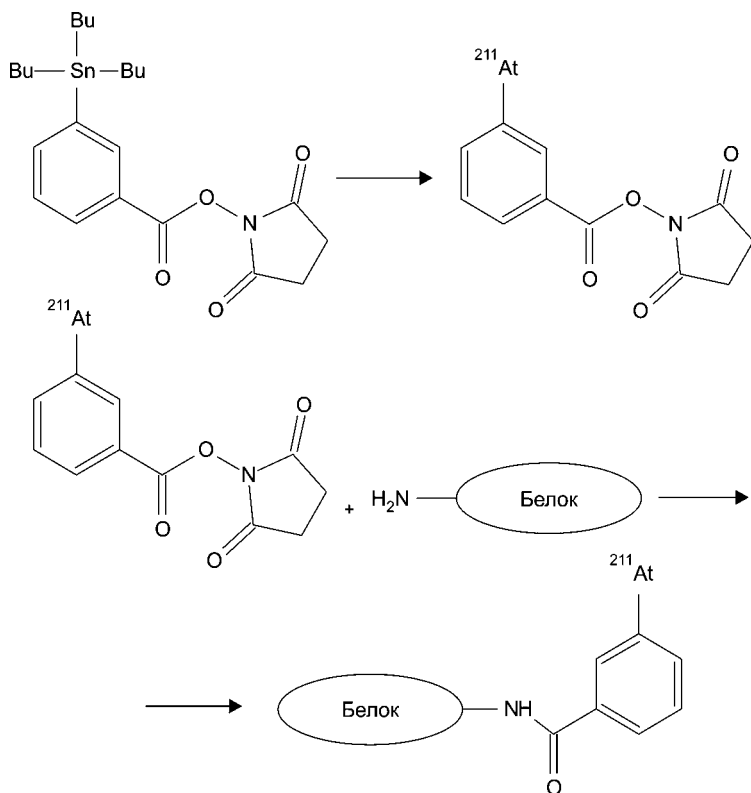


Рис. 6.11
Непрямое радиогалогенирование биомолекул [152]

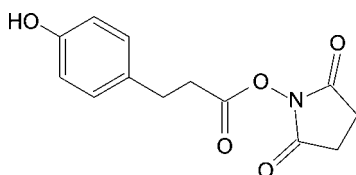


Рис. 6.12
Реагент Болтона-Хантера для радиойодирования

Для радиойодирования белков, не содержащих тирозина, используют также реагент Болтона-Хантера (Bolton-Hunter) (рис. 6.12).

6.4. ДРУГИЕ ВИДЫ РАДИОТЕРАПИИ

Альтернативой использованию меченых биомолекул является **брахитерапия** — лечение некоторых видов опухолей с помощью микроисточников излучения, которые вводятся непосредственно в опухоль. Это могут быть металлические изделия, микросферы из стекла, коллоидные препараты и т. п. Для брахитерапии можно использовать радионуклиды, имеющие относительно большие периоды полураспада (дни, десятки дней) — ^{103}Pd , ^{125}I , ^{32}P , поскольку в этом случае нет опасности распределения радионуклида по здоровым тканям.

Применяют и различные виды внешнего облучения: например, для лечения патологий головного мозга в ряде случаев показан **гамма-нож** — система из большого количества высокоактивных γ -источников, расположенных таким образом, чтобы их пучки пересекались и создавали максимальную дозу в ограниченном объеме ткани.

Однако и брахитерапия, и внешнее облучение требуют точной информации о размере и расположении опухоли и, к сожалению, малоэффективны в тех случаях, когда существуют метастазы и множественные очаги опухоли. В этих случаях использование мишенной радионуклидной терапии может оказаться более эффективным путем. В табл. 6.1 указаны некоторые наиболее важные медицинские радионуклиды, основные характеристики их излучения и пути получения.

Таблица 6.1

Некоторые радионуклиды, представляющие интерес
для ядерной медицины

Нук- лид	$T_{1/2}$	Излучение*, тип/энергия, кэВ/выход, %	Способ получения
γ -диагностика			
^{123}I	13,3 ч	γ , 159,0 (83)	$^{124}\text{Te}(p, 2n)^{123}\text{I}$ $^{124}\text{Xe}(p, 2n)^{123}\text{Cs} \rightarrow ^{123}\text{Xe} \rightarrow ^{123}\text{I}$ $^{127}\text{I}(p, 5n)^{123}\text{Xe} \rightarrow ^{123}\text{I}$
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6,0 ч	γ , 140,5 (89)	$^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ -генератор
^{111}In	2,8 сут.	γ , 245,3 (94)	$^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ $^{\text{nat}}\text{Cd}(p, xn)^{111}\text{In}$
^{67}Ga	3,3 сут.	γ , 184,6 (21)	$^{68}\text{Zn}(p, 2n)^{67}\text{Ga}$
^{201}Tl	74 ч	X, 70,8 (46)	$^{203}\text{Tl}(p, 3n)^{201}\text{Pb} \rightarrow ^{201}\text{Tl}$

Продолжение табл. 6.1

Нук- лид	$T_{1/2}$	Излучение*, тип/энергия, кэВ/выход, %	Способ получения
ПЭТ-диагностика			
^{11}C	20 мин	β^+ , 960 (98)	$^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$
^{18}F	110 мин	β^+ , 633,2 (97)	$^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$
^{76}Br	16,2 ч	β^+ , 3382 (26), γ	$^{76}\text{Se}(p, n)^{76}\text{Br}$
^{124}I	4,2 сут.	β^+ , 1523 (11), 2135 (11), γ	$^{124}\text{Te}(p, n)^{124}\text{I}$ $^{124}\text{Te}(d, 2n)^{124}\text{I}$
^{82}Rb	1,2 мин	β^+ , 2591 (12), 3368 (83), γ	$^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ -генератор
^{64}Cu	12,7 ч	β^+ , 578 (39), 653 (18)	$^{64}\text{Ni}(p, n)^{64}\text{Cu}$
^{44}Sc	3,9 ч	β^+ , 1475 (94), γ	$^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ -генератор
^{68}Ga	68 мин	β^+ , 1189 (88)	$^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ -генератор
^{86}Y	14,7 ч	β^+ , 1220 (12), 1545 (6), γ	$^{86}\text{Sr}(p, n)^{86}\text{Y}$
^{89}Zr	3,3 сут.	β^+ , 902 (23), γ	$^{89}\text{Y}(p, n)^{89}\text{Zr}$
β-терапия			
^{131}I	8,1 сут.	β^- , 606 (90), γ	$^{235}\text{U}(n, f)$
^{90}Y	2,7 сут.	β^- , 2281 (100)	$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -генератор
^{67}Cu	2,4 сут.	β^- , 390 (57), 482 (22), 575 (20), γ	$^{67}\text{Zn}(n, p)^{67}\text{Cu}$ $^{68}\text{Zn}(p, 2p)^{67}\text{Cu}$ $^{70}\text{Zn}(p, \alpha)^{67}\text{Cu}$ $^{68}\text{Zn}(\gamma, p)^{67}\text{Cu}$ $^{64}\text{Ni}(\alpha, p)^{67}\text{Cu}$
^{188}Re	17,0 ч	β^- , 2120 (71), γ	$^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ -генератор
^{186}Re	3,8 сут.	β^- , 1077 (71), γ	$^{185}\text{Re}(n, \gamma)^{186}\text{Re}$ $^{188}\text{W}(p, n)^{186}\text{Re}$
^{177}Lu	6,8 сут.	β^- , 497,8 (79), γ	$^{176}\text{Lu}(n, \gamma)^{177}\text{Lu}$ $^{176}\text{Yb}(n, \gamma)^{177}\text{Yb} \rightarrow ^{177}\text{Lu}$
^{166}Ho	26,8 ч	β^- , 1854 (50), γ	$^{165}\text{Ho}(n, \gamma)^{166}\text{Ho}$ $^{164}\text{Dy}(n, \gamma)^{165}\text{Dy}(n, \gamma)^{166}\text{Dy} \rightarrow$ ^{166}Ho
^{153}Sm	1,9 сут.	β^- , 706 (44), γ	$^{152}\text{Sm}(n, \gamma)^{153}\text{Sm}$
^{149}Pm	2,2 сут.	β^- , 1071 (96), γ	$^{148}\text{Nd}(n, \gamma)^{149}\text{Nd} \rightarrow ^{149}\text{Pm}$

Продолжение табл. 6.1

Нук- лид	$T_{1/2}$	Излучение*, тип/энергия, кэВ/выход, %	Способ получения
α-терапия			
^{211}At	7,2 ч	α , 5870 (42), 7450 (52), γ	$^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$
^{213}Bi	46 мин	β^- , 982 (31), 1422 (66) α , 8376 кэВ (98), γ	$^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ - генератор
^{212}Bi	60,6 мин	α , 6051 (25), 6090 (10), 8785 (35) β^- , 2246 (48), γ	$^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$ -генератор
^{225}Ac	10,0 сут.	α , 5790 (27), 5830 (51)	$^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ac}$ -генератор $^{226}\text{Ra}(p, 2n)^{225}\text{Ac}$ $^{232}\text{Th}(p, 2p6n)^{225}\text{Ac}$
Брахитерапия			
^{103}Pd	17,0 сут.	Оже, X, 20–23 (77)	$^{103}\text{Rh}(p, n)^{103}\text{Pd}$
^{131}Cs	9,7 сут.	Оже, X, 29–34 (74)	$^{130}\text{Ba}(n, \gamma)^{131}\text{Ba} \rightarrow ^{131}\text{Cs}$
^{125}I	59,4 сут.	Оже, X, 27–31 (136)	$^{124}\text{Xe}(n, \gamma)^{125}\text{Xe} \rightarrow ^{125}\text{I}$

Примечание. * — указаны только некоторые, наиболее интенсивные линии.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Радиофармпрепараты применяются во многих областях медицины, наиболее важной из которых является онкология. РФП представляют собой биологически активные вещества, меченные радионуклидами.

2. Распределение РФП в организме определяется свойствами биомолекулы («транспортного средства»), радионуклид играет роль поражающего фактора (терапия) или радиоактивной метки (диагностика). В качестве «транспортного средства» используют обычные фармпрепараты, пептиды, антитела и др. Одни и те же биомолекулы в сочетании с разными радионуклидами могут использоваться и для диагностики, и для терапии.

3. Для диагностики используются β^+ -излучатели и γ -излучающие (100–250 кэВ) радионуклиды (электронный захват), для терапии — β^- и α -излучатели.

4. В отличие от большинства других методов, радионуклидная диагностика дает информацию не об анатомических особенностях, а о функционировании органов и тканей.

5. Разрешающая способность ПЭТ выше по сравнению с однофотонной томографией в силу одновременного испускания двух аннигиляционных квантов в противоположных направлениях. Наиболее распространенным препаратом для ПЭТ является [^{18}F]-FDG, для однофотонной томографии — препараты на основе $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

6. Выбор β -излучателя для терапии определяется пробегом его излучения и размерами облучаемой опухоли. Использование α -излучателей в сочетании с подходящими биомолекулами позволяет адресно уничтожать раковые клетки, не затрагивая при этом здоровые.

7. Медицинские радионуклиды должны иметь небольшой период полураспада (часы, дни) и подходящие характеристики излучения, их химические свойства должны позволять вводить их в состав биомолекул с образованием стабильных *in vivo* препаратов.

8. Для введения многих радиометаллов в биомолекулы используют макроциклические (ДОТА) или ациклические (ДТРА) хелаторы.

9. Особую проблему представляет доступность достаточных количеств радионуклида с высокой удельной активностью. На сегодня именно доступность радионуклидов зачастую является сдерживающим фактором в разработке и применении новых РФП.

10. Для лечения некоторых видов опухолей применяется брахитерапия — введение в опухоль источников ионизирующего излучения и облучение внешними γ -источниками.



ГЛАВА СЕДЬМАЯ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Основы метода радиоактивных индикаторов. Изотопный обмен. Особенности поведения веществ в ультраразбавленном виде. Мультитрассеры. Радиоиммунный анализ. Применение в науках о Земле. Определение первичной продукции. Исследование пористости горных пород. Метод тритиевой планиграфии.

7.1. ОСНОВЫ МЕТОДА РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Метод радиоактивных индикаторов базируется на идентичности химических свойств различных изотопов одного элемента. По поведению радиоактивной метки можно сделать вывод о свойствах того или иного элемента или использовать ее как своеобразный зонд для исследования характеристик системы. Метод берет начало с 1913 г., когда Г. Хевеши и Ф. Паннет определили растворимость хромата свинца, используя препарат, меченный ^{210}Pb .

Различие атомных масс несколько влияет на физико-химические свойства (уже упоминавшийся неоднократно изотопный эффект), но даже для легких атомов, таких как углерод или кислород, ими обычно можно пренебречь. Другой причиной различий в поведении меченого и не активного веществ может являться авторадииолиз, то есть разрушение вещества под действием собственного излучения, однако для трассерных экспериментов обычно используют такие уровни активности, при которых радиолиз незначителен.

Радиометрические методы часто обладают сверхвысокой чувствительностью. Они позволяют регистрировать единичные события распада ядер, а значит, определять чрезвычайно низкие концентрации радиоактивных веществ в растворе. Еще одно достоинство радиоактивных индикаторов — простота определения активности, особенно если речь идет о γ -излучателях. Другое достоинство радиоактивных индикаторов состоит в том, что их излучение легко детектировать, особенно если речь идет о γ -излучении.

Радиоактивную метку часто используют как добавку к веществу, содержащему стабильный или долгоживущий изотоп того же элемента.

Понятия «радиоактивный индикатор», «радиоактивная метка», «радиотрассер» идентичны. Часто используется выражение «меченый атом», в этом случае речь обычно идет об изотопной метке, которая может быть как радиоактивной, так и стабильной.

Результаты эксперимента можно считать корректными, если и радиоактивный, и стабильный изотоп будут в одной и той же химической форме, это особенно важно учитывать для элементов, имеющих несколько степеней окисления (As, Sb, Pu, Tc и др.). Например, если нужно исследовать поведение марганца в том или ином процессе в виде перманганат-иона, то и радиоактивную метку (^{54}Mn) следует ввести в той же химической форме. С этой целью можно изменить окислительно-восстановительный потенциал. Например, при добавлении нитрита плутоний переходит в Pu(IV) независимо от исходной формы.

7.2. ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

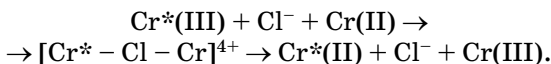
Зачастую между различными химическими формами одного и того же элемента может происходить **изотопный обмен**:



Например, если оба соединения являются сильными электролитами, удельная активность обоих веществ быстро выравнивается.

Реакции изотопного обмена протекают самопроизвольно, поскольку при равном распределении изотопов достигается выигрыш в свободной энергии системы за счет увеличения энтропии. Такой обмен не происходит или происходит крайне медленно, если одно из соединений является инертным комплексом или устойчивой органической молекулой.

Примером изотопного обмена также может служить обмен между Cr(II) и Cr(III) в кислой среде. Обмен ускоряется в присутствии галогеноводородных кислот, по-видимому, за счет образования мостиковых комплексов:



Здесь использование радиоактивных индикаторов позволяет выявить механизмы химических процессов.

С использованием радиоактивной метки ^{55}Fe установлен быстрый обмен между Fe^{2+} и Fe^{3+} в водном растворе.

Классические примеры изотопного обмена — это обмен между молекулами $^3\text{H}_2\text{O}$ и $^1\text{H}_2\text{O}$, который ведет к образованию $^3\text{H}^1\text{HO}$ за счет диссоциации воды на H_3O^+ и OH^- , и обмен атомами йода между алкилйодидом и йодид-ионом в растворах:



7.3.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В УЛЬТРАЗБАВЛЕННОМ ВИДЕ

Иногда в экспериментах используют радиоактивную метку без носителя, то есть не содержащую значимых количеств стабильного или долгоживущего изотопа. В этом случае надо учитывать, что поведение микроколичеств элемента может существенно отличаться от поведения того же элемента в макроколичествах. Например, содержание в 1 л раствора 1 кБк радионуклида с $T_{1/2} = 1$ год соответствует концентрации $7,6 \cdot 10^{-14}$ М. Столь малое количество радионуклида может легко сорбироваться и на стенках сосуда (стекло представляет собой слабокислый катионообмен-

ник), и на коллоидных и взвешенных частицах, всегда присутствующих в той или иной концентрации.

Сорбция растет с увеличением заряда катиона, например, она будет увеличиваться в ряду $Ra^{2+} < Am^{3+} < Th^{4+}$. В кислой среде сорбция катионов, как правило, подавляется. Кроме того, в области ультранизких концентраций меньшее значение имеют бимолекулярные процессы, такие как образование полимерных гидроксоформ, диспропорционирование, например $Pu(V)$ на $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$. Свойства микроколичеств элементов в окислительно-восстановительных процессах и в экстракционных равновесиях не имеют принципиальных отличий по сравнению с более концентрированными растворами.

7.4. МУЛЬТИТРАССЕРЫ

Часто возникает необходимость исследовать поведение не одного, а нескольких элементов, тогда можно существенно сократить усилия и расходы, используя мульти-трассерный метод: один эксперимент проводится со смесью радионуклидов. Различные элементы, присутствующие в микроколичествах, не оказывают влияния на поведение друг друга. Кроме того, полупроводниковые γ -спектрометры позволяют одновременно определять десятки радионуклидов. Использование мультитрассеров позволяет избежать разделения сложной смеси продуктов ядерных реакций.

Обычно приготовление мультитрассера ограничивается отделением макрокомпонента мишени.

Пример 7.1. Получение мультитрассеров облучением мишеней из Fe, Ge, Cu, Ag, Au легкими ионами.

Мишени толщиной 30–300 мкм облучали ионами C, N, O, ускоренными до энергий 80–135 МэВ на нуклон. Для отделения Ag использовали осаждение в виде хлорида, Ge отгоняли в виде тетрахлорида при пониженном давлении. Медь осаждали в виде тиоцианата меди (I), золото экстрагировали этилацетатом из 3 М соляной кислоты. После удаления матрицы оставалась смесь радионуклидов. Например, при облучении медной мишени мультитрассер

содержал ^7Be , ^{24}Na , ^{28}Mg , ^{39}Cl , ^{42}K , ^{43}K , ^{44}Sc , $^{44\text{m}}\text{Sc}$, ^{46}Sc , ^{47}Sc , ^{48}Sc , ^{48}V , ^{48}Cr , ^{49}Cr , ^{51}Cr , ^{52}Mn , ^{54}Mn , ^{56}Mn , ^{52}Fe , ^{55}Co , ^{57}Co , ^{58}Co , ^{61}Co , ^{57}Ni , ^{62}Zn . Смесь радионуклидов использовали для исследования сорбции на гидроксиде железа, глинистых минералах и образцах океанических донных отложений [52].

Для получения мультитрассера можно использовать эффект отдачи, тогда нет необходимости растворять мишень и отделять основной компонент. Например, предложено облучать ниобиевую мишень ионами ^{12}C (290 МэВ на нуклон). Мишень представляла собой стопку фольг (13 мкм каждая), в зазорах между ними (200 мкм) циркулировал слабокислый улавливающий раствор. Вылетающие из мишени атомы захватывались раствором [94].

Для исследования поведения осколков деления можно использовать мультитрассер, полученный облучением урана нейтронами, высокоэнергетическими γ -квантами, α -частицами и др. Облученный оксид урана растворяют в соляной кислоте и отделяют уран экстракцией три-*n*-октилфосфиноксидом.

7.5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

С помощью радиоактивных трассеров исследуют самые разнообразные процессы: массоперенос, сорбцию/десорбцию, диффузию, осаждения, механизмы химических реакций; определяют давление пара веществ, имеющих низкую летучесть.

Определение растворимости PbCrO_4 — классический пример применения метода радиоактивных индикаторов для исследования распределения вещества между фазами.

Радиоактивные инертные газы (^{41}Ar , ^{85}Kr , ^{133}Xe) используют в различных технологических процессах, например при изучении перемешивания, при поиске утечек. При испытаниях трущихся деталей двигателей и т. д. их можно облучить пучком заряженных частиц и создать тонкий слой радиоактивного материала — например, использовать реак-

ции $^{56}\text{Fe}(p, n)^{56}\text{Co}$; $^{65}\text{Cu}(p, n)^{65}\text{Zn}$; $^{95}\text{Mo}(p, n)^{95\text{m}}\text{Tc}$ и др. — и по уменьшению активности отслеживать износ.

Радиоактивные индикаторы широко применяются в медицине и биологии (рассмотренная ранее радионуклидная диагностика — не что иное, как вариант метода радиоактивных индикаторов). В медицине, помимо применения *in vivo*, радиоактивные метки широко используются *in vitro*, то есть для медицинских лабораторных анализов. Классический пример — **радиоиммунный анализ**, за разработку которого Р. Яллоу получила Нобелевскую премию в 1977 г.

Метод радиоиммунного анализа применяется для определения антигенов в биологических жидкостях, в частности для определения гормонов в крови. Для анализа используют антиген, меченный ^{125}I .

В контрольном опыте к известному количеству меченого антигена прибавляют стандартный препарат антител, комплекс отделяют и радиометрически определяют количество

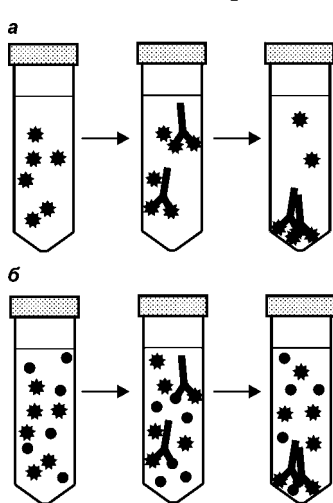


Рис. 7.1

Схема, иллюстрирующая радиоиммунный анализ:

а — контроль с меченым антигеном;
б — к меченому антигену добавлен анализируемый образец.

несвязанного антигена. Потом к такому же стандартному препарату прибавляют анализируемый образец и то же самое количество антител (рис. 7.1).

Комплекс отделяют и измеряют радиоактивность несвязанного антигена. В этом случае она оказывается выше, чем в контрольном опыте, поскольку «холодный» антиген образца вступает в конкуренцию с меченым антигеном. Очевидно, чем больше «холодного» антигена, тем выше будет радиоактивность фракции антигена, не связанной в комплекс с антителом.

Радиоиммунный анализ позволяет определять пикограммовые количества антигенов.

Использование радиоактивных меток в науках о Земле для исследования процессов массопереноса и миграции различных веществ было рассмотрено ранее. В качестве наиболее показательного примера можно привести использование радиоуглерода для исследования глобального океанического конвейера. Исследования, проведенные после атмосферных ядерных взрывов, существенно расширили знания о переносе вещества в атмосфере и гидросфере. Радиоактивные отходы, сбрасываемые в Ирландское море, использовали для изучения перемешивания арктических и атлантических водных масс⁴⁹. Выпадающие на поверхность планеты природные и искусственные радионуклиды используют для исследования эрозии почв [135].

Кроме того, радиотрассеры часто используют для исследования распределения элементов между водой и донными отложениями, определения коэффициентов переноса элементов из почвы в растения и т. д. Метод определения первичной продукции (количества образовавшегося в результате фотосинтеза органического вещества за единицу времени) в водных экосистемах с помощью ^{14}C стал стандартным в гидробиологии.

Определение первичной продукции радиоуглеродным методом. В пробу воды вводят известное количество ^{14}C (обычно в виде $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$). Пробу инкубируют в течение нескольких часов в прозрачной склянке при соответствующей температуре и солнечном освещении. Затем отделяют органический углерод от неорганического. Взвешенный органический углерод отделяют фильтрованием. Растворенный органический углерод отделяют от неорганического, разлагая карбонаты кислотой. Зная общее количество неорганического углерода и определив отношение активности органического ^{14}C к первоначально введенному ^{14}C , легко рассчитать первичную продукцию.

Использование радиоактивных меток является обязательным во многих видах анализов природных проб, когда концентрирование и выделение анализируемого компонента включает несколько стадий и нет уверенности в его количественном выделении. Чтобы учесть возможные поте-

⁴⁹ Подробнее о применении радиоактивных индикаторов в исследованиях окружающей среды см. в [1, 37].

ри, перед анализом в пробу добавляют известное количество радиоактивной метки, после завершения выделения определяют выход, сравнивая активность со стандартной. Как уже отмечалось ранее, такая процедура является обязательной при анализе α - и β -излучателей. В примере 7.2 показано, как применение двух изотопных меток позволило по отдельности определить плутоний в различных степенях окисления.

Пример 7.2. Определение форм нахождения плутония в Черном море.

Оригинальный подход применен для определения степени окисления плутония в водной толще Черного моря [134]. Плутоний может существовать в разных степенях окисления — +3, +4, +5, +6 (см. рис. 4.23), однако предполагают, что наиболее распространенная степень окисления плутония в морской воде +5. Для определения формы нахождения плутония использовали два радиоактивных индикатора, их вводили в разных степенях окисления — $^{236}\text{Pu(IV)}$ и $^{242}\text{Pu(VI)}$. Изотопный обмен между этими формами затруднен, так как связан с существенной перестройкой кислородного окружения атома плутония.

Для разделения плутония в высших и низших степенях окисления использовали различия в степени сорбции на трифториде лантана. Плутоний в низших степенях окисления соосаждается с трифторидом лантана, тогда как Pu(V, VI) остается в растворенной форме. Непосредственно на борту экспедиционного судна отобранную батометром с заданной глубины пробу (60 л):

- 1) доводили до 0,8 М по HNO_3 , 0,25 М по H_2SO_4 , 0,0005 М по $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 0,0007 М по La;
- 2) прибавляли трассеры $^{236}\text{Pu(IV)}$ и $^{242}\text{Pu(VI)}$;
- 3) соосаждали Pu(III,IV) с LaF_3 добавлением HF до 0,25 М и отделяли осадок на фильтре с диаметром пор 0,45 μm ;
- 4) восстанавливали плутоний (V, VI) с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$;
- 5) соосаждали плутоний с фторидом лантана добавлением раствора носителя La до 0,0007 М La и отделяли осадок на втором фильтре.

Далее плутоний отделяли ионообменной хроматографией, осаждали электролизом на металлическом диске и измеряли радиоактивность с помощью кремниевого де-

тектора. Минимальная детектируемая активность составила 2 мБк/м³. Содержание ²³⁶Pu во фракции Pu(V, VI) и ²⁴²Pu во фракции Pu(III, IV) составило не более 2%. В результате было показано, что восстановленный плутоний находится в слое воды, содержащем растворенный сероводород, а также в поверхностном слое, богатом фитопланктоном.

Радиоактивные индикаторы позволяют получить информацию о структуре вещества на различных уровнях организации. Использование радиоактивных индикаторов в сочетании с автордиографией дает возможность исследовать распределение и проницаемость пор в образцах горных пород. Для этого раствором, содержащим радионуклид, заполняют поры и трещины в образце, затем получают их изображение с помощью чувствительного к излучению материала.

Образец отжигают в вакууме для удаления влаги и пропитывают раствором ¹⁴C-метилметакрилата в органическом растворителе. Затем метилметакрилат, заполнивший каналы и поры, полимеризуют, облучая внешним источником γ -излучения. Образец распиливают по нужным направлениям, шлифуют и прикладывают к чувствительной пленке для автордиографии. Полученное изображение сканируют и анализируют распределение пор по размерам [137].

На использовании радиоактивной метки основан **метод тритиевой планиграфии**, его применяют для исследования пространственной структуры сложных биологических молекул и надмолекулярных систем. В этом методе роль зонда играют горячие атомы трития. Их получают диссоциацией молекулярного трития на нагретой до 2000 К вольфрамовой нити. Энергии атомарного трития достаточно для замещения водорода в исследуемом веществе,

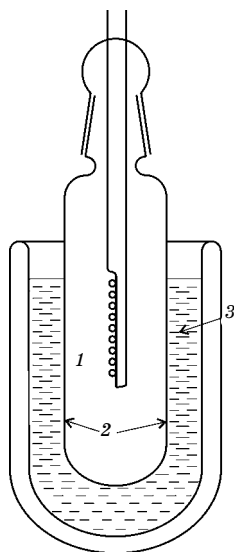


Рис. 7.2

Схема установки для бомбардировки вещества горячими атомами трития:

1 — вольфрамовая спираль; 2 — вещество на стенках сосуда; 3 — жидкий азот.

которое наносится в виде тонкого слоя на внутренние поверхности охлаждаемого реакционного сосуда (рис. 7.2).

Когда горячие атомы трития проходят сквозь вещество, их энергия быстро падает, а доля реакционноспособных атомов уменьшается уже после прохождения слоя поглотителя толщиной в единицы Å . Таким образом, замещению на тритий подвергаются только те атомы водорода, что расположены на поверхности макромолекулы или надмолекулярной структуры. Проведя анализ полученного продукта, можно определить, какие функциональные группы находились на поверхности. Метод применяют для исследования четвертичной структуры белков, строения вирусов и других объектов [46].

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. В основе метода радиоактивных индикаторов лежит идентичность поведения различных изотопов элемента, а также простота и сверхвысокая чувствительность радиометрических методов анализа.

2. Метод радиоактивных индикаторов дает корректные результаты, если и метка, и исследуемый компонент находятся в одной химической форме.

3. Если в системе присутствует только метка без изотопного носителя, нужно учитывать возможность образования коллоидов, сорбции на микропримесях и стенках сосудов.

4. Эксперимент можно проводить одновременно с серией радиоактивных меток, для этого часто используют мультитрассеры. Использование радиоактивных меток в лабораторной практике позволяет существенно упростить сорбционные, экстракционные, хроматографические и другие эксперименты, исследовать механизмы реакций, диффузию, испарение, растворимость и пр.

5. Радиоактивные метки широко применяют в промышленности, медицине, науках о Земле, биологии; многие методики давно и прочно вошли в практику.

6. Часто использование радиотрассеров позволяет получить информацию о структуре вещества на различных уровнях его организации.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

ОСНОВЫ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Ядерная энергетика и другие виды энергетики. Открытый и замкнутый ЯТЦ. Добыча и переработка урановых руд. Изотопный эффект. Обогащение урана. Производство ядерных топлив. Устройство атомных реакторов. Переработка отработанного ядерного топлива и обращение с радиоактивными отходами. Схемы переработки ОЯТ: РЕДОКС, ПУРЭКС. Геологическое захоронение отработанного ядерного топлива и радиоактивных отходов. Матрицы для захоронения ВАО.

Большинство стран мира испытывают серьезную потребность в энергоресурсах, основными из которых в настоящее время являются углеводородное сырье и атомная энергетика, а также в меньшей степени альтернативные источники энергии — солнечная, ветровая, приливная, гидроэнергетика, а также энергетика, основанная на использовании биотоплив (рис. 8.1).

Однако использованию ископаемого топлива в качестве основного энергоресурса в будущем препятствуют, во-первых, ограниченность его запасов, а во-вторых, пробле-

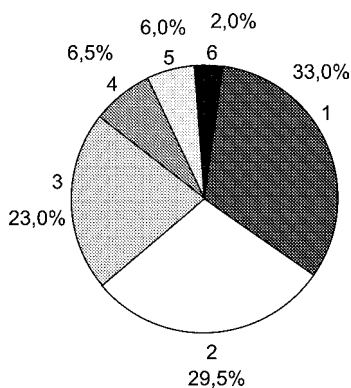


Рис. 8.1
Соотношение различных источников энергии в мире на 2010 г.:

1 — нефтяная энергетика; 2 — угольная; 3 — на природном газе; 4 — гидроисточники; 5 — ядерные источники; 6 — прочие возобновляемые источники [61].

ма парниковых газов. Несмотря на интенсивное развитие альтернативных источников энергии в развитых странах, они занимают пока незначительную долю в общем балансе энергопотребления. Сегодня основной альтернативой углеводородной энергетике является атомная энергетика.

Важнейшими преимуществами развития атомной энергетики являются, во-первых, снижение выбросов CO_2 и кислотных газов (оксиды азота и серы) в атмосферу. Замена генерирующей мощности в 1 ГВт на базе угля такой же мощностью ядерной энергетики позволяет избежать выбросов CO_2 в объеме 5,6 млн т в год⁵⁰. Кроме того, в результате сгорания угля в ТЭС в воздух попадают уран, торий и продукты их распада. Так, средние дозовые нагрузки у населения, живущего вблизи ТЭС, работающей на угле, на 40% выше, чем у населения, живущего вблизи АЭС.

Во-вторых, затраты на производство электроэнергии на АЭС стабильны, тогда как стоимость нефти и газа подвержена значительным колебаниям. Причина в том, что стоимость уранового сырья составляет лишь 5% от себестоимости электроэнергии, вырабатываемой на АЭС, в отличие от стоимости углеводородного сырья, которая достигает 75% в углеводородной энергетике. Оценки себестоимости кВт-ч для различных видов энергетики весьма противоречивы. Разброс цифр определяется в том числе тем, что вкладывается в расчет себестоимости электроэнергии, например обращение с радиоактивными отходами и вывод их эксплуатации обработавших реакторов. По данным Организации экономического сотрудничества и развития, себестоимость электроэнергии, вырабатываемой электростанцией на газе, составляет 3,7–6,0 цента за кВт-ч, в то время как аналогичный показатель для АЭС — 2,1–3,1 цента. Очевидно, эти цифры значительно различаются от страны к стране.

Доля атомной энергетики в общем балансе существенно различается от страны к стране (рис. 8.2).

Планы развития отрасли также весьма различны в разных странах и определяются экономическими, политическими и социальными факторами, а также доступом к другим

⁵⁰ Бюллетень МАГАТЭ 48/2, март 2007.



Рис. 8.2

Количество энергетических атомных реакторов (а) и доля ядерной составляющей в национальной энергетике (б) в различных странах мира

источникам энергии. Например, две соседние страны ЕС Франция и Германия совершенно по-разному видят будущее ядерной энергетики. Если во Франции ее доля составляет 78% при весьма благоприятном отношении населения, то в Германии после аварии на АЭС «Фукусима Даичи» в 2011 г. был принят план полного отказа от ядерной энергетики к 2022 г.

В России на период до 2030 г. предусмотрено увеличение производства электроэнергии на атомных станциях в 4 раза. Кроме того, Россия, как и многие страны, приняла стратегию постепенного перехода на так называемую «быструю энергетику» — реакторы на быстрых нейтронах. Это позволит использовать накопленные запасы оружейного плутония (^{239}Pu) и сократить зависимость атомной энергетики от добычи урана.

8.1. ЯДЕРНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЦИКЛ

Функционирование ядерной энергетики сопровождается цепью технологических процессов, называемой **ядерным топливным циклом (ЯТЦ)**. Он включает все операции от добычи урановых руд и их переработки до захоронения отработанного ядерного топлива (ОЯТ) или радиоактивных отходов (РАО), образовавшихся в результате переработки ОЯТ. Различают **открытый** и **замкнутый ЯТЦ**, которые различаются по способу обращения с ОЯТ. Замкнутый ЯТЦ включает этап переработки ОЯТ с целью выделения делящихся нуклидов⁵¹ (прежде всего ^{233}U , ^{235}U и ^{239}Pu) для производства нового ядерного топлива (рис. 8.3).

В открытом ЯТЦ ОЯТ не перерабатывается, а подлежит изоляции в глубинных геологических формациях.

⁵¹ В данном случае под делящимися нуклидами подразумеваются те, которые способны поддерживать цепную реакцию ядерного деления под действием тепловых нейтронов. В англоязычной литературе эти нуклиды обозначаются термином «fissile», в отличие от «fissionable», то есть те, которые способны делиться в результате захвата нейтрона.



Рис. 8.3

Схема замкнутого ЯТЦ (на выносках указаны основные источники образования РАО на различных этапах)

Основной проблемой замкнутого ЯТЦ является накопление значительных объемов различных по агрегатному состоянию, радиоактивности и составу РАО, которые образуются при переработке ОЯТ, а также вопросы нераспространения делящихся материалов. Потенциально выделенные из ОЯТ делящиеся материалы могут быть использованы для производства ядерного оружия.

Так, в мае 1974 г. Индия провела испытания ядерного боезаряда «Будда засмеялся», который был произведен из плутония, выделенного из ОЯТ исследовательского реактора CIRUS. Индия получила его из Канады и США исключительно для мирных исследовательских программ [121].

В водных странах реализовали замкнутый ЯТЦ (Франция, Великобритания и т. д.), в других — открытый

(США⁵², Швеция, Германия и т. д.). В России декларируется замкнутый цикл, однако в настоящее время перерабатывается лишь ОЯТ реакторов ВВЭР-440⁵³, исследовательских и судовых реакторов. ОЯТ других типов реакторов — ВВЭР-1000 и РБМК — пока не перерабатывается. Регенерированный уран со степенью обогащения 2,0–2,4% используется для производства топлива для РБМК-1000 и РБМК-1500. Регенерированный плутоний складировается в форме диоксида, а в дальнейшем предполагается его использовать для производства смешанно-оксидного (МОКС) топлива для реакторов на быстрых нейтронах.

8.2.

ДОБЫЧА И ПЕРЕРАБОТКА УРАНОВЫХ РУД, ПРОИЗВОДСТВО ЯДЕРНЫХ ТОПЛИВ

В основе ядерной энергетики во всех странах мира лежит так называемый уран-плутониевый цикл, который основан на делении ^{235}U и синтезе ^{239}Pu . Он требует постоянных источников урана, который может либо извлекаться из урановых руд, либо регенерироваться из ОЯТ наряду с ^{239}Pu .

Уран является весьма распространенным химическим элементом, его содержание в земной коре составляет около $4 \cdot 10^{-4}\%$. Например, в морской воде содержание урана составляет 3 мкг/л, что больше, чем содержание железа. Ранее в Японии предпринимались проекты по выделению

⁵² В США бывший президент Дж. Картер ввел запрет на переработку ОЯТ, кроме оружейных нужд. Для захоронения ОЯТ рассматривали ряд мест, из которых была выбрана гора Юкка (Yucca Mountain) в штате Невада. В 2009 г. президент Обама подписал запрет на использование Yucca Mountain в качестве геологического хранилища ОЯТ, одновременно была принята концепция по переходу на замкнутый ЯТЦ. Вопрос о захоронении образующихся РАО пока не решен.

⁵³ Переработка ведется на заводе РТ-1, ПО «Маяк» (Южный Урал). Завод пущен в эксплуатацию в 1977 г. и имеет рабочую производительность 240 т ОЯТ в год от реакторов типа ВВЭР-440 при максимально возможной производительности 400 т ОЯТ в год (ВВЭР — водно-водяной энергетический реактор, БН — реактор на быстрых нейтронах, РБМК — реактор большой мощности канальный).

урана из морской воды, однако данный способ оказался экономически нерентабельным. Несмотря на это, промышленных месторождений урана немного: так, в России разведанных запасов хватит лишь на 20–30 лет при сохранении нынешней структуры атомной энергетики. Мировыми лидерами в области производства урана являются Казахстан, Канада, Австралия, Намибия, Нигерия и Россия. По состоянию на начало нынешнего века в России учтены 16 месторождений урана, крупнейшими из них являются месторождение Элькон на юге Якутии и Стельцовское рудное поле в Читинской области.

Известно около 100 минералов урана, в которых он проявляет либо степень окисления +4 (около трети всех минералов), либо степень окисления +6. В зависимости от его содержания различают богатые (содержание урана 20 и более %), средние (2%), бедные (0,1%) и очень бедные руды (0,01%). Все первичные минералы U(IV) имеют характерную темную окраску, основными из них являются оксиды — минералы группы уранинита с общей формулой $(U,Th)O_{2+x}$, силикаты (основным из которых является коффинит $USiO_4$), смешанные оксиды титана, тантала и ниобия (основной минерал — браннерит UTi_2O_6). Фосфаты РЗЭ (ксенотим и монацит) могут содержать значительную изоморфную примесь урана. Для минералов U(VI) характерна яркая окраска от желтой до зеленой. Основными минералами U(VI) являются отенит, $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$; метаторбернит $[Cu(H_2O)_4] [(UO_2)_2(PO_4)_2] \cdot 4H_2O$; метацейнерит $[Cu(H_2O)_4] [(UO_2)_2(AsO_4)_2] \cdot 4H_2O$; карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$; бейлиит $Mg_2(UO_2)(CO_3)_3 \cdot 18H_2O$, шрекингерит $Na_2Ca_3(UO_2)(CO_3)_3(SO_4) \cdot 10H_2O$; уранопилит $(UO_2)_6(SO_4)(OH)_{10} \cdot 12H_2O$, уранофан $Ca(UO_2)_2(Si_2O_7) \cdot 7H_2O$.

Для разработки урановых месторождений используется несколько способов, в том числе карьерный, шахтный и подземное выщелачивание. Для извлечения урана из руды используют сернокислое (рН 1–3,5) либо карбонатное (рН 7–10) выщелачивание. При сернокислом выщелачивании минералов урана (IV) добавляют такие окислители, как O_2 , H_2O_2 или Fe^{3+} , что переводит уран в форму степени окисления +6.

Подземное выщелачивание используется для разработки месторождений урана, располагающихся в водоносных горизонтах. Для этого создают систему нагнетательных скважин, окруженных отводными скважинами, через которые проводят откачку

выщелатов, содержащих уран. Данный подход позволяет значительно сэкономить ресурсы и уменьшить нагрузку на окружающую среду — подземная вода, которая выкачивается перед закачкой растворов для выщелачивания (раствор серной кислоты или щелочной раствор соды) после окончания эксплуатации месторождения, вновь закачивается под землю.

В результате выщелачивания в растворах уран присутствует в виде анионных комплексов: $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ которые выделяются на анионообменных смолах. Конечным продуктом добычи урана является диуранат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. В дальнейшем он термически разлагается до UO_3 , затем восстанавливается до UO_2 , переводится в UF_4 обработкой фтористоводородной кислотой и затем фторируется до UF_6 . Гексафторид урана поступает на изотопное обогащение для производства ядерного топлива. Альтернативно из UF_4 может быть получен металлический уран восстановлением на магнезии для производства топлива с природным изотопным соотношением.

8.2.1. ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ. ОБОГАЩЕНИЕ УРАНА

Изотопы различаются по массе, так как их ядра содержат различное число нейтронов. Соответственно, средняя скорость движения молекул в газе также различается, поскольку она пропорциональна массе молекулы:

$$\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m},$$

здесь k — постоянная Больцмана, T — температура, m — молекулярная масса.

Кроме того, от массы зависит частота валентных колебаний. Это приводит к возникновению так называемых изотопных эффектов, которые проявляются в небольших различиях в температурах кипения и плавления, коэффициентах диффузии и других свойствах⁵⁴, что позволяет разделять изотопы.

⁵⁴ Например, температуры плавления и кипения тяжелой воды $^2\text{H}_2\text{O}$ составляют 3,82°C и 101,4°C.

Для производства ядерных топлив проводят обогащение более легким делящимся изотопом ^{235}U , доля которого в естественной смеси изотопов составляет 0,72%. Существуют два промышленных метода изотопного обогащения урана — газодиффузионный и газового центрифугирования. Оба используют в качестве исходного сырья гексафторид урана UF_6 — соединение, которое легко переходит в газ (температура возгонки — $56,4^\circ\text{C}$).

Газодиффузионный метод изотопного разделения основан на различии в скоростях диффузии $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ через мембрану с порами диаметром 10–100 нм. Так как различия в скоростях их диффузии очень незначительные, для достижения необходимого обогащения требуется использование каскадной системы⁵⁵. В методе газового центрифугирования используются различия скоростей движения молекул $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ в центробежном поле. Преимуществом этого метода является то, что для получения 3–4% обогащенного урана требуется каскад всего из 10–20 центрифуг.

Обогащенный гексафторид урана переводят в форму UO_2 ⁵⁶, из которого получают таблетки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов). Топливные таблетки герметично располагаются в ТВЭЛлах, которые объединяются в тепловыделяющие сборки (ТВС). Герметичная оболочка ТВЭЛа чаще всего выполнена из сплавов алюминия или циркония и необходима для предотвращения контакта топлива и теплоносителя: в процессе работы реактора в топливе накапливаются высокоактивные продукты деления, попадание которых в теплоноситель крайне нежелательно.

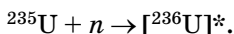
Кроме уран-плутониевого цикла, использующего в качестве ядерных топлив обогащенный уран или смесь урана и плутония, существует ториевый цикл, который основан на делении ^{233}U , который нарабатывается по реакции на ядрах природного ^{232}Th : $^{232}\text{Th} (n, \gamma) ^{233}\text{Th} \rightarrow ^{233}\text{Pa} \rightarrow ^{233}\text{U}$.

⁵⁵ Например, в США используется газодиффузионная система для производства ядерного топлива. Для получения урана со степенью обогащения 3–4% необходим каскад из 1400 элементов.

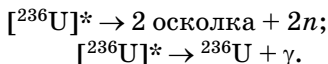
⁵⁶ Кроме того, топливо может быть карбидным, нитридным или смешаннооксидным, сделанным из металлического урана или его сплавов.

8.3. УСТРОЙСТВО АТОМНЫХ РЕАКТОРОВ

В результате захвата нейтронов ядрами тяжелых элементов происходит образование составного ядра, которое распадается с периодом полураспада около 10^{-14} с, например:



Дальнейшие превращения компаунд-ядра определяются двумя конкурирующими процессами: снятием возбуждения с переходом в основное состояние с испусканием γ -квантов или делением на два осколка с испусканием 2–3 нейтронов:



Деление ядер происходит несимметрично — образуются продукты деления различной массы (см. рис. 1.4). Вероятность деления зависит от энергии компаунд-ядра, которая, в свою очередь, определяется энергией налетающих нейтронов. Минимальная энергия компаунд-ядра равна энергии связи нейтрона в этом ядре. Деление ядер имеет пороговый характер: для четно-четных ядер, обладающих наибольшей устойчивостью, порог деления превышает энергию связи нейтрона в ядре на величину около 1 МэВ, в отличие от четно-нечетных ядер, для которых порог меньше или близок к энергии связи нейтрона в ядре (табл. 8.1).

Поэтому ядра ${}^{238}\text{U}$ делятся только быстрыми нейтронами, в отличие от ядер ${}^{235}\text{U}$ и ${}^{239}\text{Pu}$, которые делятся тепловыми нейтронами.

Число нейтронов в ядре (четное или нечетное) определяет критическую массу того или иного радионуклида, то

Таблица 8.1

Величины барьера деления и энергии связи нейтрона с ядром

Исходное ядро	Порог деления, МэВ	Образующееся ядро	Энергия связи нейтрона в ядре, МэВ
${}^{238}\text{U}$	5,85	${}^{239}\text{U}$	4,80
${}^{239}\text{Pu}$	5,5	${}^{240}\text{Pu}$	6,53

Таблица 8.2

Критические массы (кг) для различных нуклидов

Нечетное N									
Нуклид	^{233}U	^{235}U	^{239}Pu	^{241}Pu	^{242}Am	^{243}Cm	^{245}Cm	^{247}Cm	^{249}Cf
$M_{\text{крит}}$	0,57	0,79	0,51	0,232	0,017	0,108	0,036	1,170	0,047
Четное N									
Нуклид	^{231}Pa	^{237}Np	^{238}Pu	^{240}Pu	^{241}Am	^{243}Am	^{244}Cm		
$M_{\text{крит}}$	550	43	4,5	96	71	500	14		

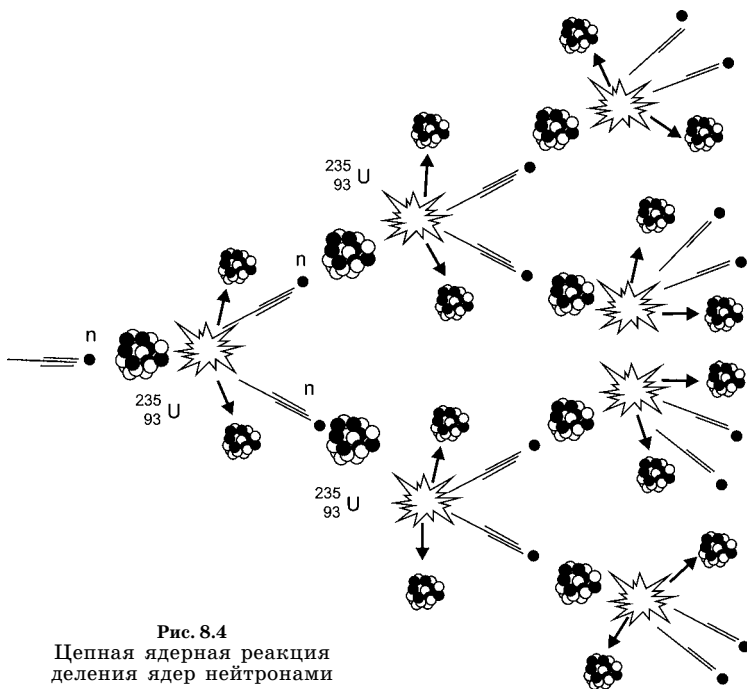


Рис. 8.4

Цепная ядерная реакция деления ядер нейтронами

есть минимальную массу, при которой происходит самопроизвольная цепная реакция (табл. 8.2).

В основе ядерной энергетики лежит самоподдерживающаяся контролируемая цепная реакция деления ядер нейтронами, то есть нейтроны, высвобождающиеся в результате деления одного ядра, делят другие ядра и т. д. (рис. 8.4).

При делении ядра высвобождается энергия около 200 МэВ (табл. 8.3).

Таблица 8.3

Энергия деления ядер нейтронами, МэВ

Кинетическая энергия осколков деления	174
Кинетическая энергия нейтронов	5
Гамма-кванты, испускаемые в момент деления	8
Бета-распад продуктов деления	7
Испускание γ -квантов продуктами деления	6
Нейтрино	10
ИТОГО	210

Количество вторичных нейтронов увеличивается с увеличением атомного номера нуклида: для ^{229}Th оно составляет в среднем 2,08 нейтрона, для ^{235}U — 2,407, а для ^{239}Pu — 2,884 нейтрона.

В ядерном реакторе протекает контролируемая самоподдерживающаяся реакция деления ядер, и выделяющееся при этом тепло постоянно отводится. Существуют различные классификации ядерных реакторов:

- по спектру нейтронов;
- по виду топлива;
- по степени обогащения (высокообогащенным называют урановое топливо с массовой долей ^{235}U более 20%, соответственно, низкообогащенное топливо содержит менее 20% ^{235}U);
- по составу топлива (металлическое, оксидное, карбидное и пр.);
- по типу используемых теплоносителей и замедлителей нейтронов.

Реакторы различаются по назначению: энергетические, транспортные (на судах и космических аппаратах), экспериментальные, исследовательские и промышленные (для получения изотопов).

Согласно классификации МАГАТЭ реакторы различают по особенностям их конструкции:

- реакторы с водой под давлением — pressurized water reactor (PWR);
- корпусный кипящий реактор — boiling water reactor (BWR);

- тяжеловодный ядерный реактор — pressurized heavy water reactor (PHWR);
- газоохлаждаемый реактор — high temperature gas cooled reactor (HTGR);
- уран-графитовый водный реактор — light water graphite reactor (LWGR);
- реактор на быстрых нейтронах — fast breeder reactor (FBR).

Вне зависимости от типа, устройство любого ядерного реактора включает активную зону, в которой содержится топливо и замедлитель нейтронов; отражатель нейтронов, теплоноситель для отвода тепла, защиту реактора и систему управления.

В реакторе с водой под давлением (в России реакторы с водой под давлением называются ВВЭР — водно-водяной энергетический реактор) используется легкая вода, которая является замедлителем и отражателем нейтронов, а также теплоносителем. Вода, проходящая через активную зону реактора, находится под давлением 160 атм, соответственно корпус реактора выполнен из высокопрочных материалов, что предотвращает ее закипание; выходная температура теплоносителя составляет 300°C (для реакторов ВВЭР-440). Нагретая вода первого контура, поступающая из реактора, в парогенераторах передает тепло воде второго контура, которая превращается в пар, подаваемый на турбины. Вода первого контура полностью изолирована от воды второго контура, что предотвращает возможные выбросы радионуклидов.

В кипящем реакторе пароводяная смесь образуется непосредственно в активной зоне, в которой давление составляет 70 атм, что соответствует температуре кипения воды в 280°C. Фактически реактор с кипящей водой является саморегулирующимся: при увеличении мощности реактора происходит интенсивное кипение и пар вытесняет воду из активной зоны. Это вызывает уменьшение эффективности замедления нейтронов и падение мощности реактора. Таким образом, для устойчивой работы реактора паросодержание должно составлять определенную величину.

В тяжеловодном ядерном реакторе в качестве теплоносителя и замедлителя нейтронов используют тяжелую воду D₂O.

Дейтерий имеет меньшее сечение поглощения нейтронов по сравнению с протием, что, в свою очередь, позволяет использовать топливо с меньшей степенью обогащения, в том числе с природным содержанием ^{235}U . Реакторы с тяжелой водой широко используются для получения изотопов, в том числе плутония для оборонной промышленности. Многие исследовательские реакторы являются реакторами с тяжелой водой.

В газоохлаждаемых реакторах замедлителем нейтронов является графит, а теплоносителем — газ (диоксид углерода либо гелий), что позволяет работать при значительно более высоких температурах, чем в реакторах с водным охлаждением. Реакторы с газовым охлаждением строились в Великобритании (MAGNOX) и Франции (UNGG).

В уран-графитовом реакторе замедлителем нейтронов является графит, а теплоносителем — легкая вода. Основным представителем этого класса ядерных реакторов является реактор большой мощности канальный (РБМК) — одноконтурный реактор, который получил название благодаря своим конструкционным особенностям: графит пронизан отверстиями (технологическими каналами), через которые проходят трубы давления с теплоносителем. В верхней части активной зоны образуется пароводяная смесь, пар из нее после сепарации поступает на турбоагрегат. Важным преимуществом РБМК является низкая степень обогащения топлива, по первоначальному проекту оно составляло 1,8% по ^{235}U , сейчас переходят на топливо со степенью обогащения 3,0%.

В реакторе на быстрых нейтронах для осуществления цепной ядерной реакции используют нейтроны энергией более 10^5 эВ. Сечение деления ядер уменьшается по мере увеличения энергии нейтронов, поэтому для работы реактора необходимо большее количество делящихся материалов, чем в реакторах на тепловых нейтронах. Число нейтронов, выделяющихся при делении в реакторах на быстрых нейтронах, значительно выше, чем в реакторах на тепловых нейтронах. Такие реакторы открывают возможность расширенного воспроизводства ядерного топлива: число образующихся делящихся ядер (^{239}Pu) больше, чем исходное число.

Быстрые реакторы позволяют вовлечь в энергетику ^{238}U , который не делится тепловыми нейтронами. Это, с одной

стороны, дает возможность применять природный или так называемый обедненный уран (по изотопу ^{235}U), который образуется в очень значительных количествах при получении топлива для тепловых реакторов и в настоящее время практически не используется. С другой стороны, развитие так называемой «быстрой» энергетики позволит использовать запасы делящегося ^{239}Pu в виде смешаннооксидного топлива $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$.⁵⁷

При работе ядерного реактора не все нейтроны, которые высвобождаются в результате деления, вызывают последующие деления ядер. Отношение числа нейтронов последующего поколения к числу нейтронов предшествующего поколения в активной зоне реактора называется коэффициентом размножения нейтронов (k). Реактивность ядерного реактора (ρ) характеризует динамику цепной реакции в активной зоне:

$$\rho = \frac{k - 1}{k}.$$

Причины потери части нейтронов в ядерных реакторах:

- возможность протекания (n, γ) реакции — так, при захвате нейтронов ядрами ^{235}U приблизительно в 15% случаев происходит реакция $^{235}\text{U}(n, \gamma)^{236}\text{U}$, а в 85% случаев — деление ядра;
- поглощение нейтронов компонентами конструкционных материалов, теплоносителем;
- накопление продуктов деления, среди которых могут быть так называемые нейтронные яды — нуклиды, имеющие высокое сечение захвата нейтронов⁵⁸;
- выход нейтронов за пределы активной зоны реактора.

⁵⁷ Сейчас в мире работает один энергетический реактор на быстрых нейтронах БН-600, входящий в третий энергоблок Белоярской АЭС.

⁵⁸ Накопление изотопа ^{135}Xe ($T_{1/2} = 9,14$ ч) после остановки реактора называют йодной ямой, в результате которой реактор приобретает отрицательную реактивность, что делает невозможным вывод реактора на проектную мощность, пока значительная часть ^{135}Xe не распадется. ^{135}Xe образуется из ^{135}I ($T_{1/2} = 6,57$ ч) и при больших потоках нейтронов не оказывает значительного эффекта на реактивность реактора: равновесная концентрация ^{135}Xe в работающем реакторе определяется его накоплением из ^{135}I , радиоактивным распадом и протеканием ядерной реакции $^{135}\text{Xe}(n, \gamma)^{136}\text{Xe}$ с сечением $3 \cdot 10^6$ барн для тепловых нейтронов.

Необходимым условием безопасной работы реактора является самоподдерживающаяся контролируемая цепная реакция, при которой происходит постоянное число делений ядер, то есть когда $k = 1$. При $k > 1$ цепная реакция нарастает во времени, его реактивность $\rho > 0$, и наоборот, при $k < 1$ реакция затухает.

8.4. ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА И ОБРАЩЕНИЕ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ

Развитие атомной энергетики во многих странах сдерживается проблемой обращения с ОЯТ и РАО, которые образуются на каждом этапе ядерного топливного цикла. Наибольший объем радиоактивных отходов формируется при регенерации топлива в рамках замкнутого ЯТЦ, что является основным доводом сторонников открытого ЯТЦ.

Реализация любой концепции включает необходимость разработки надежных способов изоляции либо ОЯТ (в случае открытого ЯТЦ), либо РАО (в случае замкнутого ЯТЦ). Аргументом в пользу замкнутого ЯТЦ является возможность выделения делящихся материалов и возврат их в энергетику. Кроме того, надежная геологическая изоляция РАО, из которых выделены долгоживущие актиниды (изотопы плутония, нептуния и америция), осуществляется проще, чем изоляция ОЯТ, которое сохраняет свою радиоактивность в течение очень большого промежутка времени. На рисунке 8.5 показано изменение во времени радиоактивности ОЯТ и видно, что при удалении долгоживущих актинидов через 1000 лет активность ОЯТ падает почти на 2 порядка по сравнению с той, какая была бы, если актиниды не удалять (три последние позиции на рисунке).

Наконец, концепция замкнутого ЯТЦ с внедрением реакторов на быстрых нейтронах, которая принята в России, позволит утилизировать избытки накопившегося

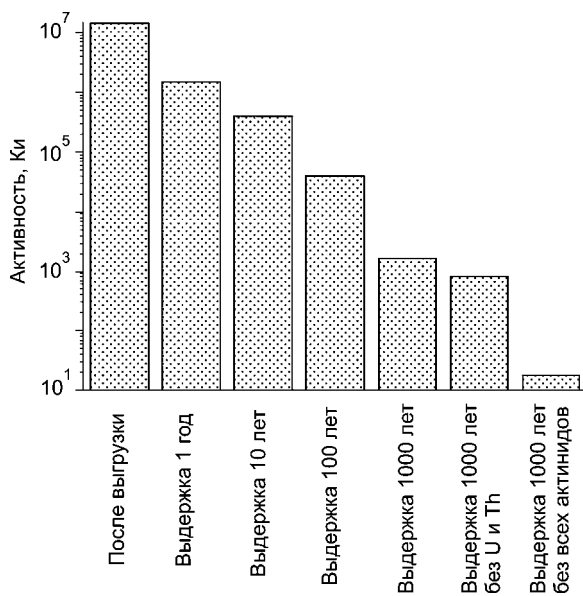


Рис. 8.5
Изменение общей радиоактивности 1 т ОЯТ во времени

Таблица 8.4

Мировые запасы плутония

В составе ОЯТ (70–100 т/год)	1000
В работающих реакторах	80
Выделенный из ОЯТ энергетических реакторов, в том числе:	210
Франция	
Великобритания	60
Россия	30
Япония	24
Оружейные запасы, в том числе:	
Россия	140
США	100
другие страны	15
Оценка общемирового запаса	1545

оружейного плутония. Общемировые запасы плутония оцениваются более чем в 1,5 тыс. т (см. табл. 8.4).

Таким образом, важнейшим направлением развития ЯТЦ является совершенствование технологий переработки ОЯТ, которые позволили бы сократить объемы образующихся РАО.

Разработка основных технологических схем переработки облученного урана приходится на середину XX в., когда основной задачей стало выделение плутония для изготовления ядерного оружия. Многие из этих схем или их модификации до сих пор имеют промышленное значение уже для переработки ОЯТ энергетических реакторов в рамках замкнутого ЯТЦ. Напомним, что он включает переработку ОЯТ для регенерации делящихся компонентов, прежде всего ^{235}U и ^{239}Pu для производства нового топлива. Кроме того, при

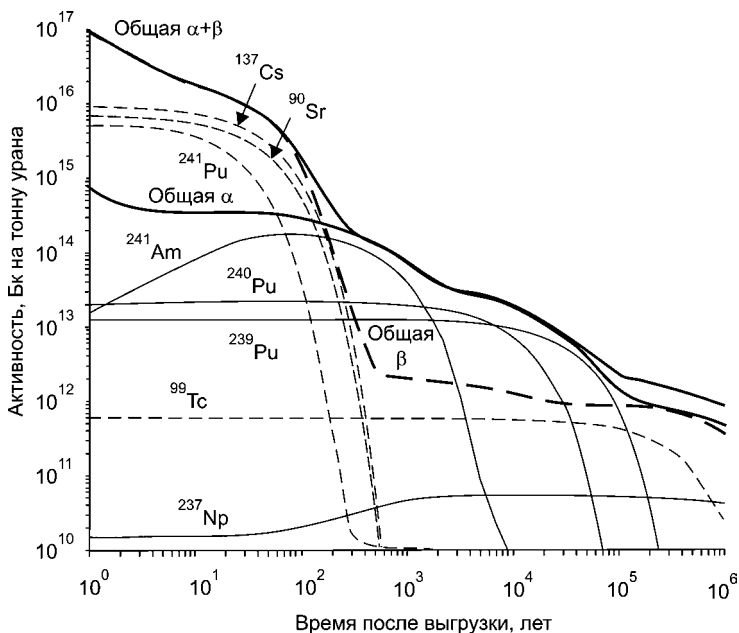


Рис. 8.6

Изменение радиоактивности отдельных радионуклидов в составе ОЯТ с течением времени:

реактор — PWR, степень выгорания — 40 МВт-дней/кг, обогащение — ^{235}U 3,75% [60].

переработке ОЯТ могут быть получены некоторые используемые в промышленности и медицине радионуклиды.

Благодаря присутствию в ОЯТ различных продуктов деления оно является сложным по химическому и изотопному составу, морфологии и микроструктуре объектом. Этот состав варьируется в зависимости от типа топлива и реактора и от глубины выгорания топлива. Так, состав ОЯТ при глубине выгорания 33 ГВт·сут./т приведен на ил. 4 в цв. вклейке.

Изменение радиоактивности различных компонентов ОЯТ во времени определяется их радиоактивным распадом, а также накоплением из материнских радионуклидов (рис. 8.6). Так происходит накопление ^{241}Am ($T_{1/2} = 432$ года) за счет распада ^{241}Pu ($T_{1/2} = 14,4$ года).

8.4.1. НЕКОТОРЫЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

Все водные схемы переработки⁵⁹ основаны на разнообразии окислительно-восстановительных состояний плутония и возможности его стабилизации в этих степенях окисления.

Одним из первых промышленных методов получения плутония из облученного урана стал висмут-фосфатный метод, реализованный в США. Для глубокой очистки плутония от урана и продуктов деления в начале проводят его окисление до Pu(VI) с помощью NaBiO_3 , затем осаждение фосфата висмута, при котором происходит очистка от большинства продуктов деления. Далее Pu(VI) восстанавливают с помощью NaNO_2 и проводят его соосаждение с фосфатом висмута. При этом происходит очистка плутония от урана и оставшихся продуктов деления, которые не образуют малорастворимых фосфатов. В США в 1940-х гг. было успешно проведено прямое масштабирование в 10^8 раз висмут-фосфатного метода от лабораторного уровня до промышленной установки, в результате чего были получены сотни килограмм плутония с чистотой 99,9%, с химическим выходом 97% и степенью очистки от продуктов деления, равной 10^7 . Основным

⁵⁹ То есть те, в которых используются азотнокислые растворы, в которых растворены компоненты ОЯТ, и для их переработки используются осадительные, ионообменные или жидкостно-экстракционные методы.

недостатком метода является то, что извлекается только плутоний (уран остается в степени окисления +6 и не осаждается фосфатом висмута).

Экстракционные методы в настоящее время доминируют среди методов переработки ОЯТ, вследствие возможности проведения непрерывной, дистанционно контролируемой переработки больших объемов растворов.

Метод РЕДОКС (REDOX) (реализован в США) основан на извлечении актинидов МИБК из азотной кислоты. Плутоний в форме Pu(III) реэкстрагируется в разбавленную азотную кислоту, содержащую восстановитель (Fe^{2+}), тогда как уран остается в органической фазе и может быть извлечен на следующей стадии реэкстракции. Недостатком РЕДОКС-процесса является частичное разложение МИБК в азотной кислоте.

ПУРЭК (PUREX) — основной метод, который с определенными модификациями используется в ряде стран, в том числе и в России, для переработки ОЯТ. В ПУРЭКе используется 30% -ный раствор ТБФ в керосине, при этом, в отличие от других экстракционных систем, в том числе с МИБК, не требуется использования солей алюминия или магния в качестве высаливателей, потому что сама азотная кислота является высаливающим реагентом. Преимуществом использования ТБФ является доступность этого реагента, его нерастворимость в азотной кислоте, высокая устойчивость по отношению к радиолизу и гидролизу, негорючесть.

Максимальная общая радиоактивность перерабатываемых растворов, поступающих на стадию экстракции с ТБФ, составляет 100 Ки/л. При больших уровнях активности происходит радиолиз ТБФ, с образованием ди- и монобутилфосфатов, которые образуют малорастворимые соединения со многими катионами, например Zr(IV) и Pu(IV), и выпадают в виде третьей фазы между органической и водной фазами.

ПУРЭК основан на экстракции U(VI), Pu(IV) и ряда продуктов деления в органическую фазу, из нее плутоний реэкстрагируется после восстановления до Pu(III). При этом уран восстанавливается до U(IV), который реэкстрагируется сильноразбавленной азотной кислотой.

8.4.2. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАХОРОНЕНИЕ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

В настоящее время в мире нет ни одного действующего геологического хранилища ОЯТ или ВАО⁶⁰, однако многие страны проводят исследования в этой области. Основные подходы к геологическому захоронению ОЯТ и ВАО основываются на многобарьерной системе, которая должна предотвратить попадание радионуклидов за пределы контрольной зоны хранилища.

Первым инженерным барьером при захоронении ВАО является минералоподобная матрица или матрица из стекла, в состав которой включаются отходы. В случае ОЯТ подобной матрицей является само ОЯТ, чаще всего представляющее собой диоксид урана. Некоторые матрицы-кандидаты для включения ВАО приведены в табл. 8.5.

Таблица 8.5

Матрицы-кандидаты для иммобилизации ВАО

Простые оксиды	
Диоксид циркония	ZrO_2
Сложные оксиды	
Пирохлор	$(Na, Ca, U)_2(Nb, Ti, Ta)_2O_6$
Муратаит	$(Na, Y)_4(Zn, Fe)_3(Ti, Nb)_6O_{18}(F, OH)_4$
Цирконолит	$CaZrTi_2O_7$
Силикаты	
Циркон	$ZrSiO_4$
Торит	$ThSiO_4$
Гранат	$(Ca, Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+}, Cr^{3+})_2(SiO_4)$
Бритолит	$(Ca, Ce)_5(SiO_4)_3(OH, F)$
Фосфаты	
Монацит	$LnPO_4$
Апатит	$Ca_{4-x}Ln_{6+x}(PO_4)_y(O, F)_2$
Ксенотим	YPO_4

⁶⁰ В различных странах мира функционируют различные геологические хранилища низко- и среднеактивных отходов.

Выбор матриц определяется их химической, радиационной стойкостью, возможностью включения значительных концентраций радионуклидов (она определяется кристаллохимической близостью этих радионуклидов и основных компонентов матриц), технологичностью синтеза. Химическая стойкость матриц определяется по скорости их растворения в различных растворах и выражается в $\text{г}/\text{м}^2/\text{д}$. Для стекол (алюмофосфатного и алюмосиликатного) скорость выщелачивания радионуклидов обычно существенно выше, чем для кристаллических матриц, однако стекла могут быть получены при меньшей температуре — $850\text{--}1100^\circ\text{C}$.

По мере длительного хранения матриц с ВАО за счет дозовых нагрузок может происходить аморфизация кристаллических матриц, что приводит к увеличению скорости их растворения (рис. 8.7).

Устойчивость матриц к аморфизации за счет распада радионуклидов характеризуется критической дозой аморфизации. В условиях хранилищ ВАО за счет распада радионуклидов будут реализовываться относительно высокие температуры вплоть до $500\text{--}550^\circ\text{C}$. Это приведет к тому,

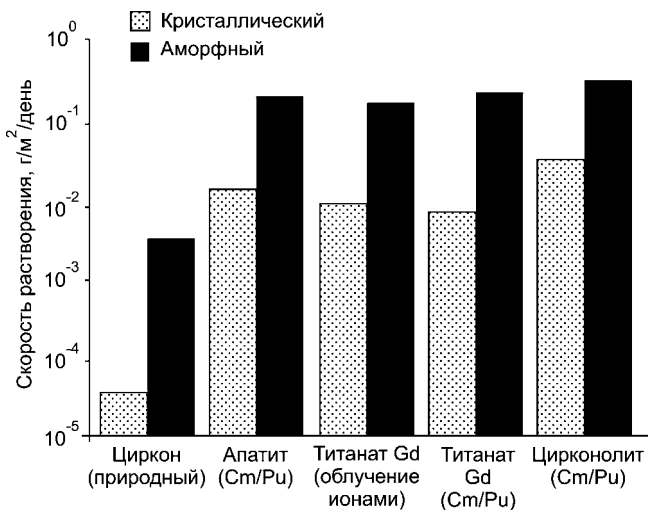


Рис. 8.7

Влияние аморфизации на скорость растворения различных матриц-кандидатов для захоронения РАО

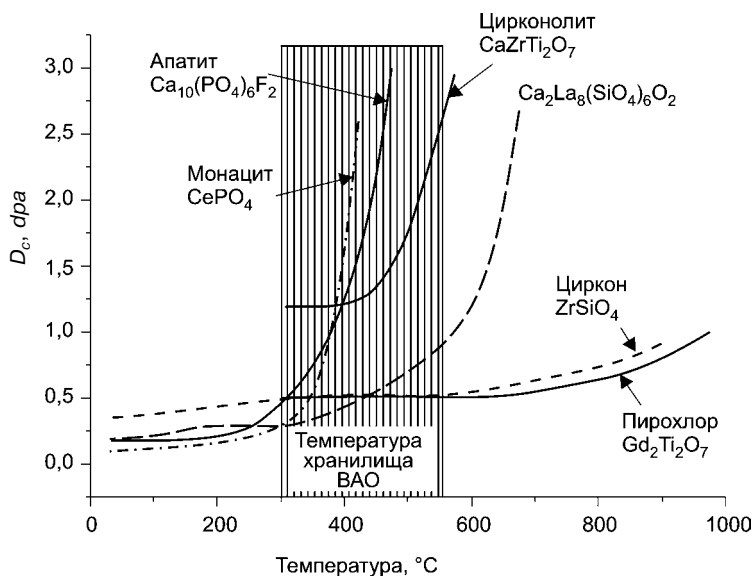


Рис. 8.8

Зависимость критической дозы аморфизации D_c , измеренной в числе замещений на атом (dpa), от температуры для различных матриц-кандидатов для захоронения ВАО

что радиационные повреждения, которые накапливаются в матрицах за счет распада радионуклидов, будут залечиваться, и критическая доза аморфизации увеличится. Так, исследование зависимости критической дозы аморфизации от температуры (рис. 8.8) показало, что среди многих матриц, приведенных в табл. 8.5, апатит, монацит и цирконолит в условиях хранилища ВАО наиболее радиационно стойки.

Второй инженерный барьер — это защитная коррозионно-стойкая емкость, в которой находятся ОЯТ или матрицы, включающие ВАО. Основное требование, предъявляемое к подобной емкости, заключается в высокой коррозионной стойкости, которая необходима в случае попадания подземных вод в зону хранилища. Например, шведская компания по обращению с радиоактивными отходами (SKB) предлагает использование контейнеров из меди, в которые помещаются отработанные ТВС.

Третьим инженерным барьером, который должен предотвратить попадание радионуклидов за пределы хранилища, является сорбционно-активный насыщенный буфер, изготовленный чаще всего из бентонитовых глин. Данный барьер не всегда используется по причине того, что ряд проектируемых хранилищ ОЯТ или ВАО располагаются в глиняных формациях, которые и представляют собой защитный барьер.

Ключевым параметром, определяющим возможность использовать бентонит в качестве геохимического барьера, — его высокая сорбционная способность по отношению

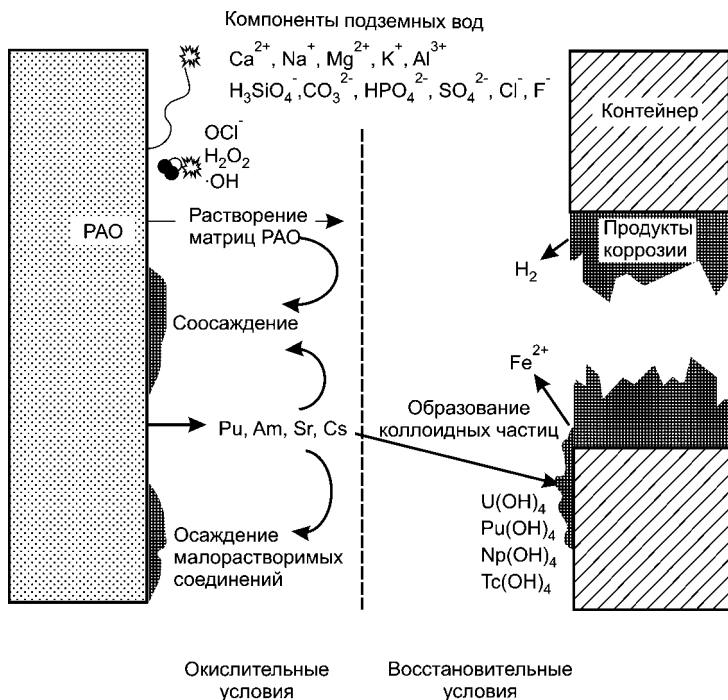


Рис. 8.9

Процессы, протекающие в условиях хранилища РАО

⁶¹ Один из основных доводов сторонников геологического захоронения РАО — результаты исследования природного атомного реактора в Окло. Существенной миграции осколков деления не обнаружено за сотни миллионов лет.

к катионам. К тому же при смачивании бетонит набухает, гидравлическое сопротивление значительно увеличивается, что делает его практически непроницаемым.

Наконец, основным долгосрочным барьером, который должен предотвратить попадание радионуклидов в среду обитания человека, является геологическая среда, которая должна обеспечить герметичность хранилища. В настоящее время рассматриваются несколько возможных типов хранилищ с точки зрения их размещения: в малопроницаемых гранитах, в солевых формациях и в глинах. Кроме того, следует отметить, что хранилища чаще всего располагают в малонаселенных местах, на значительных глубинах, в условиях отсутствия подземных вод⁶¹.

Долгосрочное предсказание безопасности хранилища ОЯТ или РАО является весьма сложной и многофакторной задачей. На рисунке 8.9 приведены процессы, протекающие в условиях ближней зоны хранилища РАО.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Наиболее реалистичной на сегодня альтернативой углеводородной энергетике является энергетика ядерная. В разных странах по-разному относятся к перспективам ядерной энергетике, отношение не связано напрямую с экономическим развитием страны.

2. Ядерный топливный цикл включает добычу и переработку урановых руд, производство топлива, получение энергии за счет сжигания ядерного горючего, обращение с РАО и ОЯТ. Замкнутый ЯТЦ предусматривает переработку ОЯТ: извлечение невыгоревшего урана, выделение плутония, отделение и изоляцию РАО (осколков деления). Уран и плутоний возвращаются в топливный цикл в виде смешанного оксидного (МОКС) топлива.

3. Открытый ЯТЦ предусматривает захоронение ОЯТ. Однако разведанные запасы урана при таком подходе должны быстро истощиться.

4. Использование реакторов на быстрых нейтронах позволяет воспроизводить топливную базу за счет накопления делящегося ^{239}Pu из ^{238}U .

5. В России существуют долгосрочная программа развития атомной энергетики, ориентированная на строительство реакторов на быстрых нейтронах и замкнутый ЯТЦ.

6. Основной способ переработки ОЯТ — ПУРЭКС-процесс, в котором уран и плутоний отделяют от основной массы осколков деления экстракцией ТБФ из азотной кислоты, далее плутоний восстанавливают до состояния +3 и реэкстрагируют.

7. В результате переработки ОЯТ образуется фракция ВАО, содержащая осколки деления, Np, Am и др. Для надежной изоляции их необходимо поместить в устойчивую матрицу. В качестве матриц используют стекла (алюмофосфатные, алюмосиликатные, боросиликатные и т. д.) и синтетические аналоги минералов (оксиды, фосфаты, силикаты). Часть атомов матрицы заменяют атомами захораниваемых радионуклидов. Матрица должна быть химически и радиационно стойкой, технологичной в производстве и большой емкостью по отношению к радионуклидам.

8. Матрица является первым барьером при изоляции РАО, препятствующим поступлению радиоактивных веществ в окружающую среду. Вторым барьером служит коррозионно-стойкий контейнер, третьим — слой материала с высокой сорбционной емкостью. Следующим и основным барьером является сама геологическая среда, которая должна обеспечить герметичность хранилища.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алиев, Р. А.* Природные радионуклиды в морских исследованиях // *Океанология*. — 2005. — Т. 45. — С. 936–948.
2. *Алиев, Р. А.* Практические аспекты гамма-спектрометрического анализа // *Российский химический журнал*. — 2010. — С. 180–190.
3. *Алиев, Р. А.* Радиоактивность Белого моря / Р. А. Алиев, А. Н. Новигатский, А. В. Травкина, В. П. Шевченко // *Радиохимия*. — 2006. — Т. 48. — С. 557–562.
4. *Алиев, Р. А.* Использование разрезного микротрона для инструментального гамма-активационного анализа / Р. А. Алиев, Е. И. Гайнуллина, А. Н. Ермаков [и др.] // *Журн. аналит. химии*. — 2005. — Т. 60. — С. 1069–1074.
5. *Алиев, Р. А.* Получение радионуклидов для экологических исследований и радиотерапии / Р. А. Алиев, Д. А. Царев, С. Н. Калмыков, Р. В. Хрестенко // *Вестник Моск. ун-та*. — 2009. — Сер. 2, Химия. — С. 402–406.
6. *Блинов, А. В.* Солнечная активность // *Соросовский образовательный журнал*. — 2004. — Т. 8 — № 2. — С. 64–68.
7. *Борисенков, Е. П.* Тысячелетняя летопись необычайных явлений природы / Е. П. Борисенков, В. М. Пасецкий. — М. : Мысль, 1988. — 523 с.
8. *Вентцель, Е. С.* Теория вероятностей. — М. : Наука, 1969. — 576 с.
9. *Вернадский, В. И.* Биосфера и ноосфера. — М. : Айрис-пресс, 2008.
10. *Вернадский, В. И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. — М. : Наука, 2001.
11. *Вернадский, В. И.* Заметки о распространенности химических элементов в земной коре : избр. соч. — М. : АН СССР, 1954. — Т. 1. — 401 с.
12. *Гиляров, А.* Меняющиеся представления об устройстве океанического конвейера // *Элементы.ру*. — 2010 [Электронный ресурс]. Электрон. дан. Режим доступа: <http://elementy.ru/news/431381>.
13. *Денисов, С. П.* Излучение «сверхсветовых» частиц // *Соросовский образовательный журнал*. — 1996. — № 2. — С. 89.

14. *Дмитриев, П. П.* Выход радионуклидов в реакциях с протонами, дейтронами, альфа-частицами и гелием-3. — М. : Энергоатомиздат, 1986.
15. *Добровольский, В. В.* География микроэлементов. Глобальное рассеяние. — М. : Мысль, 1983.
16. *Израэль, Ю. А.* Радиоактивное загрязнение земной поверхности // Вестник РАН. — 1998. — Т. 68. — С. 898–915.
17. *Ишханов, Б. С.* Нуклеосинтез во Вселенной / Б. С. Ишханов, И. М. Капитонов, И. А. Тутынь. — М. : Либроком, 2009.
18. *Ишханов, Б. С.* Частицы и атомные ядра / Б. С. Ишханов, И. М. Капитонов, Н. П. Юдин. — М. : Изд-во МГУ, 2005.
19. *Кабакчи, С. А.* Радиационная химия в ядерном топливном цикле / С. А. Кабакчи, Г. П. Булгакова. — М. : Изд. центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997.
20. *Кудряшов, Ю. Б.* Радиационная биофизика. — М. : Физматлит, 2004.
21. *Кукушкин, Ю. Н.* Кислоты и основания в координационной химии // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 1. — С. 28–32.
22. *Купцов, В. М.* Абсолютная геохронология донных осадков океанов и морей. — М. : Наука, 1986.
23. *Лакатос, И.* Фальсификация и методология научно-исследовательских программ. — М. : Медиум, 1995.
24. *Левин, В. И.* Получение радиоактивных изотопов. — М. : Атомиздат, 1972.
25. *Левковский, В. Н.* Сечения активации нуклидов средней массы ($A = 40-100$) протонами и альфа-частицами средних энергий ($E = 10-50$ МэВ). — М. : Интер-Весы, 1991.
26. *Лисицын, А. П.* Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы «живого океана» // Геология и геофизика. — 2004. — Т. 45. — С. 15–48.
27. *Мартынов, Б. В.* Экстракция органическими кислотами и их солями : справочник по экстракции / под ред. А. М. Розена. — М. : Атомиздат, 1978. — Т. 3.
28. *Мастеров, В. Ф.* Мессбауэровская спектроскопия // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 8. — С. 82–87.
29. Наследие Чернобыля: Медицинские, экологические и социально-экономические последствия и рекомендации правительствам Беларуси, Российской Федерации и Украины // Чернобыльский Форум: 2003–2005 [Электронный ресурс]. Электрон. дан. Режим доступа: http://www.who.int/ionizing_radiation/chernobyl/chernobyl_digest_report_RUS.pdf
30. *Оганесян, Ю. Ц.* Сверхтяжелые элементы Периодической системы Д. И. Менделеева / Ю. Ц. Оганесян, С. Н. Дмитриев // Успехи химии. — 2009. — Т. 78. — С. 1165–1176.
31. *Папаш, А. И.* Коммерческие циклотроны / А. И. Папаш, Ю. Г. Аленицкий // Физика элементарных частиц и атомного

- ядра. — 2008. — Т. 39. — Ч. 1 : Коммерческие циклотроны в диапазоне энергий от 10 до 30 МэВ для производства изотопов. — С. 1149–1214.
32. *Петров, Ю. В.* Естественный ядерный реактор Окло // Успехи физических наук. — 1977. — Т. 123. — С. 473–486.
33. Рекомендации Международной комиссии по Радиационной защите от 2007 года // Публикация № 103 МКРЗ [Электронный ресурс]. Электрон. дан. Режим доступа: http://www.icrp.org/docs/P103_Russian.pdf
34. Рекомендации МКРЗ // Публикация № 75. — 1997.
35. *Рыжов, В. Н.* Звездный нуклеосинтез — источник происхождения химических элементов // Соросовский образовательный журнал. — 2000. — Т. 6 — № 8. — С. 81–87.
36. СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)».
37. *Сапожников, Ю. А.* Радиоактивность окружающей среды. Теория и практика / Ю. А. Сапожников, Р. А. Алиев, С. Н. Калмыков // Вином. Лаборатория знаний. — 2006.
38. Справочник по экстракции : в 3 т. / под ред. А. М. Розена. — М. : Атомиздат. — 1978.
39. *Суходуб, Л. Ф.* Применение ускорительной масс-спектрометрии в экологических и медико-биологических исследованиях // Наука та інновації. — 2010. — Т. 6. — С. 17–36.
40. Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения // Публикация № 38 МКРЗ. — М. : Энергоатомиздат. — 1987.
41. *Титаева, Н. А.* Ядерная геохимия. — М. : Изд-во МГУ, 2000.
42. *Фабричный, П. Б.* Мессбауэровская спектроскопия и ее применение для химической диагностики неорганических материалов / П. Б. Фабричный, К. В. Похолок. — М. : Принт-Ателье, 2009.
43. Физические величины / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М. : Энергоатомиздат, 1991. — С. 1146.
44. *Фор, Г.* Основы изотопной геологии. — М. : Мир, 1989.
45. *Широков, Ю. М.* Ядерная физика / Ю. М. Широков, Н. П. Юдин — М. : Наука, 1980.
46. *Шишков, А. В.* Тритиевая планиграфия биологических систем / А. В. Шишков, Л. А. Баратова // Успехи химии. — 1994. — Т. 63. — С. 825–841.
47. *Шуколюков, Ю. А.* Звездная пыль в руках // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 7. — С. 74–80.
48. *Шуколюков, Ю. А.* Изотопные геохронометры // Соросовский образовательный журнал. 1996. — № 5. — С. 56.
49. *Al-Arifi, M. N.* Levels of ^{210}Po in blood, urine and hair of some Saudi smokers / M. N. Al-Arifi, K. M. Alkarfy, S. A. [et al.] // Radioanalyt. Nucl. Chem. — 2006. — № 269. — P. 115–118.
50. *Aliiev, R. A.* Production of ^{95g}Tc via ^{95}Ru // Radiochim. Acta. — 2009. — № 97. — P. 303–307.

51. *Allègre, C. L.* The age of the Earth / C. L. Allègre, C. M. Manhès, C. Göpel // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1995. — № 59. — 1445–1456.
52. *Ambe, S.* «Multitracer» a new tracer technique its principle, features, and application / S. Ambe, S. Y. Chen, Y. Ohkubo [et al.] // *J. Radioanalyt. Nucl. Chem. Art.* — 1995. — № 195. — P. 297–303.
53. *Amelin, Y.* Lead Isotopic Ages of Chondrules and Calcium-Aluminum-Rich Inclusions / Y. Amelin, A. N. Krot, I. D. Hutcheon [et al.] // *Science.* — 2002. — № 297. — P. 1678–1683.
54. *Anderegg, G.* Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental applications / G. Anderegg, F. Arnaud-Neu, R. Delgado [et al.] // *Pure Appl. Chem.* — 2004. — № 77. — P. 1445–1495.
55. *Asahara, Y.* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation in north Pacific sediments: a record of the Milankovitch cycle in the past 3 million years // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 1999. — № 171. — P. 453–464.
56. *Beer, J.* Neutron monitor records in broader historical context // *Space Sci. Rev.* — 2000. — № 93. — P. 107–119.
57. *Beer, J.* 2007. Evidence for solar forcing: Some selected aspects / J. Beer, K. McCracken // *Climate and Weather of the Sun-Earth System (CAWSES): Selected Papers from the 2007 Kyoto Symposium.* — 2007. — P. 201–216. [www document] http://www.terrapub.co.jp/onlineproceedings/ste/CAWSES2007/pdf/CAWSES_201.pdf
58. *Belyakov, O. V.* Non-targeted effects of radiation: applications for radiation protection and contribution to LNT discussion / O. V. Belyakov, M. Folkard, C. Mothersill [et al.] // «Towards harmonisation of radiation protection in Europe»: Proceedings of the European IRPA Congress 2002, Florence, Italy, 8–11 October. — 2002.
59. *Belyakov, O. V.* Direct evidence for a bystander effect of ionizing radiation in primary human fibroblasts / O. V. Belyakov, A. M. Malcolmson, M. Folkard [et al.] // *British Journal of Cancer.* — 2001. — № 84 (5). — P. 674–679.
60. *Bodansky, D.* Nuclear energy, principles, practices, and prospects. — Springer-Verlag, 2004.
61. Официальный сайт компании «BP Energy Outlook 2030». — Л., 2011, <http://www.bp.com/sectiongenericarticle800.do?categoryId=9037134&contentId=7068677>
62. *Broecker, W. S.* The Great Ocean Conveyor // *Oceanography.* — 1991. — № 4 (2). — P. 79–89.
63. *Buchegger, F.* Auger radiation targeted into DNA: a therapy perspective. *Eur. J. Buchegger, F. Perillo-Adamer, Y. M. Dupertuis [et al.] // J. Nucl. Med.* — 2006. — № 33. — P. 1352.
64. *Chen, H.* Cross-sections of $^{10}\text{B}(\alpha, p)^{13}\text{C}$ nuclear reaction for boron analysis / H. Chen, X. M. Wang, L. Shao [et al.] // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* — 2003. — № 211. — P. 1–6.

65. *Choppin, G.* Radiochemistry and Nuclear Chemistry. Butterworth-Heinemann / G. Choppin, J. Rydberg, J.-O. — 2001.
66. *Coale, K. H.* Oceanic stratified euphotic zone as elucidated by $^{234}\text{Th}/^{234}\text{U}$ disequilibria / K. H. Coale, K. W. Bruland // Limnology and Oceanography. — 1987. — № 32. — P. 189–200.
67. *Couturier, O.* Cancer radioimmunotherapy with alpha-emitting nuclides / O. Couturier, S. Supiot, M. Degraef-Mougin [et al.] // Eur. J. Nucl. Med. — 2005. — № 32. — P. 601–614.
68. *Currie, L. A.* Limits for qualitative detection and quantitative determination / Analyt. Chem. — 1986. — № 40. — P. 586–593.
69. *Currie, L. A.* The remarkable metrological history of radiocarbon dating (II) // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. — 2004. — № 109. — P. 185–217.
70. *Diener, M. D.* $^{212}\text{Pb}@C_{60}$ and its Water-soluble derivatives: synthesis, stability and suitability for radioimmunotherapy / M. D. Diener, J. M. Alford, S. J. Kennel [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2007. — № 129. — P. 5131–5138.
71. *Eddy, J. A.* The Maunder Minimum // Science. — 1976. — № 192. — P. 1189–1202.
72. *El-Azony, K. M.* Direct separation of ^{67}Ga citrate from zinc and copper target materials by anion exchange / K. M. El-Azony, Kh. Ferieg, Z. A. Saleh // Appl. Radiat. Isot. — 2003. — № 59. — P. 329–331.
73. Environmental consequences of the Chernobyl accident and their remediation: Twenty years of experience. Report of the Chernobyl Forum Expert Group «Environment». — Vienna : International Atomic Energy Agency, 2006. [www document] http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/Pub1239_web.pdf
74. *Fifield, L. K.* Accelerator mass spectrometry and its applications // Rep. Prog. Phys. — 1999. — № 62. — P. 1223–1274.
75. *Fifield, L. K.* Applications of accelerator mass spectrometry: advances and innovation // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 2004. — № 223–224. — P. 401–411.
76. *Finch, S. C.* Radiation-induced leukemia: Lessons from history // Best Practice & Research Clinical Haematology. — 2007. — № 20. — P. 109–118.
77. *Fischer, H.* Ice core records of atmospheric CO_2 around the last three glacial terminations / H. Fischer, M. Wahlen, J. Smith [et al.] // Science. — 1999. — № 283. — P. 1712–1714.
78. *Fowler, S. W.* Rapid removal of Chernobyl fallout from Mediterranean surface waters by biological activity / S. W. Fowler, P. Buat-Menard, Y. Yokoyama [et al.] // Nature. — 1987. — № 329 — P. 56–58.
79. *Frank, M.* A 200 kyr record of cosmogenic radionuclide production rate and geomagnetic field intensity from ^{10}Be in globally stacked deep-sea sediments / M. Frank, B. Schwarz, S. Baumann [et al.] // Earth Planet. Sci. Lett. — 1997. — № 149. — P. 121–129.

80. *Goldenberg, D. M.* Targeted therapy of cancer with radiolabeled antibodies // *J. Nucl. Med.* — 2002. — № 43. — P. 693–713.
81. *Guseva, L. I.* A generator system for production of medical alpha-radionuclides Ac-225 and Bi-213 / L. I. Guseva, N. N. Dogadkin // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* — 2010. — № 285. — P. 667–673.
82. *Habs, D.* Production of medical radioisotopes with high specific activity in photonuclear reactions with γ -beams of high intensity and large brilliance / D. Habs, U. Köster // *Appl. Phys. B.* — 2010. — № 103 — P. 501–519.
83. *Haltia-Hovi, E.* A 2000-year record of solar forcing on varved lake sediment in eastern Finland / E. Haltia-Hovi, T. Saarinen, M. Kukkonen // *Quaternary Science Reviews.* — 2007. — № 26. — P. 678–689.
84. *Han, X.* Rhythmic growth of Pacific ferromanganese nodules and their Milankovitch climatic origin / X. Han, X. Jin, S. Yang [et al.] // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 2003. — № 211. — P. 143–157.
85. *Hendry, J. H.* Human exposure to high natural background radiation: what can it teach us about radiation risks? / J. H. Hendry, S. L. Simon, A. Wojcik [et al.] // *J. Radiol. Prot.* — 2009. — № 29. — P. A29–A42.
86. *Hidaka, H.* Isotopic study of natural fission reactors at Oklo and Bangombé, Gabon // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* — 1999. — № 239. — P. 53–58.
87. *Hidaka, H.* Estimation of burnup in the Oklo natural nuclear reactor from ruthenium isotopic composition / H. Hidaka, N. Kano, A. Masuda // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.* — 1991. — № 155. — P. 107–113.
88. *Hohn, A.* Excitation functions of $^{125}\text{Te}(p, xn)$ -reactions from their respective thresholds up to 100MeV with special reference to the production of ^{124}I / A. Hohn, F. M. Nortier, B. Scholten [et al.] // *Appl. Radiat. Isot.* — 2001. — № 55. — P. 149–156.
89. *Hoppe, P.* NanoSIMS perspectives for nuclear astrophysics // *New Astronomy Rev.* — 2002. — № 46. — P. 589–595.
90. *Horwitz, E. P.* Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography / E. P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz [et al.] // *Analyt. Chim. Acta.* — 1993. — № 281. — P. 361–372.
91. *Huggle, D.* Production of cosmogenic ^{36}Cl on atmospheric argon / D. Huggle, A. Blinov, C. Stan-Sion [et al.] // *Planet. Space Sci.* — 1996. — № 44. — P. 147–151.
92. *Jouzel, J.* Water Stable Isotopes: Atmospheric Composition and Applications in Polar Ice Core Studies // *Treatise on Geochemistry.* — Elsevier Ltd., 2003. — Vol. 4. — P. 213–243.
93. *Kanivets, V. V.* The post-Chernobyl budget of ^{137}Cs and ^{90}Sr in the Black Sea / V. V. Kanivets, O. V. Voitsekhovitch, V. G. Simov [et al.] // *J. Environ. Radioact.* — 1999. — № 43. — P. 121–135.

94. *Kasamatsu, Y.* Development of an online preparation system for multitracer solutions / Y. Kasamatsu, M. Yatsukawa, W. Sato [et al.] // *Appl. Radiat. Isot.* — 2008. — № 66. — P. 271–277.
95. *Kassis, A. I.* The amazing world of Auger electrons. *Int // J. Radiat. Biol.* — 2004. — № 80. — P. 789–803.
96. *Kersting, A. B.* Migration of Plutonium in groundwater at the Nevada test site / A. B. Kersting, D. W. Efurud, D. L. Finnegan [et al.] // *Nature.* — 1999. — № 397. — P. 56–59.
97. *Khater, A.* Polonium-210 budget in cigarettes // *J. Environ. Radioact.* — 2004. — № 71. — P. 33–41.
98. *Kikuchi, S.* Temporal variation of ^7Be concentrations in atmosphere for 8 y from 2000 at Yamagata, Japan: solar influence on the ^7Be time series / S. Kikuchi, H. Sakurai, S. Gunji [et al.] // *J. Environ. Radioact.* — 2009. — № 100. — P. 515–521.
99. *Knapp, E. E.* The continuing important role of radionuclide generator systems for nuclear medicine. / E. E. Knapp, S. Mirzadeh // *Eur. J. Nucl. Med.* — 1994. — № 21. — P. 1151–1165.
100. *Knapp, F. F.* Production of therapeutic radioisotopes in the ORNL High Flux Isotope Reactor (HFIR) for applications in nuclear medicine, oncology and interventional cardiology / F. F. Knapp, S. Mirzadeh, A. L. Beets [et al.] // *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* — 2005. — № 263. — P. 503–509.
101. *Knie, K.* ^{60}Fe Anomaly in a Deep-Sea Manganese crust and implications for a nearby Supernova source / K. Knie, G. Korschinek, T. Faestermann [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — № 93. — P. 171103–1–4.
102. *Kozempel, J.* A novel method for n. c. a. ^{64}Cu production by the $^{64}\text{Zn}(d, 2p)^{64}\text{Cu}$ reaction and dual ion-exchange column chromatography / J. Kozempel, K. Abbas, F. Simonelli [et al.] // *Radiochim. Acta.* — 2007. — № 95. — P. 75–80.
103. *Krohn, K. A.* In-target chemistry during the production of ^{15}O and ^{11}C using ^3He reactions / K. A. Krohn, J. M. Link, W. G. Weitkamp // *Radiochim. Acta.* — 2000. — № 88. — P. 193–199.
104. *Kuroda, P. K.* On the nuclear physical stability of the Uranium minerals // *J. Chem. Phys.* — 1956. — № 25. — P. 781.
105. *Kutschera, W.* Progress in isotope analysis at ultra-trace level by AMS International // *J. Mass Spectrometry.* — 2005. — № 242. — P. 145–160.
106. *Lindegren, S.* Dry-distillation of astatine-211 from irradiated bismuth targets: a time-saving procedure with high recovery yields / S. Lindegren, T. Bäck, H. J. Jensen // *Appl. Radiat. Isot.* — 2001. — № 55. — P. 157–160.
107. *Liu, S.* The role of coordination chemistry in the development of target specific radiopharmaceuticals // *Chem. Soc. Rev.* — 2004. — № 33. — P. 445–461.
108. *Liu, S.* $^{99\text{m}}\text{Tc}$ Labeling of Highly Potent Small Peptides / S. Liu, D. S. Edwards, J. A. Barrett // *Bioconjugate Chem.* — 1997. — № 8. — P. 621–636.

109. *Magill, J.* Radioactivity Radionuclides Radiation / J. Magill, J. Galy. — Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 2005.
110. *Masqué, P.* The role of sea ice in the fate of contaminants in the Arctic Ocean: plutonium atom ratios in the Fram strait / P. Masqué, J. K. Cochran, D. Hebbeln [et al.] // Environ. Sci. Technol. — 2003. — № 37. — P. 4848–4854.
111. *McDevitt, M. R.* Design and synthesis of ^{225}Ac radioimmunopharmaceuticals / M. R. McDevitt, D. Ma, J. Simon [et al.] // Appl. Radiat. Isot. — 2002. — № 57. — P. 841–847.
112. *Meese, D. A.* Evidence for radionuclide transport by sea ice / D. A. Meese, E. Reimnitz, W. B. Tucker [et al.] // Sci. Tot. Environ. — 1997. — № 202. — P. 267–278.
113. *Miao, Y.* Melanoma Therapy via Peptide-Targeted A-Radiation / Y. Miao, M. Hylarides, D. R. Fisher [et al.] // Clin. Cancer Res. — 2005. — № 11. — P. 5616–5621.
114. *Moncoffre, N.* Analysis of boron by charged particle bombardment // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. — 1992. — № 66. — P. 126–138.
115. *Monetti, M. A.* Worldwide Deposition of ^{90}Sr through 1990. U. S. Department of Energy Report EML-579. — 1996. [www document] <http://www.eml.doe.gov/publications/reports/>
116. *Muscheler, R.* Changes in the carbon cycle during the last deglaciation as indicated by the comparison of ^{10}Be and ^{14}C records / R. Muscheler, J. Beer, G. Wagner [et al.] // Earth Planet. Sci. Lett. — 2004. — № 219. — P. 325–340.
117. *Nikula, T. K.* A rapid, single vessel method for preparation of clinical grade ligand conjugated monoclonal antibodies / T. K. Nikula, M. J. Curcio, M. W. Brechbiel [et al.] // Nucl. Med. Biol. — 1995. — № 22. — P. 387–390.
118. *Ohtsuki, T.* Insertion of Xe and Kr atoms into C_{60} and C_{70} fullerenes and the formation of dimers / T. Ohtsuki, K. Ohno, K. Shiga [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1998. — № 81/ — P. 967–970.
119. *Ohtsuki, T.* Enhanced electron-capture decay rate of ^7Be encapsulated in C_{60} cages / T. Ohtsuki, H. Yuki, M. Muto [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2004. — № 93. — P. 112501.
120. *Patterson, C.* Age of meteorites and the earth // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1956. — № 10. — P. 230–237.
121. *Perkovich G.* India's Nuclear Bomb : Univ. of California Press, Berkeley, CA. — 1999. — P. 28, 30.
122. *Perry, D. L.* Neutron-induced prompt gamma activation analysis (PGAA) of metals and non-metals in ocean floor geothermal vent-generated samples / D. L. Perry, R. B. Firestone, G. L. Molnar [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. — 2002. — № 17. — P. 32–37.
123. *Petit, J. R.* Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica / J. R. Petit [et al.] // Nature. — 1999. — № 399. — P. 429.
124. *Polikarpov, G. G.* ^{90}Sr in surface waters of the Dnieper River, the Black Sea and Aegean Sea in 1987 and 1988 / G. G. Polikarpov,

- L. G. Kulebakina, V. I. Timoshchuk [et al.] // J. Environ. Radioact. — 1991. — № 13. — P. 25–38.
125. *Qaim, S. M.* Cyclotron Production of Medical Radionuclides / S. M. Qaim, S. Nagy, R. G. Lovas [et al.] // Handbook of Nuclear Chemistry. — Springer, 2011. — P. 1904–1933.
126. *Qaim, S. M.* Physics, Chemistry, Technology and Quality Assurance in Radionuclide Production for medical Applications : Application of Radiotracers in Chemical, Environmental and Biological Sciences / ed. S. Lahiri, D. Nayak, A. Mukhopadhyay. — Kolkata, 2006. — Vol. 1.
127. *Rahola, T.* Experiences from two different fallout situations — Body burdens of ^{137}Cs in Finnish people / T. Rahola, M. Muikku // 11 International Congress of the International Radiation Protection Association, May, 23–28, Madrid. — 2004. [www document] <http://www.irpa11.com>
128. *Reines, F.* The Neutrino: from poltergeist to particle, Nobel lecture. — 1995. — http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1995/reines-lecture.pdf
129. *Reines, F.* The neutrino / F. Reines, C. L. Cowan // Nature. — 1956. — № 178. — P. 446–449.
130. Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly. — 2000.
131. *Romanchuk, A. Yu.* Plutonium sorption onto hematite colloids at femto- and nanomolar concentrations / A. Yu. Romanchuk, S. N. Kalmykov, R. A. Aliev // Radiochim. Acta. — 2011. — № 99. — P. 137–144.
132. *Rose, H. J.* A new kind of natural radioactivity / H. J. Rose, G. A. Jones // Nature. — 1984. — № 307. — P. 245–247.
133. *Roth, E.* The discovery and study of the nuclear reactor in Oklo // J. Radioanal. Nucl. Chem. — 1977. — № 37. — P. 65–78.
134. *Sanchez, A. L.* Plutonium oxidation states in the southwestern Black Sea: evidence regarding the origin of the cold intermediate layer / A. L. Sanchez, J. Gastaud, V. Noshkin [et al.] // Deep Sea Res. — 1991. — № 38. — P. 845–853.
135. *Sanchez-Cabeza, J.-A.* Regional calibration of erosion radiotracers (^{210}Pb and ^{137}Cs): Atmospheric fluxes to soils (Northern Spain) / J.-A. Sanchez-Cabeza, M. Garcia-Talavera, E. Costa [et al.] // Environ. Sci. Technol. — 2007. — № 41. — P. 1324–1330.
136. *Sansone, U.* ^{137}Cs and ^{90}Sr in water and suspended particulate matter of the Dnieper River-Reservoirs System (Ukraine) / U. Sansone, M. Belli, O. V. Voitsekhovitch [et al.] // Sci. Tot. Environ. — 1996. — № 186. — P. 257–271.
137. *Sardini, P.* Mapping and quantifying the clay aggregate microporosity in medium- to coarse-grained sandstones using the ^{14}C -PMMA method / P. Sardini, A. El Albani, D. Pret [et al.] // J. Sedimentary Res. — 2009. — № 79 — P. 584–592.
138. *Schönhofer, F.* ^{14}C in Austrian wine and vinegar // Radiocarbon. — 1992. — № 34. — P. 768–771.

139. Sediment distribution coefficient and concentration factors for biota in the marine environment // Technical Report Series № 422. — IAEA, 2004. [www document] http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TRS422_web.pdf
140. *Sholten, B.* Excitation functions of $^{124}\text{Te}(p, xn)^{124,123}\text{I}$ reactions from 6 to 31 MeV with special reference to the production of ^{124}I at a small cyclotron / B. Sholten, Z. Kovács, F. Tárkányi [et al.] // Appl. Radiat. Isot. — 1995. — № 46. — P. 255–259.
141. *Signore, A.* Peptide radiopharmaceuticals for diagnosis and therapy. Eur. / A. Signore, A. Annovazzi, M. Chianelli [et al.] // J. Nucl. Med. — 2001. — № 28. — P. 1555–1565.
142. *So, L. V.* Alternative chromatographic processes for no-carrier added ^{177}Lu radioisotope separation / L. V. So, N. Morcos, M. Zaw [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. — 2008. — № 277. — Pt. I: Multi-column chromatographic process for clinically applicable. — P. 663–673.
143. *Svensmark, H.*, Cosmoclimatology: a new theory emerges. Astronomy & Geophysics. — 2007. — № 48 (1). — P. 1.18–1.24.
144. *Tatsumoto, M.* The differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 to lead-206 / M. Tatsumoto, R. J. Knight, C. J. Allegre // Science. — 1973. — № 80. — P. 1279–1283.
145. *Tomar, B. S.* Studies on production of high specific activity ^{99}Mo and ^{90}Y by Szilard Chalmers reaction / B. S. Tomar, O. M. Steinebach, B. E. Terpstra [et al.] // Radiochim. Acta. — 2010. — № 98. — P. 499–506.
146. *Usoskin, I. G.* Cosmic rays and climate of the Earth: Possible connection / I. G. Usoskin, G. A. Kovaltsov // C. R. Geoscience. — 2008. — № 340. — P. 441–450.
147. *Vakulovsky, S. M.* Radioactive contamination of the Yenisei River / S. M. Vakulovsky, I. I. Kryshev, A. I. Nikitin [et al.] // J. Environ. Radioact. — 1995. — № 29. — P. 225–236.
148. *Watanabe, S.* Production of no-carrier-added ^{64}Cu and applications to molecular imaging by PET and PET/IS as a biomedical tracer / S. Watanabe, Y. Iida, N. Suzui [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. — 2009. — № 280. — P. 199–205.
149. *Weiner, R. E.* Radiolabeled peptides in the diagnosis and therapy of oncological diseases / R. E. Weiner, M. L. Thakur // Appl. Radiat. Isot. — 2002. — № 57. — P. 749–763.
150. *Westerlund, E. A.* Cesium-137 body burdens in Norwegian Lapps. 1965–1983 / E. A. Westerlund, T. Berthelsen, L. Berteig // Health Physics. — 1987. — № 52. — P. 171–177.
151. *Wilson, S. J.* $^{10}\text{B}(\alpha, n_0)^{13}\text{N}$ and $^{10}\text{B}(\alpha, p_1)^{13}\text{C}$ for $2 < E\alpha < 8$ MeV // Phys. Rev. C. — 1975. — № 11. — P. 1071–1082.
152. *Zalutsky, M. R.* Radiohalogenation of a monoclonal antibody using an N-succinimidyl 3-(tri-n-butylstannyl)benzoate intermediate / M. R. Zalutsky, A. S. Narula // Cancer Res. — 1988. — № 48. — P. 1446–1450.

**ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ
ЛИТЕРАТУРА**

КО ВСЕМ РАЗДЕЛАМ КУРСА

1. *Келлер, К.* Радиохимия. — М. : Атомиздат. — 1978.

К ГЛАВЕ 1

1. *Ишханов, Б. С.* Нуклеосинтез во вселенной / Б. С. Ишханов, И. М. Капитонов, И. А. Тутынь. — М. : Изд-во МГУ, 1998 [Электронный ресурс]. Электрон. дан. Режим доступа: <http://nuclphys.sinp.msu.ru/nuclsynt/>
2. Нобелевские лекции по физике и по химии [Электронный ресурс]. Электрон. дан. Режим доступа: http://nobelprize.org/nobel_prizes/

К ГЛАВЕ 2

1. Handbook of Radioactivity Analysis / ed. M. F. L'Annunziata. — Academic Press, 2003.
2. *Zvara I.* Determination of very low levels of radioactivity / I. Zvara, P. Povinec, I. Sykora // Pure & Appl. Chem. — 1994. — № 66. — P. 2537–2586.
3. *Gehrke, R. J.* Acquisition of quality γ -ray spectra with HPGe spectrometers / R. J. Gehrke, J. R. Davidson // Appl. Radiat. Isot. — 2005. — № 62. — P. 479–499.

К ГЛАВЕ 3

1. The radiation effect research foundation [Электронный ресурс] = Последствия атомных бомбардировок Хиросимы и Нагасаки. Электрон. дан. Режим доступа: http://www.rerf.jp/index_e.html.

К ГЛАВЕ 5

1. *Золотов, Ю. А.* Экстракция в неорганическом анализе. — М. : Изд-во МГУ, 1988.

К ГЛАВЕ 6

1. Targeted Radionuclide Tumor Therapy. Biological Aspects / ed. T. Stigbrand, J. Carlsson, G. P. Adams. — Springer Science: Business Media B, 2008.
2. Clinical Nuclear Medicine / ed. H.-J. Biersack, L. M. Freeman, L. S. Zuckier [et al.]. — Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 2007.

К ГЛАВЕ 7

1. *Лукьянов, В. Б.* Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода / В. Б. Лукьянов, С. С. Бердоносков, И. О. Богатырев [и др.] — М. : Высш. шк., 1985.

ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. Nuclear Data [Электронный ресурс] = База ядерных данных Лундского университета: периоды полураспада, атомные массы, энергии ядерных излучений. Электрон. дан. Режим доступа: <http://nucldata.nuclear.lu.se/database/nudat/>
2. National Nuclear Data Center [Электронный ресурс] = Национальный центр ядерных данных США: схемы энергетических уровней ядер, энергии излучений. Электрон. дан. Режим доступа: <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>.
3. Centre For Photonuclear Experiments Data [Электронный ресурс] : Nuclear Reaction Database (EXFOR) = Поиск данных по ядерным реакциям: отображаются ссылки на имеющиеся статьи, вводятся основные условия и результаты проведенных экспериментов. Электрон. дан. Режим доступа: <http://cdfc.sinp.msu.ru/exfor/index.php>.
4. Experimental Nuclear Reaction Data (EXFOR) [Электронный ресурс]. Электрон. дан. Режим доступа: <http://www.nds.iaea.org/exfor/exfor.htm>
5. Charged-particle cross section database for medical radioisotope production [Электронный ресурс]. Электрон. дан. Режим доступа: <http://www-nds.ipen.br/medical/>
6. IAEA Nuclear Data Services [Электронный ресурс] = Интерактивная карта нуклидов на сайте МАГАТЭ. Электрон. дан. Режим доступа: <http://www.nds.iaea.org/relnsd/vchart/index.html>.



ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
От авторов	6
Список сокращений	8
<i>Глава первая</i>	
Радиоактивность	10
1.1. Задачи современной радиохимии	10
1.2. Развитие представлений о радиоактивности	12
1.2.1. Открытие радиоактивности	12
1.2.2. Изотопы	15
1.2.3. Теория строения атома	16
1.2.4. Открытие нейтрона	20
1.2.5. Деление урана	20
1.3. Радиоактивный распад	23
1.3.1. Радиоактивность. Энергия связи ядра. Энергия распада	23
1.3.2. Законы сохранения и радиоактивный распад	24
1.3.3. Нейтрино	28
1.3.4. Отдача при β -распаде	33
1.3.5. Гамма-распад и энергетическое состояние ядра	33
1.3.6. Внутренняя конверсия	34
1.3.7. Отдача при γ -распаде	36
1.3.8. Метастабильные состояния	37
1.3.9. Схемы радиоактивного распада	37
1.3.10. Вторичные процессы в атоме	38
1.3.11. Редкие виды распада	39
1.4. Закон радиоактивного распада	40
1.4.1. Единицы радиоактивности	40
1.4.2. Статистический характер радиоактивного распада	42
1.4.3. Радиоактивное равновесие	43

1.5. Устойчивость атомных ядер	
и распространенность химических элементов	49
1.5.1. Нуклидная карта	49
1.5.2. Стабильные ядра	50
1.5.3. Четность N и Z	50
1.5.4. Отношение N/Z	51
1.5.5. Влияние массового числа на устойчивость.	
Деление и синтез	52
1.5.6. Распространенность химических элементов	52
1.5.7. Нуклеосинтез	56
1.5.8. Оболочечная модель ядра и магические числа	57
1.5.9. Сверхтяжелые элементы	58

Глава вторая

Взаимодействие излучения с веществом.

Детектирование излучений	61
2.1. Заряженные частицы	62
2.1.1. Линейная передача энергии	62
2.1.2. Взаимодействие α -частиц с веществом	63
2.1.3. Кривая Брэгга	63
2.1.4. Взаимодействие электронов	
и позитронов с веществом	64
2.1.5. Тормозное излучение	65
2.1.6. Черенковское излучение	66
2.2. Взаимодействие гамма-излучения с веществом	68
2.2.1. Важнейшие механизмы взаимодействия	68
2.2.2. Ослабление γ -излучения	
разными материалами	70
2.3. Химические и физические последствия облучения	72
2.3.1. Радиолиз воды	73
2.3.2. Воздействие излучения на твердые тела	74
2.4. Детектирование ионизирующих излучений	75
2.4.1. Типы детекторов излучений	75
2.4.2. Принципы регистрации спектра	75
2.4.3. Понятие эффективности	77
2.4.4. Ионизационные детекторы	79
2.4.5. Сцинтилляционные детекторы	81
2.4.6. Трековые детекторы и радиография	83
2.5. Гамма-спектрометрия	84
2.5.1. Аппаратурный спектр γ -излучения	84
2.5.2. Зависимость эффективности	
регистрации γ -квантов от энергии	89
2.5.3. Технические характеристики детектора	90
2.5.4. Применение сцинтилляционных γ -детекторов	91
2.5.5. Энергетический диапазон работы детектора	
и виды детекторов	92
2.5.6. Применение γ -спектрометрии	92
2.6. Определение α - и β -излучателей	94

Глава третья

Радиационная безопасность	100
3.1. Понятие дозы	101
3.2. Воздействие излучения на живые организмы	104
3.2.1. Природа воздействия излучения на организм	104
3.2.2. Взаимосвязь эффект–доза	106
3.2.3. Принципы, лежащие в основе радиационной защиты	108
3.3. Вклад различных факторов в дозу облучения	109
3.3.1. Радон в помещениях	110
3.3.2. Внутреннее облучение	111
3.3.3. ^{210}Po и курение табака	111
3.3.4. Регионы с аномальной природной радиоактивностью	111
3.3.5. Космические лучи и высотные полеты	112
3.3.6. Медицинское рентгеновское обследование	112

Глава четвертая

Радиоактивность окружающей среды	116
4.1. Классификация радионуклидов по их происхождению	117
4.1.1. Естественные ряды	117
4.1.2. Космическое излучение и космогенные радионуклиды	119
4.1.3. Искусственные радионуклиды	124
4.2. Радионуклиды как инструмент наук о Земле	124
4.2.1. Методы изотопной геохронологии	125
4.2.2. Метод изохрон	127
4.2.3. Возраст Земли, уран и свинец	129
4.2.4. Исчезнувшие элементы в метеоритах	134
4.2.5. Нарушение равновесия в рядах $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$	135
4.2.6. Датирование современных донных осадков по ^{210}Pb	136
4.3. Космогенные радионуклиды и анализ естественных архивов	138
4.3.1. Ледники как естественный архив	139
4.3.2. Датирование естественных архивов	143
4.3.3. Ускорительная масс-спектрометрия	144
4.3.4. Радиоуглеродное датирование	148
4.4. Поступление техногенных радионуклидов в природу . . .	154
4.4.1. Ядерные взрывы	154
4.4.2. Деятельность предприятий ЯТЦ	158
4.4.3. Аварии на АЭС: Чернобыль и Фукусима	159
4.5. Пути миграции радионуклидов в природе	160
4.5.1. Атмосферные пути миграции: Чернобыль	160
4.5.2. Пищевые цепочки	162
4.5.3. Перенос почва — растение. Горячие частицы	164
4.5.4. Лесные экосистемы	165

4.5.5. Водные пути миграции	165
4.5.6. Радионуклиды в морской среде	170
4.5.7. Миграция в полярных регионах. Роль ледового покрова	173

Глава пятая

Ядерные реакции и производство радионуклидов	177
5.1. Ядерные реакции	179
5.1.1. Типы ядерных реакций	180
5.1.2. Сечение реакции	181
5.1.3. Энергетика ядерной реакции	182
5.1.4. Механизм ядерной реакции. Составное ядро	183
5.1.5. Резонансные и нерезонансные процессы	184
5.1.6. Испарительная модель	187
5.1.7. Реакции под действием заряженных частиц. Кулоновский барьер	189
5.1.8. Функции возбуждения для реакций с заряженными частицами	190
5.1.9. Реакции под действием нейтронов	192
5.1.10. Фотоядерные реакции	193
5.2. Производство циклотронных радионуклидов	194
5.2.1. расчет наработки радионуклида	194
5.2.2. Способы повышения радионуклидной чистоты	198
5.3. Получение реакторных радионуклидов	201
5.3.1. Удельная радиоактивность реакторных нуклидов	201
5.3.2. Закономерности накопления радионуклидов в реакторе	204
5.4. Радионуклидные генераторы	206
5.5. Радиохимический аспект производства радионуклидов	208
5.5.1. Жидкостная экстракция	208
5.5.2. Экстракционная хроматография	215
5.5.3. Ионообменная хроматография	217
5.5.4. Осаждение	217
5.6. Химия горячих атомов	218
5.6.1. Реакции Спилларда–Чалмерса	218
5.6.2. Получение сверхтяжелых элементов	222

Глава шестая

Ядерная медицина	226
6.1. Ядерно-физический аспект: выбор радионуклида	228
6.1.1. Радионуклиды для диагностики	229
6.1.2. Терапевтические радионуклиды	231
6.1.3. Радионуклиды с высокой ЛПЭ	233
6.2. Биологический аспект: средства доставки радионуклида	234
6.3. Химические аспекты: синтез радиофармпрепаратов	237

6.3.1. Роль координационной химии	237
6.3.2. Введение радионуклидов-металлов в биомолекулы	241
6.3.3. Введение галогенов	243
6.4. Другие виды радиотерапии	245
<i>Глава седьмая</i>	
Использование радиоактивных индикаторов	249
7.1. Основы метода радиоактивных индикаторов	249
7.2. Изотопный обмен	250
7.3. Особенности поведения веществ в ультраразбавленном виде	251
7.4. Мультиграссеры	252
7.5. Применение метода радиоактивных индикаторов	253
<i>Глава восьмая</i>	
Основы ядерной энергетики	259
8.1. Ядерный топливный цикл	262
8.2. Добыча и переработка урановых руд, производство ядерных топлив	264
8.2.1. Изотопный эффект. Обогащение урана	266
8.3. Устройство атомных реакторов	268
8.4. Переработка отработанного ядерного топлива и обращение с радиоактивными отходами	274
8.4.1. Некоторые схемы переработки ОЯТ	277
8.4.2. Геологическое захоронение отработанного ядерного топлива и радиоактивных отходов	279
Список литературы	285

*Рамиз Автандилович АЛИЕВ
Степан Николаевич КАЛМЫКОВ*

РАДИОАКТИВНОСТЬ

Учебное пособие

Зав. редакцией
химической литературы *М. А. Мишненкова*
Редактор *Е. А. Монахова*
Технический редактор *М. С. Давыдова*
Корректоры *В. О. Логунова, Т. А. Кошелева*
Подготовка иллюстраций *Е. В. Ляпусова*
Верстка *М. И. Хетерели*
Выпускающие *О. И. Смирнова, Е. П. Королькова*

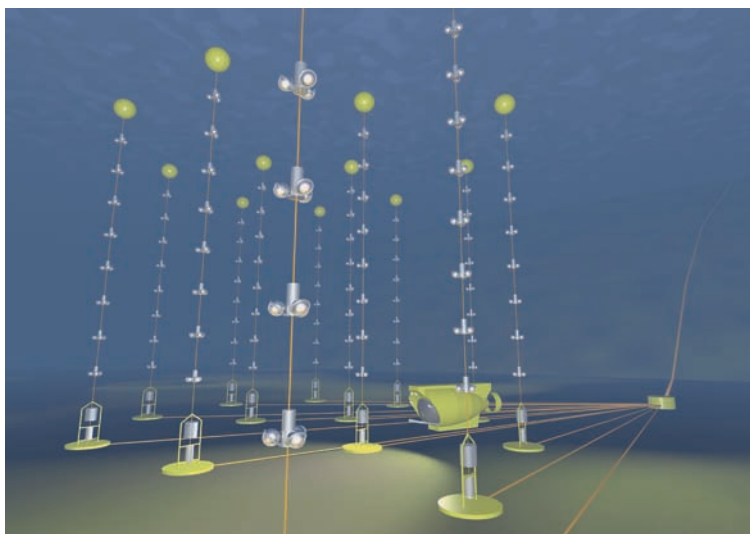
ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

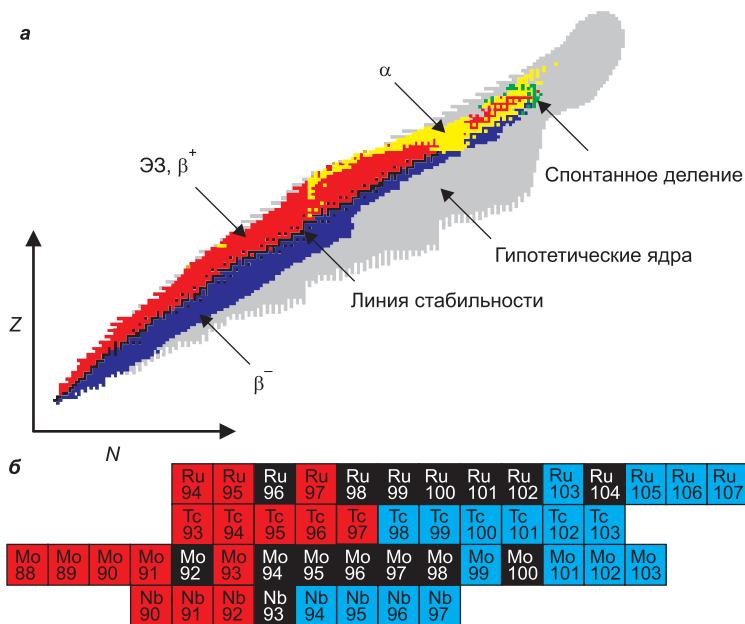
Подписано в печать 12.12.12.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 15,96. Тираж 1000 экз.

Заказ № .

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленных диапозитивов
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера».
163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, д. 32.
Тел./факс (8182) 64-14-54; www.ippps.ru



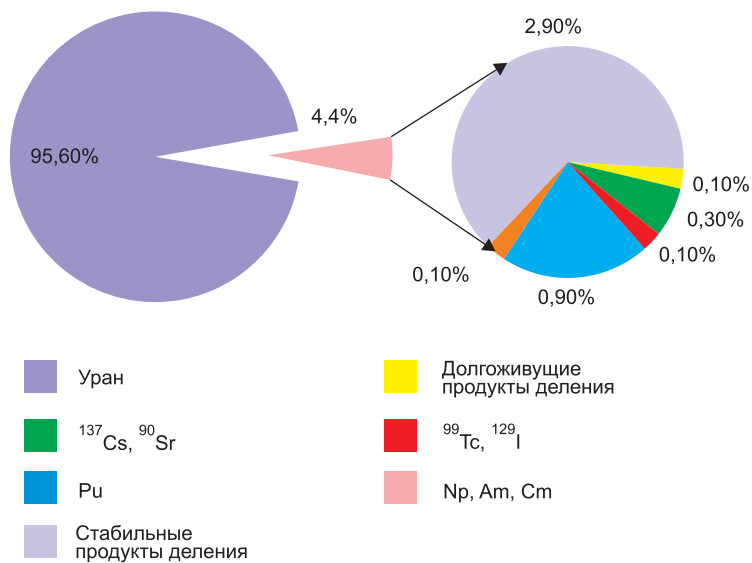
Ил. 1
Установка для регистрации солнечных нейтрино ANTARES¹⁰



Ил. 2
Карта нуклидов. Общий вид (а) и фрагмент (б)



Ил. 3
Железомарганцевые конкреции, отобранные в заливе Степового, Карское море, архипелаг Новая Земля (фото автора)



Ил. 4
Состав ОЯТ