Тема 11. Актиноиды
Ч. 2. Трансурановые элементы

Общие свойства трансурановых элементов

- Трансурановые элементы отличаются от Th и U тем, что они практически полностью – техногенные, получены при работе атомных реакторов и при атомных взрывах. Всё их геохимическое поведение ограничено областью гипергенных геологических процессов.
- Из всех трансурановых радионуклидов только изотоп ^{239}Pu производится в атомных реакторах целенаправленно (оружие), все остальные – результат побочных процессов.
- Трансурановые элементы в природе (даже техногенные) присутствуют в очень малых количествах и находятся в рассеянном состоянии, не образуя собственных минеральных фаз.
- Геохимическое поведение трансурановых элементов сходно из-за близких химических свойств. В низших валентных состояниях (+3, +4) они проявляют свойства гидролизатов и малоподвижны, в высших (+5, +6) – хорошие мигранты. Это определяет роль восстановительных барьеров (органического вещества) в их судьбе.
- **Экологическое значение трансурановых элементов определяется их огромной радиоактивностью.**

Свойства трансурановых элементов

Элемент	**Np**	**Pu**	**Am**
Атомный номер	93	94	95
Валентности	+3,+4,+5	+3,+4,+5,+6	+3,+4,+5,+6
Тип и период полураспада (лет)	^{237}Np α 2.14 млн. ^{239}Np β 2.35 сут.	^{238}Pu β 87.7 **^{239}Pu α 24.4 тыс.** ^{240}Pu α 6537 ^{241}Pu β 15.16	**^{241}Am α 433** ^{242}Am α 152 ^{243}Am α 7380

Нептуний

- Нептуний образуется в техногенных и природных условиях за счет облучения урана нейтронами и последующего β-распада:

$$^{238}U + n° \rightarrow {}^{239}U \rightarrow {}^{239}Np + \beta \rightarrow {}^{239}Pu + \beta$$

- В природе такой процесс теоретически возможен за счет нейтронов, получающихся при спонтанном делении ^{235}U, но скорость этого процесса исчезающе мала. Изотопы нептуния обнаружены в урановых рудах в следовых количествах.
- В атомных реакторах ^{239}Np при β-распаде (τ½=2,33 дня) быстро превращается в ^{239}Pu – целевой продукт для оружейных реакторов. Утечки нептуния из реакторов при авариях – главный путь появления этого изотопа в биосфере (но из-за короткого периода полураспада «реакторных» изотопов Np неопасен).

Нептуний

- Самый долгоживущий изотоп, ^{237}Np (τ½=2,2 млн. лет), как предполагают, был образован (в каких-то количествах) при взрыве Сверхновой, но затем полностью распался еще до формирования Земли, сформировав цепь распада (4n+1) с конечным изотопом ^{209}Bi . Естественного источника изотоп ^{237}Np сейчас не имеет.
- Изотоп ^{237}Np получают искусственно в атомном реакторе путем облучения уранового топлива, обогащенного изотопом ^{238}U нейтронами:

$$^{235}U + n° \rightarrow {}^{236}U + n° \rightarrow {}^{237}U \rightarrow {}^{237}Np + \beta$$

Этот изотоп далее используется для производства ^{237}Pu, применяемого в малогабаритных радиоизотопных термоэлектрических генераторах (РИТЭГах).

- Изотопы нептуния (^{235}Np, ^{236}Np, ^{237}Np) встречающегося в настоящее время в окружающей среде, образовалась в результате ядерных взрывов в атмосфере, произведенных в период 1945 – 1963 гг. (до заключения Договора о частичном запрещении ядерных испытаний). За этот период в атмосферу поступило (оценочно) около 2500 кг нептуния.

Нептуний

- В условиях поверхности Земли нептуний способен проявлять валентности +3, +4 и +5. В состояниях +3 и +4 нептуний – гидролизат и сильно сорбируется на минеральных частицах. Np(V) – хороший мигрант в природных водах, в том числе – в виде кислородного комплекса $(NpO_2)^+$ - нептунила.
- На восстановительном барьере Np может накапливаться.
- Из-за короткого периода полураспада техногенно созданных изотопов реальной опасности они не представляют.

Плутоний

- Плутоний – экологически очень опасный актиноид. Изотоп ^{239}Pu обладает одной из самых больших удельных радиотоксичностей из присутствующих в биосфере техногенных нуклидов, в 50 тысяч раз большей, чем уран, и с большим периодом полураспада (24,4 тыс. лет).
- Плутоний в атомном производстве представлен ^{238}Pu, $^{\mathbf{239}}\mathbf{Pu}$, ^{240}Pu и ^{241}Pu.
- Главный изотоп ^{239}Pu образуется в техногенных (и природных условиях) за счет облучения урана нейтронами и последующего β-распада продуктов:

$$^{238}U + n^{\circ} \rightarrow {}^{239}U \rightarrow {}^{239}Np + \beta \rightarrow {}^{239}Pu + \beta$$ (производство «оружейного» плутония)

- В природе синтез ^{239}Pu теоретически возможен за счет нейтронов, получающихся при спонтанном делении ^{235}U, но скорость этого процесса исчезающе мала. Плутоний обнаружен в урановых рудах в следовых количествах.
- ^{239}Pu - α-излучатель с большим периодом полураспада (τ½=24,4 тыс. лет), что позволяет ему длительное время мигрировать в биосфер

Плутоний

- Изотопы ^{240}Pu и ^{241}Pu получаются в атомном реакторе из ^{239}Pu при нейтронном захвате, как побочные (ненужные) продукты.
- ^{238}Pu, являющийся α-излучателем с очень большим тепловым выходом распада, используется в автономных длительно действующих источниках энергии (РИТЭГах). Этот изотоп получают в атомных реакторах из ^{237}Np облучением нейтронами:

$$^{237}Np + n^{\circ} \rightarrow {}^{238}Np \rightarrow {}^{238}Pu + \beta$$

  РИТЭГи на основе ^{238}Pu были использованы в аппаратах, доставленных на Луну космическими кораблями серии «Аполлон», в зондах «Вояджер», «Галилео», «Кассини» и др., марсоходах «Curiosity» и «Perseverance». РИТЭГи применялись в навигационных маяках, автоматических метеостанциях, а также – подводном шпионском оборудовании.
- Получение ^{238}Pu – технически очень сложный процесс, и стоимость 1 кг этого изотопа ориентировочно составляла 1 млн. US $ (2010 г.). Общее количество синтезированного ^{238}Pu невелико сравнительно с ^{239}Pu.

Плутоний

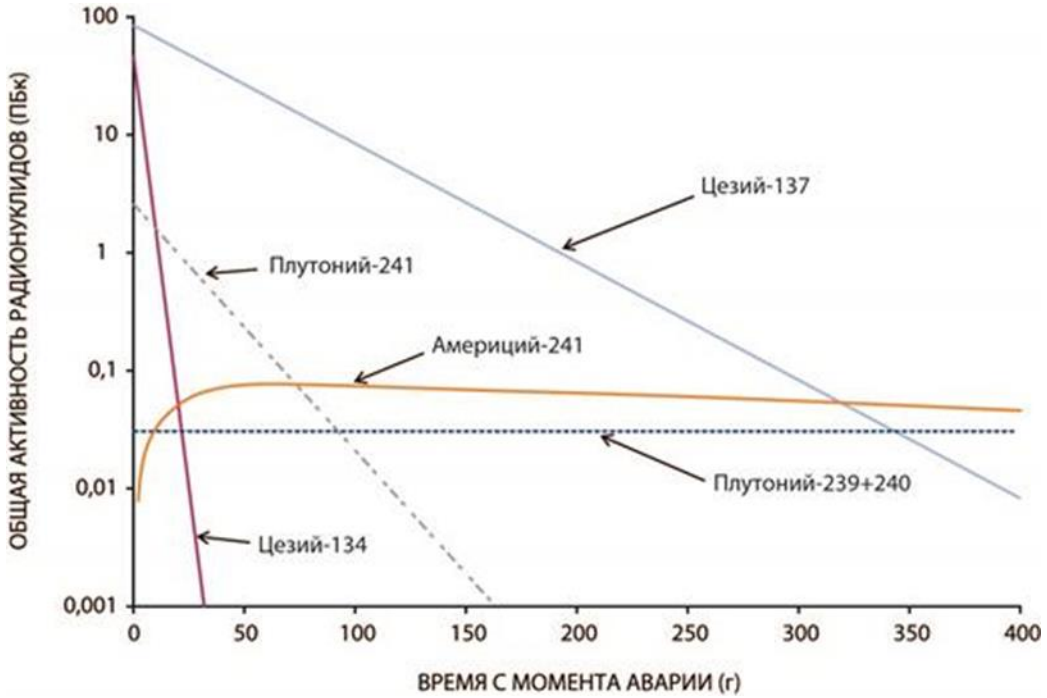
- В условиях поверхности Земли плутоний проявляет валентности +3, +4, +5 и +6. В состояниях +3 и +4 (плохо различимых аналитически) плутоний – гидролизат и сильно сорбируется на минеральных и органических частицах. В состояниях +5 и +6 плутоний образует кислородные комплексы вида $(PuO_2)^{2+}$ - плутонила, в которых мигрирует в поверхностных водах.
- В результате плутоний способен накапливаться в биосфере на восстановительном барьере. Случаи такого накопления - в богатых органическим веществом осадков эстуариев рек Англии и Бельгии были установлены при исследовании рассеяния из низкоактивных стоков английских и французских радиохимических заводов.
- Установлено накопление плутония в морском планктоне (до 2000 раз).
- Плутоний может поступать в организм человека разными путями – с пищей, водой и пылью. В организме человека он фиксируется в костях и печени, и имеет большой период полувыведения (~50 лет).
- Один из самых опасных путей поражения человека, установленный после Чернобыльской аварии – попадание в легкие аэрозольных «горячих частиц» - осколков уранового топлива из горячей зоны реактора, приобретшего при взрыве состояние стекла.

Плутоний

- Главная цель производства ^{239}Pu – делящийся материал для атомного оружия. За время после его изобретения в мире было произведено более 1000 т плутония. Из этого количества только часть пошла на изготовление оружия. Значительная доля сейчас содержится в отработанном урановом топливе, отходах радиохимических заводов и т.п.
- Некоторая доля плутония была рассеяна в окружающей среде при испытаниях ядерного оружия в середине XX века и при авариях на АЭС и радиохимических заводах.
- Производство оружейного плутония должно лимитироваться Договором о нераспространении атомного оружия и другими международными соглашениями, однако есть основания полагать, что этот договор нарушался/нарушается рядом стран (Израилем, ЮАР, Северной Кореей, Индией, Пакистаном и Ираном).
- Актуальная задача – уничтожения запасов наработанного плутония. Один из путей ее решения – MOX-процесс (*mixed-oxide fuel*) - использование плутония в смеси с ураном как топлива для АЭС.

Америций

- Америций не имеет сейчас природного источника. Это второй по опасности тяжелый радиоактивный элемент (после плутония).
- Америций имеет долгоживущие изотопы - α-излучатели: ^{241}Am, ^{242}Am, ^{243}Am.
- ^{241}Am образуется при работе атомных реакторов, а ^{242}Am и ^{243}Am – при испытаниях ядерного оружия.



- Изотоп ^{241}Am в продуктах работы ядерных реакторов получается при β-распаде предшественника ^{241}Pu (τ½=13,2 года), которого довольно много в отработанном урановом топливе (от 0,5 до 25% в зависимости от режима реактора).
- В результате этого в зоне Чернобыльской аварии содержания ^{241}Am возрастали, и после 1995 г. этот изотоп надолго стал главным α-излучателем в зоне. [^{137}Cs, ^{134}Cs, ^{241}Pu - β-излучатели].

Америций

- В условиях поверхности Земли америций дает валентности +3, +4, +5 и +6. В состояниях +3 и +4 америций – плохой мигрант, в состояниях +5 и +6 хорошо переносится в природных водах. Соответственно, может накапливаться на восстановительном барьере. Америций – лучший мигрант среди трансурановых элементов. При фильтрации в водоносных горизонтах он имеет самые маленькие коэффициенты задержки относительно других радионуклидов.
- Америций легко поглощается организмом человека (главным образом – через легкие в составе атмосферных аэрозолей), и довольно быстро удаляется из него. Однако небольшая доля поглощенного Am может прочно фиксироваться в костях и печени.
- По америцию установлены нормативы радиационной безопасности.
- **Использование америция.** Микроколичества Am используются в ионизационных датчиках детекторов дыма. Отслужившие датчики нельзя выкидывать с обычным мусором, для них есть специальный регламент утилизации.