

Тема 11. Актиноиды

Ч. 1. Th и U

	I A													VIII A						
	1													18						
1	1,00794																			4,00260
	1 H		II A											III A	IV A	V A	VI A	VII A	2 He	
	ВОДОРОД		2											13	14	15	16	17	ГЕЛИЙ	
2	6,941	9,01218												10,811	12,0107	14,0067	15,9994	18,9984	20,1797	
	3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
	ЛИТИЙ	БЕРИЛЛИЙ												БОР	УГЛЕРОД	АЗОТ	КИСЛОРОД	ФТОР	НЕОН	
3	22,9898	24,3050												26,9815	28,0855	30,9738	32,065	35,453	39,948	
	11 Na	12 Mg		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B		I B	II B					18 Ar			
	НАТРИЙ	МАГНИЙ		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	АЛЮМИНИЙ	КРЕМНИЙ	ФОСФОР	СЕРА	ХЛОР	АРГОН	
4	39,0983	40,078		44,9559	47,867	50,9415	51,9961	54,9380	55,845	58,9332	58,6934	63,546	65,38	69,723	72,63	74,9216	78,96	79,904	83,798	
	19 K	20 Ca		21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
	КАЛИЙ	КАЛЬЦИЙ		СКАНДИЙ	ТИТАН	ВАНАДИЙ	ХРОМ	МАРГАНЕЦ	ЖЕЛЕЗО	КОБАЛЬТ	НИКЕЛЬ	МЕДЬ	ЦИНК	ГАЛЛИЙ	ГЕРМАНИЙ	МЫШЬЯК	СЕЛЕН	БРОМ	КРИПТОН	
5	85,4678	87,62		88,9058	91,224	92,9064	95,96	[98]	101,07	102,905	106,42	107,868	112,411	114,818	118,710	121,760	127,60	126,904	131,293	
	37 Rb	38 Sr		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
	РУБИДИЙ	СТРОНЦИЙ		ИТТРИЙ	ЦИРКОНИЙ	НИОБИЙ	МОЛИБДЕН	ТЕХНЕЦИЙ	РУТЕНИЙ	РОДИЙ	ПАЛЛАДИЙ	СЕРЕБРО	КАДМИЙ	ИНДИЙ	ОЛОВО	СУРЬМА	ТЕЛЛУР	ИОД	КСЕНОН	
6	132,905	137,327	*	174,967	178,49	180,948	183,84	186,207	190,23	192,217	195,084	196,967	200,59	204,383	207,2	208,980	[209]	[210]	[222]	
	55 Cs	56 Ba		71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
	ЦЕЗИЙ	БАРИЙ		ЛЮТЕЦИЙ	ГАФНИЙ	ТАНТАЛ	ВОЛЬФРАМ	РЕНИЙ	ОСМИЙ	ИРИДИЙ	ПЛАТИНА	ЗОЛОТО	РТУТЬ	ТАЛЛИЙ	СВИНЕЦ	ВИСМУТ	ПОЛОНИЙ	АСТАТ	РАДОН	
7	[223]	[226]	**	[262]	[267]	[270]	[271]	[274]	[277]	[278]	[281]	[281]	[285]	[286]	[289]	[289]	[293]	[294]	[294]	
	87 Fr	88 Ra		103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo	
	ФРАНЦИЙ	РАДИЙ		ЛОУРЕНСИЙ	РЕЗЕРФОРДИЙ	ДУБНИЙ	СИБОРГИЙ	БОРИЙ	ХАССИЙ	МЕЙТНЕРИЙ	ДАРМШТАДИЙ	РЕНТГЕНИЙ	КОПЕРНИЦИЙ	ФЛЕРОВИЙ	ЛИВЕРМОРИЙ					

* ЛАНТАНОИДЫ

138,905	140,116	140,908	144,242	[145]	150,36	151,964	157,25	158,925	162,500	164,930	167,259	168,934	173,054
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
ЛАНТАН	ЦЕРИЙ	ПРАЗЕОДИМ	НЕОДИМ	ПРОМЕТИЙ	САМАРИЙ	ЕВРОПИЙ	ГАДОЛИНИЙ	ТЕРБИЙ	ДИСПРОЗИЙ	ГОЛЬМИЙ	ЭРБИЙ	ТУЛИЙ	ИТТЕРБИЙ

** АКТИНОИДЫ

[227]	232,038	231,036	238,029	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No
АКТИНИЙ	ТОРИЙ	ПРОТАКТИНИЙ	УРАН	НЕПУНИЙ	ПЛУТОНИЙ	АМЕРИЦИЙ	КЮРИЙ	БЕРКЛИЙ	КАЛИФОРНИЙ	ЭЙНШТЕЙНИЙ	ФЕРМИЙ	МЕНДЕЛЕВИЙ	НОБЕЛИЙ

Общие свойства актиноидов

- Актинοиды – элементы 3-ей группы 7-го периода Периодической таблицы Менделеева с номерами от 89 до 102.
- Все элементы - актиноиды радиоактивные, и только Th и U имеют долгоживущие изотопы, позволившие им сохраниться в Солнечной системе. Рассматриваемые далее 5 элементов – Th, U, Np, Pu и Am выбраны потому, что в результате природных и техногенных процессов они присутствуют в биосфере и из-за своей радиоактивности имеют экологическое значение.

Общие свойства актиноидов

- У элементов – актиноидов происходит заполнение 5f-электронной оболочки. Это отражается в их химических свойствах.
- Все актиноиды по поведению в геологических процессах – ярко выраженные литофилы.
- У всех рассматриваемых актиноидов есть «ключевая» валентность +4, в которой они все имеют сходное геохимическое поведение – они гидролизаты с малой миграционной подвижностью. При близких кристаллохимических свойствах это приводит общности поведения и в твердых веществах.
- Все актиноиды, кроме тория, имеют несколько валентных состояний – кроме +4, еще +3, +5 и +6. В высших валентных состояниях они образуют кислородные катионы $(\text{UO}_2)^{2+}$, $(\text{NpO}_2)^{2+}$, $(\text{PuO}_2)^{2+}$, $(\text{AmO}_2)^{2+}$, в которых оказываются хорошими мигрантами в кислородной среде. Переход из окислительной обстановки в восстановительную приводит к осаждению этих радиоактивных элементов.

Свойства Th и U

Элемент	Th	U
Атомный номер	90	92
Валентности	+4	+4, +6
Радиус иона, Å	1,05	1,00 0,73
Координационное число	VIII	VIII VI
Распространенность, г/т		
- Земная кора	12	3
- ультра-осн. г. п.	0,07	0,025
- основные г. п.	2,7	1
- средние г. п.	4,8	1,25
- кислые г. п.	17	3,4
- осадочные г. п.	11,8	2,7
Вода океана, мг/кг	10^{-5}	$3,2 \cdot 10^{-3}$
ПДК, питьевая вода, мг/кг	–	–
Число минералов	22	242
Добыча, т в год	?	47 700

Торий

- Торий – литофильный микроэлемент, находящийся в природе в основном в рассеянном состоянии.
- Это радиоактивный элемент, благодаря более высокой распространенности, чем U, торий дает сейчас самый большой вклад в радиоактивное тепло Земли (до протерозоя главный вклад давал ^{40}K).
- В природе торий представлен долгоживущим изотопом ^{232}Th ($\tau_{1/2}=14,01$ млрд. лет) и короткоживущими ^{230}Th ($\tau_{1/2}=75\,380$ лет), ^{228}Th ($\tau_{1/2}=1,91$ года) и др.
- ^{232}Th используется вместе с изотопами U для датирования геологических объектов с возрастaми > 10 млн. лет (уран-торий-свинцовый метод). Изотоп ^{230}Th (ионий) используется для датирования молодых геологических объектов (неравновесный метод).
- Распространенность тория в хондритах и примитивной мантии Земли очень низка (0,029 и 0,085 ppm, соответственно). При дифференциации мантии торий – некогерентный элемент, и сильнейшим образом перераспределяется в Земную кору (12 ppm), обогащая ее на 2 порядка.

Торий

- Торий в природе имеет единственную валентность +4. Это элемент – гидролизат, который очень плохо мигрирует в водных растворах.
- Кристаллохимический радиус иона Th^{4+} 1,05 Å, близкий к радиусам лантаноидов приводит к гетеровалентному изоморфизму в минералах, в первую очередь – в монаците $(\text{TR}, \text{Th})\text{PO}_4$. Сходство заряда и литофильных свойств позволяет проявляться ограниченному изоморфизму Th с высокозарядными литофилами – Ti, Zr, Nb.
- Торий имеет скромную собственную минералогию - на 2015 г. найдено около 20 собственных минералов, все редкие или очень редкие. Относительно более встречающиеся – *торит* ThO_2 , и *торианит* ThSiO_4 .
- Главный носитель тория в природе – монацит, в котором торий замещает редкоземельные элементы. Примесь Th регулярно отмечается в ксенотиме, пирохлоре, колумбите, цирконе, ортите, сфене и баснезите. В породообразующих минералах торий в небольших количествах установлен в амфиболах и биотите.

Торий

- В магматическом процессе торий – некогерентный элемент, при магматической дифференциации он накапливается в расплавах. Th изоморфно рассеивается в акцессорных минералах – монаците и др. Повышенные содержания Th фиксируются в породах щелочного ряда – в нефелиновых сиенитах (в лопарите) и в карбонатитах (в пирохлоре, магнетите, апатите и др.).
- В гидротермальном процессе перенос тория возможен в высокотемпературных условиях. Промышленных концентраций при этом не достигается. При понижении температуры торий становится инертным.
- При выветривании минералы – носители тория очень устойчивы. В поверхностных водах торий в растворенной форме не мигрирует. В осадочном процессе минералы-концентраторы тория (монацит и др.) дают прибрежно-морские россыпи (Индия, Австралия, Украина).
- Торий слабо связан с живым веществом, биохимические функции его неизвестны.

Торий

- Торий может быть извлечен попутно из монацитовых концентратов – сырьё для редкоземельных элементов. Основные производители монацитового концентрата – Индия и Австралия.
- Использование тория ограничено его радиоактивностью. Торийевые соединения используются как легирующие компоненты в сплавах (например, для вольфрамовых спиралей в лампах), катализаторы и высокотемпературная керамика (в МГД-генераторах). Сводные данные о добыче тория в настоящее время отсутствуют.
- В перспективе возможное направление использования – энергетические ториевые атомные реакторы («ториевый топливный цикл»). Возможность создания такого реактора была доказана экспериментально. Разработки экономически выгодных ториевых реакторов ведутся сейчас в Индии и других странах, однако перспективы из создания пока неопределенные. Преимущества таких реакторов – запасы тория больше, чем урана; меньше радиоактивных отходов.

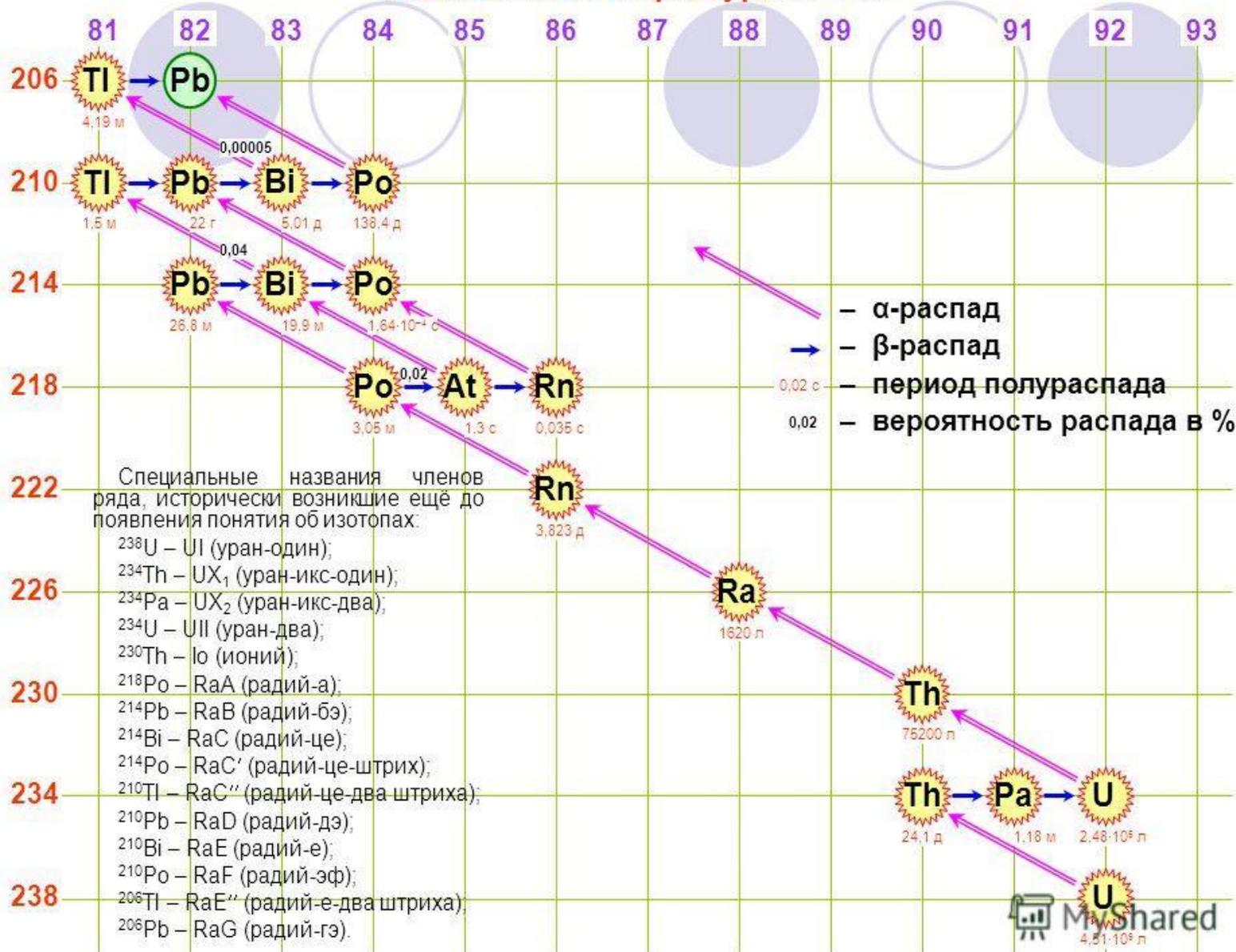
Торий

- Экологическая роль тория определяется его радиоактивностью. Повышенные концентрации Th в песке, обогащенном тяжелыми минералами и в некоторых разновидностях гранитов вынуждают вводить ограничения по их использованию в строительстве.

Уран

- Уран – вероятно, самый изученный в геолого-геохимическом отношении элемент.
- Уран – литофильный микроэлемент, находящийся в природе в основном в рассеянном состоянии. При дифференциации мантии уран – некогерентный элемент. Его распространенность в Земной коре (3 ppm) гораздо выше, чем в примитивной мантии (0,023 ppm).
- В природе уран представлен двумя долгоживущими радиоактивными изотопами: ^{238}U ($\tau_{1/2}=4,468$ млрд. лет) и ^{235}U ($\tau_{1/2}=0,704$ млрд. лет). Сейчас на Земле отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}=137,7$ (всюду, кроме габонских месторождений района Окло). Это отношение возрастало в геологическом времени из-за более быстрого распада ^{235}U , и в начале архея это отношение было равно 5.
- ^{238}U и ^{235}U – материнские изотопы цепей распада $(4n+2)$ и $(4n+3)$ с конечными изотопами ^{206}Pb и ^{207}Pb , соответственно.
- Кроме долгоживущих, у урана есть короткоживущие изотопы с временами распада, достаточными для рассеяния в биосфере. ^{234}U ($\tau_{1/2}=245,5$ тыс. лет) – звено в цепи распада ^{238}U , присутствует в очень низкой доле (55 ppm) в урановых рудах. ^{233}U ($\tau_{1/2}=159,2$ тыс. лет) и ^{236}U ($\tau_{1/2}=23,42$ млн. лет) отсутствуют в природе и образуются искусственно. ^{233}U может быть получен из ^{232}Th облучением нейтронами («ториевый топливный цикл»). ^{236}U образуется в реакторах из ^{235}U , как нежелательный побочный продукт при нейтронном захвате.
- Изотопы ^{238}U и ^{235}U используются (совместно с ^{232}Th) для датирования геологических объектов с возрастaми > 10 млн. лет уран-торий-свинцовый методом, который считается сейчас самым эффективным в изотопной геохронологии.

Радиоактивный ряд урана ^{238}U



Цепь распада ^{238}U (тип $4n+2$)

Включает 8 α -распадов и 6 β -распадов, конечный продукт ^{206}Pb .

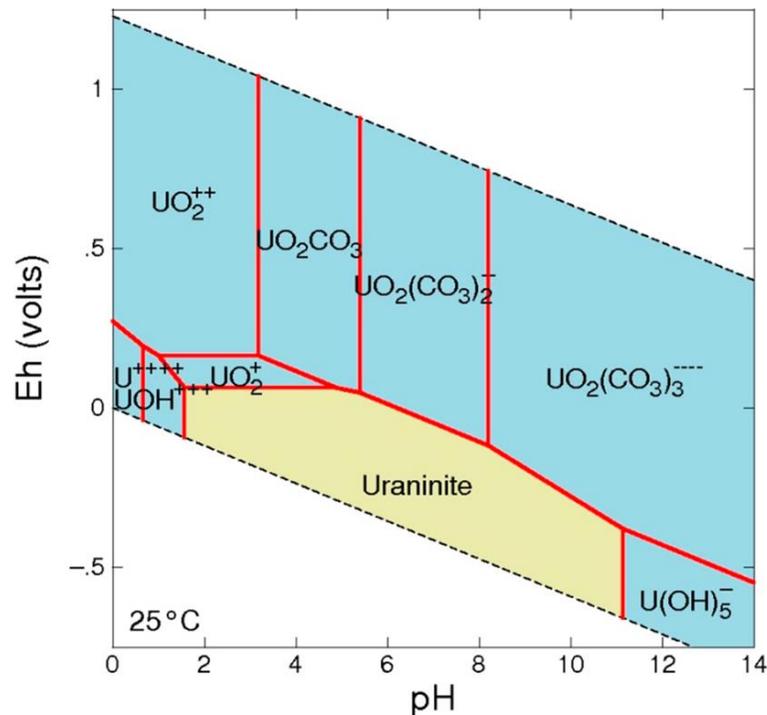
Материнский изотоп ^{238}U — самый долгоживущий, имеет период полураспада 4,468 млрд. лет.

При «вековом равновесии» в цепи распада число распадов всех звеньев цепи в единицу времени одинаково. В этом случае основное биологическое воздействие дает распад нуклидов из конца ряда.

В ряду распада ^{238}U присутствуют элементы — хорошие мигранты Ra и Rn, способные отрываться от первоисточника и накапливаться на геохимических барьерах. В таких случаях они представляют существенную экологическую опасность.

Уран

- Уран в природе имеет два валентных состояния - +4 и +6, сильно различающихся по миграционным свойствам в геологических процессах. В состоянии +4 уран геохимически похож на торий, но в состоянии +6 от него резко отличается.
- U^{4+} – гидролизат, очень плохо мигрирующий в растворе. U^{6+} образует в водных растворах кислородный катион уранил - $(UO_2)^{2+}$, обладающий большой миграционной подвижностью.



- В поверхностных водах уранил дает комплексные соединения с углекислотой, являющиеся основными формами его переноса. Осаждение урана происходит на восстановительном барьере, обычно – в контакте с осадками и породами, богатыми органическим веществом. На рисунке приведена диаграмма pH-Eh для системы U-O-H- CO_3^{2-} при 25°C.
- При высоких температурах U(IV) также приобретает некоторую подвижность за счет образования комплексов U^{4+} с OH^- , F^- и CO_3^{2-} .

Уран

- Кристаллохимический радиус иона U^{4+} 1,00 Å, близкий к радиусам лантаноидов дает гетеровалентный изоморфизм U в монаците $(TR, Th, U)PO_4$. Сходство заряда и литофильные свойства позволяют урану также входить в минералы высокозарядных литофилов - Ti, Zr, Nb. Очень крупный катион уранил $(U^{VI}O_2)^{2+}$ не имеет геохимического аналога, что приводит к образованию собственных минералов.
- У урана обильная и многообразная собственная минералогия – более 200 минералов, большая часть которых относится к солям кислородных кислот U^{VI} – карбонатам, фосфатам, арсенатам, ванадатам.
- Наиболее распространенный минерал – *уранинит* U_3O_8 ; уранинит не имеет строгой стехиометрии, соотношение U(IV):U(VI) в нем переменное (от $UO_{2,17}$ до $UO_{2,92}$). Промышленное значение имеют также коффинит $U(SiO_4)(OH)_4$, браннерит UTi_2O_8 , а также вторичные минералы уранила: фосфаты (*отенит* $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) и ванадаты (*карнотит* $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$).
- Минеральными носителями рассеянного урана в породах являются пироклор, циркон, монацит, лопарит, апатит и др.

Уран

- В магматическом процессе уран – некогерентный элемент, при магматической дифференциации он накапливается в расплавах. U частично рассеивается в акцессорных минералах – цирконе, монаците и др., но накопление в кислых расплавах приводит даже к формированию позднемагматических и пегматитовых месторождений (Намибия). Повышенные содержания U фиксируются в породах щелочного ряда – в нефелиновых сиенитах и карбонатитах.
- В гидротермальном процессе уран в обоих валентных состояниях достаточно хорошо переносится, и дает многочисленные и разнообразные месторождения в средне- и низкотемпературных условиях (см. далее). Основными комплексообразователями выступают ионы OH^- и CO_3^{2-} , а механизмы отложения – метасоматический (для средних температур) и смешение (для низких температур).
- Из-за сильной зависимости миграции U при невысоких температурах от окислительно-восстановительных условий для него характерны месторождения с наложенной и эпигенетической минерализацией.
- Рядом авторов предполагался механизм осаждения при дегазации растворов, но эта идея до сих пор остается дискуссионной.

Уран

- При выветривании минералы урана(IV) легко окисляются. В зонах окисления урановых месторождений образуется множество ярко окрашенных минералов – фосфатов, ванадатов, арсенатов урана(VI), объединяемых названием «урановые слюдки». Уран мигрирует в составе грунтовых вод, и на границе с бескислородными условиями осаждается, как правило, в виде тонкодисперсного уранинита («урановые черни»).
- При благоприятных гидрогеологических условиях уран образует эпигенетические месторождения в зонах пластового окисления (ролловый тип). Уран осаждается на подвижном восстановительном барьере при инфильтрации воды в водоносные горизонты, содержащие органические вещества.
- Уран слабо связан с живым веществом, биохимические функции его неизвестны. Накопление в живом веществе фиксируется только у некоторых низших форм жизни.
- Накопление U в костном веществе (детрите), углях, сланцах, нефти, битуме и торфе – вторичный эффект, связанный с осаждением урана в восстановительной среде и сорбцией его на фосфатах.
- Металлический уран и его техногенные летучие соединения очень токсичны.
- Главное экологическое значение имеет радиотоксичность урана и продуктов его деления.

Уран

- Промышленные типы месторождений урана очень разнообразны:

позднемагматические:

- аляскитовые граниты и пегматиты (Рёссинг, Намибия);

гидротермальные:

- гидротермально-метасоматические альбититовые (Желтореченское, Украина);

- жильные 5-элементной формации (Ni-Co-Bi-Ag-U) (Германия, Чехия, Канада);

- IOGC (железо-оксидно-золото-медные) (Олимпик Дам, Австралия – крупнейшее в мире);

- уран-молибденовые жильные и штокверковые (Казахстан; Стрельцовское, РФ);

- месторождения типа несогласия (Макартур, Канада; Рейнджер, Австралия);

- ураноносные конгломераты (Витватерсранд, ЮАР);

осадочные:

- месторождения костного детрита (Мангышлак, Казахстан);

эпигенетические:

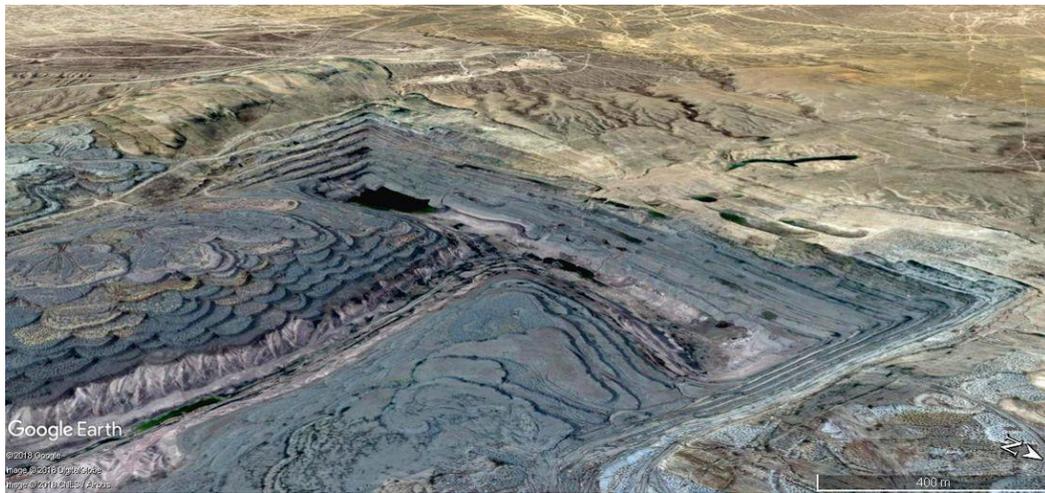
- зоны пластового окисления (ролловый тип) (Вайоминг, США; Учкудук, Узбекистан;

Хиангдинское, РФ).

- Экономически выгодной оказалась разработка месторождений бедных урановых руд (>0.03%), если они имеют большие запасы.

Уран

- Многообразие промышленных типов месторождений урана определяет и разнообразные способы их эксплуатации – шахты, карьеры, что связано с большими площадями землеотвода и значительным изменением ландшафта. Наиболее щадящим в этом плане является метод подземного выщелачивания, применяющийся на месторождениях бедных урановых руд.



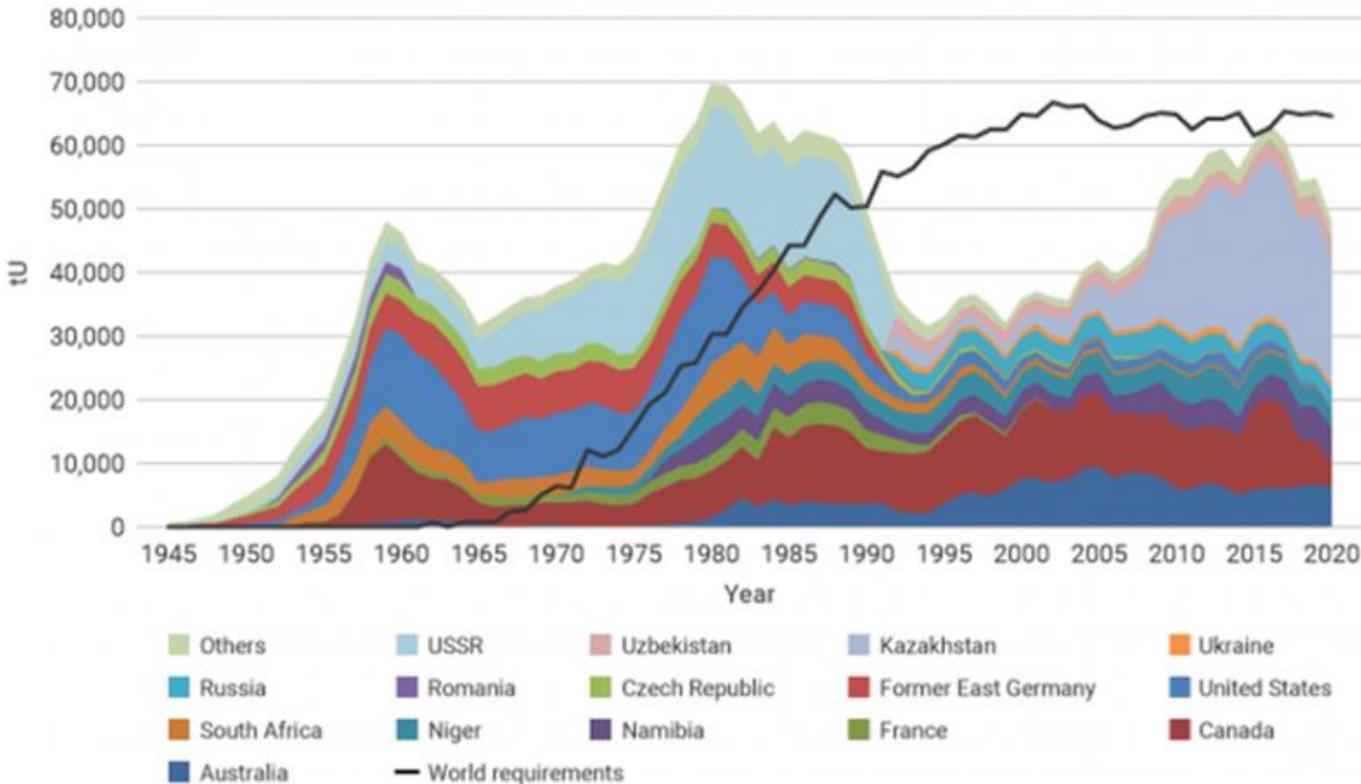
Карьер на урановом месторождении Актау
(Мангышлак, Казахстан)



Хиангдинское урановое месторождение (Бурятия)
Участок подземного выщелачивания

Уран

Наибольшими разведанными запасами урановых руд располагают Австралия, Казахстан, Канада и Россия.



Добыча. Объем мировой добычи урана достиг максимума в период 1980-1986 г. (более 60 тыс. т/год), и резко снизился после Чернобыльской аварии (~35 тыс. т/год).

Затем добыча снова выросла в 2007 - 2015 гг. с 41 тыс. т до 62 тыс. т, достигнув уровня мировой потребности в нем. После этого добыча снизилась до 48 тыс. т в 2020 г.

Сейчас основная доля производства урана приходится на Казахстан (42%), Канаду (13%), Австралию (12%) и Намибию (10%). Около 15% мировой потребности покрывается вторичными источниками (переработкой ТВЭЛов на радиохимических заводах, утилизацией оружейного урана).

Уран

- **Основные направления использования урана:**
 - производство энергии – тепловыделяющие элементы в атомных реакторах; доля атомной энергии в общем балансе сейчас составляет около 10%;
 - переработка (трансмутация) в плутоний для производства атомного оружия;
 - «обедненный» уран (отход от получения урана, обогащенного изотопом ^{235}U , требующегося для АЭС) используется в конструкции водородных бомб, для сердечников бронебойных снарядов и радиационной защиты (от нейтронов).

Уран

- Экологические проблемы связаны не столько с самим ураном, сколько с продуктами его распада (в естественных и техногенных условиях) и деления (взрывы атомных зарядов, атомная энергетика, радиохимические заводы, захоронение радиоактивных отходов).
- В естественный радиационный фон Земли ряды распада ^{238}U и ^{235}U вносят небольшую долю – около 20%. При этом основное энерговыделение (соответственно – радиационное повреждение биоты) связано с распадом промежуточных радионуклидов – изотопов Ra, Rn, Po. Радиационный фон зависит от содержаний урана, он высок на породах, обогащенный радиоактивными элементами – карбонатитах, урановых рудах и отходах их переработки и др.
- **Техногенные источники радиации могут представлять большую опасность для человека.**

4. 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 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 предопределяет 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:
- $$^{238}\text{U} + n^{\circ} \rightarrow ^{239}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{Np} + \beta$$
- 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 захвате нейтрона и β -распаде превращается в ^{239}Pu – целевой продукт для оружейных реакторов. Утечки нептуния из реакторов при авариях – главный путь появления этого элемента в биосфере (но из-за короткого периода полураспада «реакторных» изотопов Np неопасен).
- Один из самых долгоживущих, ^{237}Np – ($\tau^{1/2}=2,2$ млн. лет), как предполагают, образовался (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.

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 $(\text{NpO}_2)^+$ - нептунила.
- На восстановительном барьере Np может накапливаться.
- Из-за короткого периода полураспада техногенно созданных изотопов реальной опасности не представляет.

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 большим периодом полураспада (24,4 тыс. лет).
- Плутоний в атомной промышленности представлен ^{238}Pu , ^{239}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:



- Изотопы ^{240}Pu и ^{241}Pu получаются в реакторе из ^{239}Pu при нейтронном захвате, как побочные (ненужные) продукты. ^{238}Pu – также побочный продукт нейтронного захвата U.
- 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.

Плутоний

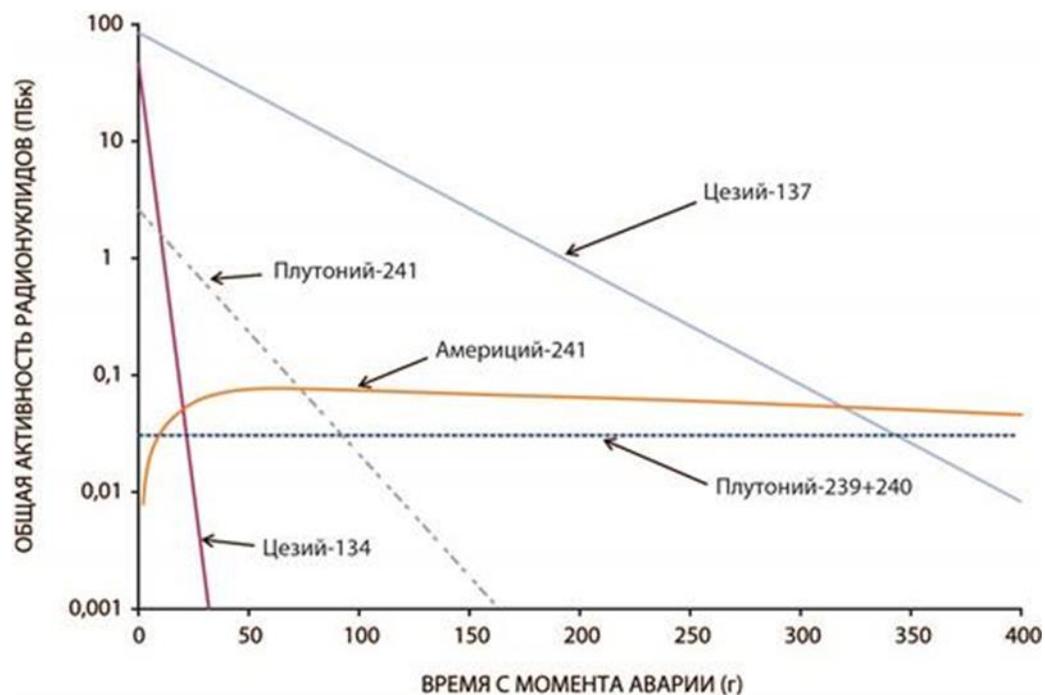
- ^{239}Pu - α -излучатель с большим периодом полураспада ($\tau_{1/2}=24,4$ тыс. лет), что позволяет ему длительное время мигрировать в биосфере.
- В условиях поверхности Земли плутоний проявляет валентности +3, +4, +5 и +6. В состояниях +3 и +4 (плохо различимых аналитически) плутоний – гидролизат и сильно сорбируется на минеральных и органических частицах. В состояниях +5 и +6 плутоний образует кислородные комплексы вида $(\text{PuO}_2)^{2+}$ - плутонила, в которых мигрирует в поверхностных водах.
- В результате плутоний способен накапливаться в биосфере на восстановительном барьере. Случаи такого накопления - в богатых органическим веществом осадках эстуариев 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, 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 – МОХ-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 ($\tau_{1/2}=13,2$ 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.

