

Свойства радиоактивных элементов

Торий

Торий (Th) радиоактивный химический элемент, открыт в 1828 году И.Я. Берцелиусом. Назван в честь скандинавского бога грома Тора.

Атомный номер 90, атомная масса 232,039.

Атом тория представлен радиоактивными природными изотопами: ^{232}Th (~ 100 %, ($T_{1/2}$ - $1,4 \cdot 10^{10}$ лет); ^{228}Th (радиоторий X и UX1', $T_{1/2}$ - 1,9 лет); ^{230}Th (ионий Ю, $T_{1/2}$ - $8 \cdot 10^4$ лет), ^{234}Th (уран X1 - UX, $T_{1/2}$ - 24,1 дня); ^{227}Th (радиоактивный X - UX; $T_{1/2}$ - 18,7 дня); ^{231}Th (уран Y - UY, $T_{1/2}$ - 25,5 ч). Известно несколько искусственных короткоживущих (секунды, минуты) изотопов Th. ^{232}Th является вторым по распространенности природным радиоактивным изотопом в земной коре ($1,2 \cdot 10^{-3}$ %), уступает только ^{87}Rb ($4,16 \cdot 10^{-3}$ %, $T_{1/2}$ - $4,9 \cdot 10^{10}$ лет).

Торий ($5f6d27s2$) радиоактивный *fd*-металл из группы Ac, в периодической системе расположен в 7-м периоде в III группе вместе с Ti, Zr, Hf и лантаноидами. При совместном рассмотрении с лантаноидами является гомологом Ce, по диагонали соседствует с La, Gd, Lu, по горизонтали - с Ac, Ra, и Pa, U. Ко всем этим металлам он более или менее близок по химическим свойствам. По термическим свойствам ближе всего к Y и Lu, по энергии образования изолированных атомов - к Zr, Hf, U. Сочетание высокой температуры плавления - Th (металл) 1800°C и ThO_2 3222°C , близкой к таковой Ti, и большой химической активности (близкой к активности Mg) отличает Th от U и большинства других металлов.

Торий

- По химическим свойствам он близок к РЗЭ, особенно к Се. Оба проявляют наиболее устойчивую в природе валентность (Th^{4+} , Ce^{4+}), но по сравнению с Се торий образует более устойчивые комплексные соединения.
- Th окисляется на воздухе при температуре 20°C , реагирует с H_2O с образованием защитной пленки ThO_2 ; при низких температурах взаимодействует с F (ThF_4), при нагревании (до $\sim 45^\circ\text{C}$) - с Cl, Br, I, S, при 600°C - с H_2 (ThH_2), при 800°C образует нитриды, фосфиды, карбиды, силициды, а также интерметаллы и сплавы, пока не установленные в природе. Многие соли Th (галогениды, кроме F), сульфаты растворимы в H_2O и разбавленных кислотах. При 20°C хорошо растворим $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ - 190,7 г/100 г, практически не растворим ThF_4 - 0,2 г/100 г, а ThCl_4 реагирует с H_2O ; не растворимы фосфаты, хроматы, молибдаты, оксикарбонат, оксалат, сульфит. Характерно образование многочисленных комплексных соединений Th^{4+} , в том числе растворимых (карбонатные и другие комплексы).

Торий

В химии известны различные состояния окисления Th; наиболее устойчив Th^{4+} : $([\text{Rn}])\text{ThO}_2$, $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})]^{4+}(\text{aq})$, ThF_4 , ThCl_4) и т.д., ThF_7^{3-} , соли Th^{4+} , комплексы. Гораздо менее устойчивы Th^{3+} (ThI_3), и Th^{2+} (ThO , ThH_2).

Стандартный потенциал восстановления E° (В): $\text{Th}^{4+} \rightarrow \text{Th}^\circ = -1,83$ (кислый раствор); $\text{ThO}_2 \rightarrow \text{Th}^\circ = -2,56$ (щелочной раствор) и окисления $\text{Th}(\text{тв.}) \rightarrow \text{Th}(\text{ОН})_4(\text{тв.}) = -2,48$.

Гидроксид (**произведение растворимости $10^{-39} - 10^{-42}$**) $\text{Th}(\text{ОН})_4$ начинает осаждаться из растворов при $\text{pH} \geq 3,5$; в присутствии карбонатов щелочных металлов и солей органических кислот образует растворимые комплексы (Титаева, 1991). При $\text{pH} \geq 3,5$ микроконцентрации тория образуют в растворе коллоидный $\text{Th}(\text{ОН})_4$. Процесс гидролиза Th^{4+} носит сложный характер, предполагает наличие, кроме $\text{Th}(\text{ОН})_4$, и других форм $\text{Th}(\text{ОН})_3^+$, $\text{Th}_2(\text{ОН})_2^{6-}$ и др.

В порошке торий пироморфен, температура воспламенения 270°C , нижний предел взрываемости 75 г/м^3 .

Уран

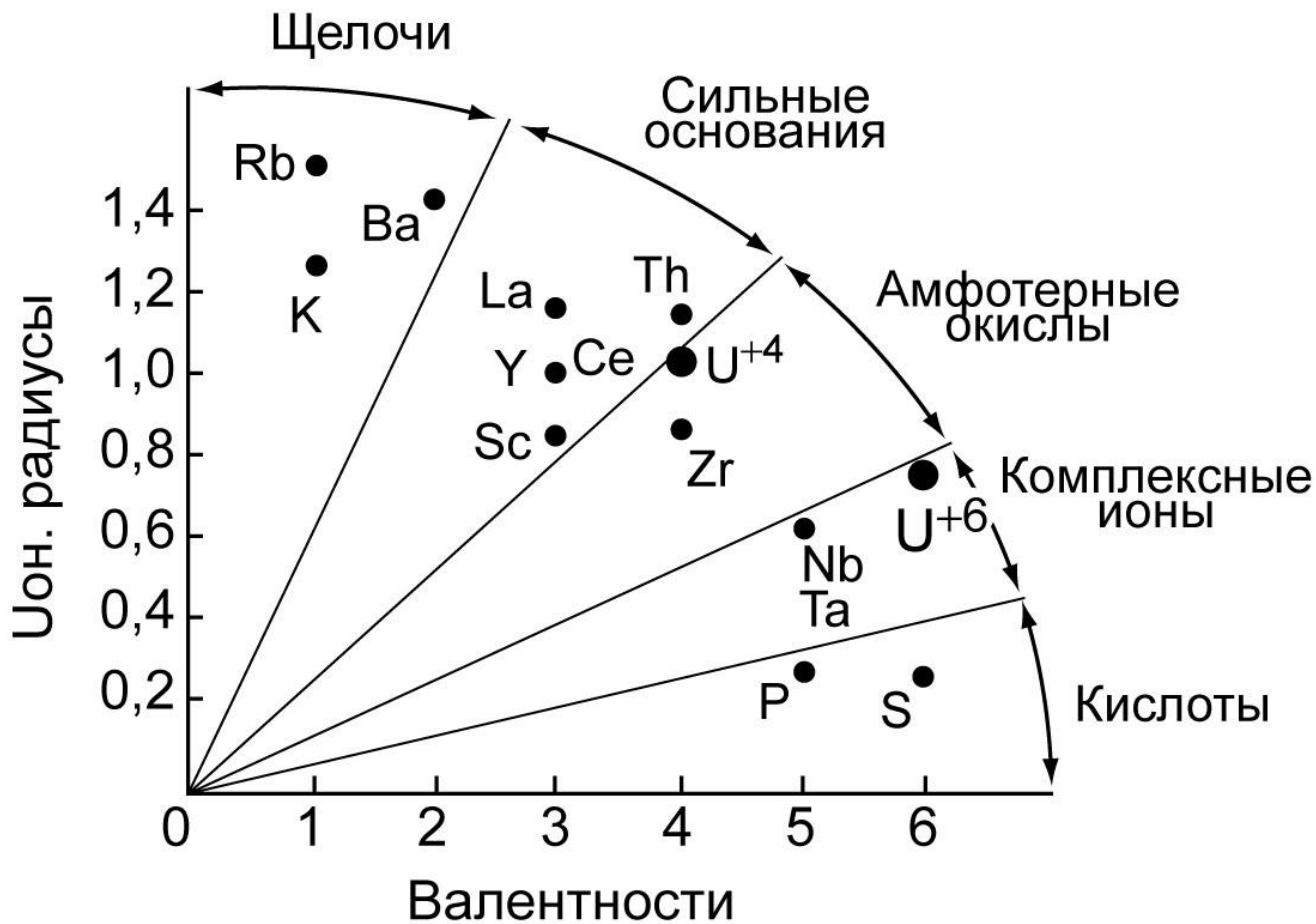
Открыт в 1789 году, но в чистом виде (металл серо-стального цвета) выделен только в 1841 году. Уран является самым тяжелым из относительно распространенных на Земле элементов. Представлен тремя радиоактивными природными изотопами ^{238}U (99,275%), ^{235}U (0,720%) и ^{234}U (0,005%).

Уран ($5f36d17s2$) является *fd*-металлом и принадлежит к 3-й группе периодической системы, подгруппе актиноидов: по группе наиболее близок к W, Mo, в какой-то мере к Ho, Nd, а по периоду - к Th.

Металлический U, как и Th, взаимодействует с O_2 с образованием защитной пленки оксидов, неравновесных при комнатных температурах (t) и давлении (P). Соединения UO часто содержат N и C, а UO_2 и UO_{2+x} окисляются при повышенных температурах и давлении до более высоких оксидов вплоть до UO_3 . Из многочисленных кислородных соединений наиболее устойчивыми считаются UO_2 (тип флюорита $\text{U}_{16}\text{O}_{36+m}$) и типа уранила $[\text{UO}_2]^{2+}$ или $\text{U}_{5n}\text{O}_{13n+3}$, которые относятся к двум разным гомологическим рядам оксидов U.

Металлический U имеет сильную восстановительную способность, в порошке пироморфен, сильный комплексообразователь, образует фториды, нитриды, гидриды, сульфиды, а также сплавы с металлами. Характерная особенность химии U - высокая летучесть его карбидов, галоидов, уранилов и др. У всех соединений U преобладают основные свойства. Металлический U реагирует с H_2O при $t > 100^\circ\text{C}$, UH_3 , UC_2 и UC реагируют с холодной и горячей H_2O .

Кисотно-щелочные свойства



Уран

Химически U весьма активен, имеет переменную валентность - 3+, 4+, 5+, 6+; особенно устойчивое состояние в геохимии и минералогии имеют U^{6+} и U^{4+} , которые ведут себя как разные элементы. **В природе уран существует в двух степенях окисления: +4 и +6.** В лабораторных условиях получены слабоустойчивые U (III) и U (V).

U^{4+} в природе по свойствам наиболее близок к Th^{4+} , лантаноидам: TR^{4+} (Ce^{4+} , Pr, Tb), TR^{3+} (Nd, Ho), и к элементам иттриевой группы. U отличается от всех элементов очень крупным размером комплексного катиона $(UO_2)^{2+}$, способным образовывать собственные урановые минералы. В этом отношении катион U^{6+} сходен с анионами W^{6+} (WO_4^{2-}) и особенно с Mo^{6+} (MoO_4^{2-}) устойчивостью анионных комплексов. Менее устойчивы другие состояния окисления U. Стандартные потенциалы восстановления E° (В)

Потенциал восстановления

	VI		V		IV		III		0
Кислый раствор	UO_2^{2+}	<u>-0,16</u>	UO_2^+	<u>-0,38</u>	U^{4+}	<u>-0,52</u>	U^{3+}	<u>-1,66</u>	U^0
Щелочной раствор	$\text{UO}_2^{2+}(\text{OH})_2$	<u>-0,3</u>		UO_2	<u>-2,6</u>	$\text{U}(\text{OH})_3$	<u>-2,10</u>	U^0	

Уран (IV) в своих соединениях присутствует в форме иона U^{4+} . По химическим свойствам он близок к Th (IV), Y (III) и тяжелым лантаноидам иттриевой группы. С химической точки зрения ион U^{4+} является слабым основанием. Он существует лишь в сильноокислых растворах и при понижении кислотности гидролизуеться с образованием $U(OH)_4$. Гидроксид $U(OH)_4$ слабо растворим в воде, но хорошо растворяется в кислотах. Диоксид урана UO_2 практически не реагирует с водой до $300^\circ C$, нерастворим в HCl , но хорошо растворяется в HNO_3 и смесях кислот. Из соединений U (IV) наиболее растворимы в воде UCl_4 и $U(SO_4)_2$. **Вследствие этого U (IV) устойчив в сильноокислых сульфатных, хлоридных и нитратных растворах.** Силикаты U (IV) растворимы в сильноокислых средах. U (IV) склонен к образованию комплексных соединений, где имеет координационное число 8. Известны карбонатные, сульфатные, оксалатные и другие комплексы U^{4+} . Большинство из них малоустойчиво, причем устойчивость падает с повышением температуры. Например, **в карбонатных растворах U (IV) образует устойчивый в избытке карбоната комплекс $U(CO_3)_5^{6-}$**

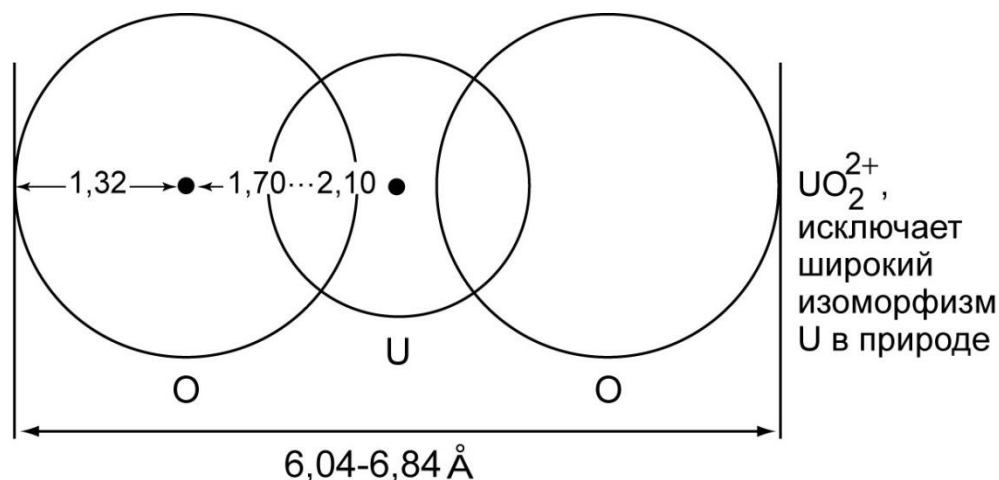
Отличительной особенностью, отличающей геохимию U^{4+} от лантаноидов, Ti^{2+} и других элементов-гидролизатов является высокая среди катионов степень подвижности в водных растворах.

Ионные радиусы

Элемент	Группа	Валентность			
		3+	4+	5+	6+
Ac	актиноиды	–	–	–	–
Th		(1,08)	1,02	–	–
Pa		(1,05)	0,98	0,80	–
U		1,03	0,97	0,87	0,80
La	лантаноиды	1,14	–	–	–
Ce		1,07	0,94	–	–
Pr		1,06	0,92	–	–
Nd		1,04	–	–	–
Sm		1,00	–	–	–
Eu		0,98	–	–	–
Gd		0,97	–	–	–
Tb		0,93	0,81	–	–
Dy		0,92	–	–	–
Ho		0,91	–	–	–
Er		0,89	–	–	–
Tm		0,87	–	–	–
Yb		0,86	–	–	–
Lu		0,85	–	–	–
Y	иттрий	0,92			

Уран (VI) — наиболее устойчивая степень окисления урана при свободном доступе воздуха. Валентность 6 является высокой даже для такого крупного катиона, как U^{6+} . Он энергетически неустойчив и в водных растворах мгновенно гидролизуется с образованием комплексного двухвалентного катиона уранила UO^{2+} . Например, $UF_6 + 2H_2O \rightarrow UO_2F_2 + 4HF$.

Уранил-ион



По размерам уранил-ион превышает все известные в природе катионы и равен 6,04- 6,84 Å. В связи с этим он не может изоморфно замещать другие катионы в химических соединениях и в природе легко образует собственные минералы.

Соединения U(VI) сравнительно хорошо растворимы и устойчивы в водных растворах. Наиболее растворимы уранил-нитраты. Хорошо растворимы сульфаты уранила и оксигалогениды (UO_2Cl_2 и UO_2F_2). UF_6 и UCl_6 летучи, но в присутствии паров воды легко гидролизуются, переходя в оксигалогениды.

Растворимы многие соли уранила с органическими кислотами. Типичными труднорастворимыми соединениями U (VI) являются фосфаты, арсенаты, ванадаты.

U (VI) проявляет большую склонность к образованию комплексных соединений, которые играют важную роль в его геохимии. Во всех этих соединениях уран находится в форме уранил-иона, который имеет координационные числа 4 и 6. Комплексообразование U (VI) с Cl^- , Br^- и NO_3^- идет слабо.

Наиболее важное значение в природных условиях имеют карбонатные, сульфатные, фторидные, фосфатные и гидроксильные комплексы.

Аквагидроксикомплексы уранила образуются при ступенчатом замещении аквагрупп в акваионе уранила $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и имеют форму $[\text{UO}_2(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2-n}$ (n - от 0 до 6) (Наумов, 1978).

Карбонатные комплексы образуют семейство соединений, среди которых в водных растворах устойчивы лишь $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. Первый преобладает в растворе с избытком ионов CO_3^{2-} и при разбавлении переходит во второй. Следующей ступенью является образование слаборастворимого карбоната уранила UO_2CO_3 .

Фторидные комплексы образуются лишь в средах с высокими концентрациями фтора.

Сульфатные комплексные соединения уранила по строению подобны карбонатным, однако по прочности уступают не только карбонатным, но и фторидным. Они характерны лишь для кислой среды с pH 2—4.

Очень важную группу комплексных соединений уранил-ион образует с органическими кислотами (щавелевой, уксусной, лимонной, группой гумусовых кислот и т. д.).

Ионы U^{6+} наиболее устойчивы в условиях окислительной обстановки и отличаются от U^{4+} более высоким значением ионной плотности; в водных растворах неустойчивы и гидролизуются с образованием UO_2^{2+} и $[UO_2(H_2O)_6]^+$, $[UO_2(H_2O)_5]^+$ и др., а при наличии CO_3^{2-} - $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и др. Гидроксил-уранильный комплекс $UO_2(OH)_2$ устойчив при pH 4,5-7, осаждение карбонатных комплексов начинается при pH > 4,5, сульфатных — 4, гуминовых и фульвокомплексов - при pH ~ 7.

Важное химическое свойство U (особенно U^{6+}) - его сильная восстановительная способность, например для Fe^{3+} . Соединения U^{6+} , растворимы в H_2O , особенно уранил-нитраты, а также сульфаты и оксигалогениды (UO_2Cl_2 и UO_2F_2); UF_6 и UCl_6 летучи, но легко гидролизуются, образуя оксигалогениды.

$UO_4 \cdot 2H_2O$ растворим в холодной (0,0006 г/100г) и горячей (0,008 г/100г) H_2O ; UF_4 (0,01 г/100г при 20°C), UF_6 , UCl_4 и UCl_5 гигроскопичны и также реагируют с H_2O при 20°C; хорошо растворим сульфат $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (151,4 г/100г при 20° и 237,8 при 100°C) и UO_2F_2 (64,4 г/100г при 20° и 74 при 100°C). **Главные нерастворимые соединения U^{6+} - оксиды, фосфаты, арсенаты и ванадаты, которые известны в качестве экзогенных урановых минералов.**

Характерна тенденция U^{6+} к образованию комплексов с карбонатными, сульфатными, фторидными, фосфатными ионами (но не Cl , Br , NO_3^-). Важное значение имеют устойчивые гидроксокомплексы, карбонатные и органические комплексы (с щавелевой, лимонной, гумусовыми и другими кислотами); сульфатные характерны только для кислой среды. Существенное значение в геохимии U имеют потенциалы окисления-восстановления в условиях различных pH с изменением направления реакции $2Fe^{2+} + U^{6+} \leftrightarrow 2Fe^{3+} + U^{4+}$ в кислой среде справа налево, а в щелочной - слева направо. Этим определяется разнообразие природных обстановок, приводящих к миграции и осаждению U на различных геохимических барьерах.

Радий (Ra)

Известны 4 природных изотопа радия: ^{223}Ra ($T_{1/2}=11,2$ дня), ^{224}Ra ($T_{1/2}=3,6$ дня), ^{226}Ra ($T_{1/2}=1602$ года), ^{228}Ra ($T_{1/2}=8,8$ года).

Радий – щелочноземельный элемент, близкий по химическим свойствам к барию. В своих соединениях радий и барий изоструктурны. Радиус иона $\text{Ra}^{2+}=1,44\text{Å}$, $\text{Ba}^{2+}=1,38\text{Å}$. Как и все щелочноземельные элементы, радий обладает единственной формой окисления +2, мало склонен к комплексообразованию, находится в водных растворах в форме иона Ra^{2+} . Радий обладает более основными свойствами, чем барий. Растворимы в воде хлориды, бромиды, йодиды, сульфиды и нитраты радия. Слабо растворимы его сульфаты, карбонаты, фосфаты, хроматы, фториды и оксалаты. **Как следует из этой характеристики его свойств, условия миграции радия отличаются от миграции урана, что нередко приводит к нарушению радиоактивного равновесия.**

Радон (Rn)

В природе известно 3 изотопа радона: ^{222}Rn (радон, $T_{1/2}=3,8$ дня), ^{220}Rn (торон, $T_{1/2}=54,5$ с.), ^{219}Rn (актинон, $T_{1/2}=3,9$ с.), представляющие ряды распада ^{238}U , ^{232}Th и ^{235}U .

Химические свойства радона определяются его **положением в группе благородных газов** Периодической системы. В соответствии с этим, для него характерна химическая инертность и валентность, равная 0. Он не вступает в реакцию с кислородом даже в искровом разряде и в присутствии катализаторов. **В обычных условиях радон находится в молекулярном состоянии в виде Rn.** Однако он может образовывать клатратные соединения с водой, фенолом, толуолом.

При взаимодействии с газообразным фтором радон способен давать соединения типа RnF_4 , сокристаллизуясь при этом с ксеноном. Аналогично криптону и ксенону радон образует гексагидраты. $\text{Rn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изоморфен с $\text{H}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Изотопы радона растворимы в воде и других жидкостях.

Коэффициент растворимости в воде при 15 °С варьирует от 0,25 до 0,30. Растворимости радона падает при повышении температуры. **При кипячении он полностью удаляется из раствора.**

Существенно выше его растворимость в органических жидкостях.

Хорошая растворимость его в жирах обуславливает его концентрирование жировыми тканями. Радон сорбируется на поверхности твердых тел. **Различного рода неограниченные гели и органические коллоиды весьма прочно удерживают адсорбированный радон.** Лучшим сорбентом является активированный уголь. Адсорбированный радон очень подвижен и легко перераспределяется в твердом теле от крайних молекулярных слоев в более глубокие зоны. Десорбция радона происходит при нагревании. С активированного угля он полностью десорбируется при 350-400 °С.

Выделения радона из одной фазы в другую называют

эманированием. Коэффициент эманирования радона k_{Rn} равен отношению количеству радона, выделившегося из твердого или жидкого тела к его количеству, образовавшемуся в этом теле за тот же интервал времени. Он варьирует от доли процента до десятков процентов.

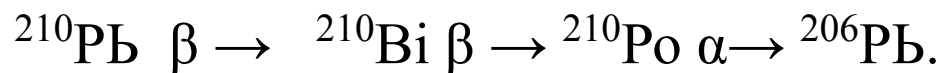
Полоний (Po)

В природе известен ряд изотопов полония: ^{210}Po ($T_{1/2}=138$ дней), ^{214}Po ($T_{1/2}=1,6 \cdot 10^{-4}$ с), ^{218}Po ($T_{1/2}=3,5$ мин) – ряд ^{238}U ; ^{211}Po ($T_{1/2}=0,52$ с), ^{215}Po ($T_{1/2}=1,8 \cdot 10^{-3}$ с) - ряд ^{235}U ; ^{212}Po ($T_{1/2}=2,9 \cdot 10^{-7}$ с) и ^{216}Po ($T_{1/2}=0,15$ с) – ряд ^{232}Th . Из их характеристик видно, что практическое значение для геохимии может иметь лишь относительно долгоживущий **^{210}Po** .

Химические свойства полония определяются его положением в VIA группе Периодической системы. Он обладает конфигурацией электронных оболочек подобной селену и теллуру и по химическим свойствам близок к ним. В соответствии с принадлежностью к VIA группе он имеет несколько степеней окисления: -2, +2, +3, +4 и +6. Po^{3+} имеет сходство с Bi. Наиболее устойчив в растворе Po^{4+} .

В природные растворы Po поступает в ультрамикрoконцентрациях. Он склонен к образованию псевдоколлоидов, которые возникают в результате, адсорбции Po на коллоидных частицах двуокиси кремния, органических веществ и т. д. Адсорбция носит ионообменный характер. При pH 1- 4 Po находится в негидролизованных ионных формах; при pH 6 - 7 наблюдаются гидролиз и образование положительно заряженных коллоидных частиц; при pH 8-9 Po находится в виде отрицательно заряженных коллоидных частиц гидроксидов. В сильнощелочной среде образуется анион PoO_3^{2-} . Образование псевдоколлоидов происходит в растворах, где произведение растворимости никак не может быть достигнуто.

Для Po характерна способность к комплексообразованию с различными анионами. Геохимическое значение имеет лишь наиболее долгоживущий изотоп - ^{210}Po . Он образуется при распаде ^{222}Rn . Обычным его спутником является более долгоживущий ^{210}Pb (22 года), из которого ^{210}Po образуется по следующей цепочке:



22 года 5 дней 138 дней

Протактиний (Pa)

Атом Pa ($5f56d17s2$) состоит только из радиоактивных изотопов. В природе установлено лишь два изотопа: ^{231}Pa ($T_{1/2}$ $3,43 \cdot 10^4$ лет) - ряд ^{235}U , ^{234}Pa (2 изомера $T_{1/2}$ 6,75 ч и 1,175 мин) - ряд ^{238}U .

Расположен в V группе периодической системы с Ta, Pr, Dy и др. и геохимически близок к этим элементам, являясь химическим аналогом тантала. По некоторым свойствам близок также к Zr и Hf.

Протактиний – член семейства актиноидов и, соответственно, по химическим свойствам близок к U и Th. Как и U, взаимодействует с кислотами и водяным паром и не реагирует со щелочами. Относится к химически инертным элементам (как и Ta), но на воздухе Pa^{4+} окисляется в Pa^{5+} с образованием защитной пленки. Соединения Pa слабо растворимы, легко гидролизуются и быстро адсорбируются коллоидными частицами других веществ, образуя псевдоколлоиды на поверхности твердых фаз. Наиболее типичные простые соединения разной валентности: Pa^{4+} - PaO_2 , $[\text{Pa}(\text{H}_2\text{O})]^{4+}(\text{aq})$, PaF_4 , PaCl_4 и т.д.; Pa^{5+} - Pa_2O_5 , PaO^{2+} (соединения), PaF_5 , PaCl_5 и т.д., $[\text{PaF}_6]^-$, $[\text{PaF}_7]^{3-}$; Pa^{3+} - PaJ_3 .

Протактиний (Pa)

Катионы протактиния легко образуют комплексные соединения, однако большинство из них так же неустойчиво к гидролизу, как и простые соединения. В водных растворах сравнительно устойчивы лишь фторидные, сульфатные и некоторые органические комплексные соединения.

Металлический Pa при повышенной температуре образует гидрид (250 °C), карбид (1200 °C), оксид Pa_2O_5 (> 650 °C); известны соединения PaP , PaP_2 , Pa_3P_4 и сходные с As, Sb, S, Se, а также комплексы с NO_3 , SO_4 , C_2H_2 , CH_3 и т.д.

Гелий (He)

Гелий – нерадиоактивный элемент. После водорода гелий – самый легкий из всех газов. Относится к восьмой группе главной подгруппы периодической системы. Составляющие эту подгруппу элементы характеризуются очень низкой химической активностью, что дало основание называть их благородными или инертными газами. Гелий характеризуется химической инертностью и 0-й степенью окисления. Температура сжижения гелия $-268,9^{\circ}\text{C}$, затвердевания $-271,4^{\circ}\text{C}$ при давлении 3,0 МПа.

В природе известно 2 изотопа гелия – ^4He и ^3He . ^3He рассматривается как газ, захваченный Землей в начальный момент ее формирования, ^4He – как продукт термоядерного синтеза и радиоактивного распада тяжелых ядер.

Гелий характеризуется хорошей растворимостью в магматических расплавах. Он способен легко проникать через кварцевое стекло. Это свойство используется в методике его определения. Изотоп ^3He – единственное вещество пригодное для измерения температур ниже 1К.

Ряды распада

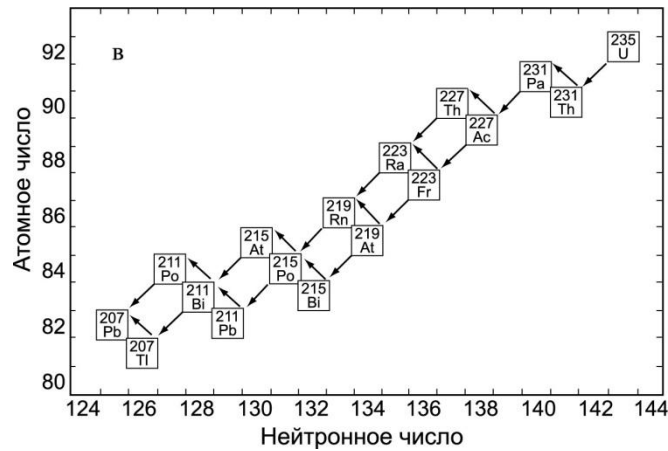
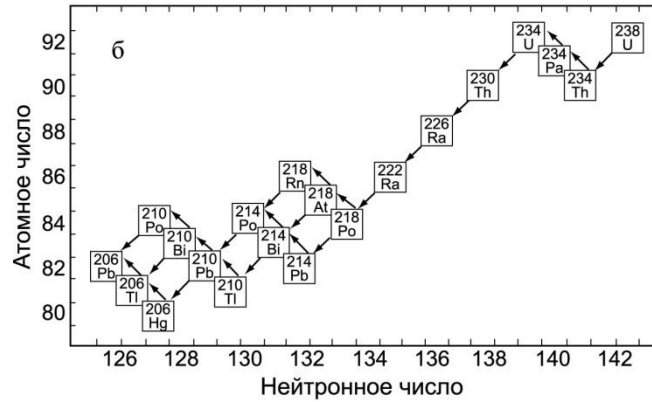
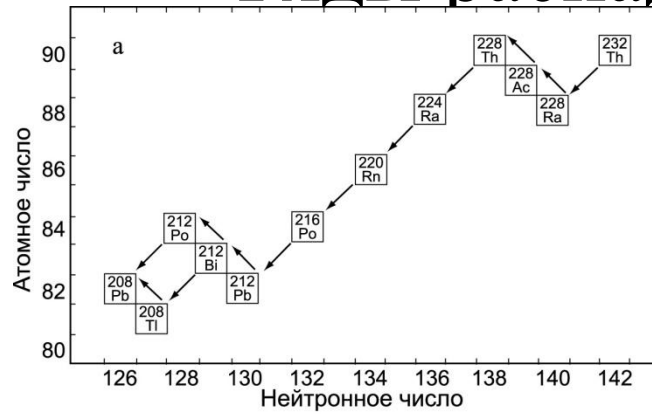
- В отличие от долгоживущих природных радионуклидов ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th не сразу превращаются в стабильные дочерние продукты, а образуют длинные цепочки относительно короткоживущих промежуточных продуктов распада, которые называются рядами распада или радиоактивными семействами

Ряды распада

Ряд урана-238	
Ряд	$^{238}\text{U}_{92} \xrightarrow{\alpha} ^{234}\text{Th}_{90} \xrightarrow{\beta} ^{234}\text{Pa}_{91} \xrightarrow{\beta} ^{234}\text{U}_{92} \xrightarrow{\alpha} ^{230}\text{Th}_{90} \xrightarrow{\alpha} ^{226}\text{Ra}_{88} \xrightarrow{\alpha} ^{222}\text{Rn}_{86} \xrightarrow{\alpha} \dots ^{206}\text{Pb}_{82} + 8\ ^4\text{He}_2$
$T_{1/2}$	4,5·10 ⁹ л 24 сут 6,7 ч 2,48·10 ⁵ л 8·10 ⁴ л 1602 г 3,825 сут стабильные
Ряд тория-232	
Ряд	$^{232}\text{Th}_{90} \xrightarrow{\alpha} ^{228}\text{Ra} \xrightarrow{\beta} ^{228}\text{Ac} \xrightarrow{\beta} ^{228}\text{Th} \xrightarrow{\alpha} ^{224}\text{Ra} \xrightarrow{\alpha} ^{220}\text{Rn} \xrightarrow{\alpha} \dots ^{208}\text{Pb}_{82} + 6\ ^4\text{He}_2$
$T_{1/2}$	1,4·10 ¹⁰ л 5,75 л 6,13 ч 1,9 л 3,6 сут 4,5 сек стабильные

Конечными стабильными продуктами всех трех рядов являются изотопы свинца: ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , которые носят название радиогенных, в отличие от нерадиогенного изотопа ^{204}Pb . **Радиоактивный распад - явление необратимое.** Поэтому от начала каждого ряда к его концу в целом уменьшаются массовые числа и порядковые номера. Это обеспечивается лишь за счет альфа-распада, так как при бета-распаде порядковый номер увеличивается на единицу, а массовое число не меняется.

Ряды распада



Альфа-распад заключается в способности ядер превращаться в другие более легкие ядра путем испускания α -частиц – ядер гелия (${}^4_2\text{He}$). Альфа-частицы относятся к группе тяжелых заряженных частиц. Энергия α -частиц, испускаемых в процессе альфа-распада находится в пределах 3,15(209Bi) – 8,8 (212Po)МэВ

Бета-распад – это переход радиоактивных ядер в стабильное состояние путем превращения избыточных нейтронов в протон с испусканием электрона. При этом формируется β -излучение, представляющее собой поток электронов, образующий в процессе β – распада.

Помимо α -распада для очень тяжелых ядер возможен и иной тип превращений – **спонтанное деление на два сравнимых по массе осколка** с испусканием нескольких нейтронов. Спонтанное деление наблюдается для ядер с массовым числом не менее 232 и имеет очень малую вероятность по сравнению с конкурирующим α -распадом. Это свойство тяжелых атомов используется в практике для изучения радионуклидов методом осколочной радиографии.

Гамма – излучение представляет собой коротковолновое электромагнитное излучение, возникающее при ядерных превращениях, изменении энергетического состояния ядер и аннигиляции частиц. Длина волны λ для γ -излучения меньше межатомного расстояния (10^{-10} м). Радионуклиды характеризуются строго определенными спектрами γ -излучения, которые используются для гамма-спектрометрического анализа.

Радионуклид	название	T _{1/2}	Основные энергии излучения (МэВ) и их доля в общей интенсивности		
			α	β	γ
1	2	3	4	5	6
Ряд U²³⁸					
²³⁸ U ₉₂	Уран I	4,468×10 ⁹ лет	4,15 (25%) 4,2 (75%)		
²³⁴ Th ₉₀	Уран X ₁	24,1 сут		0,103 (21%) 0,193 (79%)	0,063 (3,5%) 0,093 (4%)
^{234m} Pa ₉₁	Уран X ₂	1,17 мин		2,29 (98%)	0,765 (0,3%) 1,001 (0,6%)
²³⁴ Pa ₉₁	Уран Z	6,75 ч		1,13 (13%)	0,7 (24%) 0,9 (70%)
²³⁴ U ₉₂	Уран II	2,45×10 ⁵ лет	4,72 (28%) 4,77 (72%)	–	0,053 (0,2%)
²³⁰ Th ₉₀	Ионий	7,7×10 ⁴ лет	4,62 (24%) 4,68 (76%)	–	0,068 (0,6%) 0,142 (0,07%)
²²⁶ Ra ₈₈	Радий	1602 года	4,60 (5%) 4,78 (95%)	–	0,186 (4%)
²²² Rn ₈₆	Радон	3,823 сут	5,49 (100%)	–	0,510 (0,07%)
²¹⁸ Po ₈₄	Радий А Радий В	3,05 мин 26,8 мин	6,0 (100%) –	0,33 (~0,19%) 0,65 (50%) 0,71 (40%) 0,98 (6%)	0,295 (19%) 0,352 (36%)
²¹⁸ At ₈₅	Астат	~ 2 сек	6,65 (6%) 6,70 (94%)	? (~0,1%)	–
²¹⁴ Bi ₈₃	Радий С	19,9 мин	5,45 (0,012%) 5,51 (0,008%)	1,0 (23%) 1,151 (40%) 3,26 (19%)	0,609 (47%) 1,12 (17%) 1,764 (17%)
²¹⁴ Po ₈₄	Радий С'	164 мкс	7,69 (100%)	...	0,799 (0,014%)
²¹⁰ Tl ₈₁	Радий С''	1,3 мин	–	1,3 (25%) 1,9 (56%) 2,3 (19%)	0,296 (80%) 0,795 (100%) 1,31 (21%)
²¹⁰ Pb ₈₂	Радий D	2 года	3,72 (0,00002%)	0,010 (85%) 0,061 (15%)	0,047 (4%)
²¹⁰ Bi ₈₃	Радий E	5,01 сут	4,65 (0,0007%) 4,69 (0,0005%)	1,161 (~100%)	–
²¹⁰ Po ₈₄	Радий F	138,4 сут	5,305 (100%)	–	0,803 (0,0011%)
²⁰⁶ Tl ₈₁	Радий E''	4,19 мин	–	1,571 (100%)	–
²⁰⁶ Pb ₈₂	Радий G	5,01 сут	–	–	–

В каждом из природных рядов встречается определенная последовательность превращений, когда **за одним альфа-распадом следуют два бета-распада или наоборот.**

Альфа-распад уменьшает заряд ядра на 2 единицы, а два бета-распада увеличивают его также на 2 единицы, то есть возвращают к прежнему значению. В результате появляется новый изотоп одного и того же элемента, который на 4 атомных единицы массы меньше первичного (за счет альфа-распада). Примером могут служить группы изотопов в ряду урана-238: ^{238}U и ^{234}U , ^{234}Th и ^{230}Th , ^{218}Pb , ^{214}Pb , ^{210}Pb и ^{206}Pb и др. Аналогичные группы имеют место и в других рядах.

Альфа-частицы являются ядрами ^4He . Поэтому при их стабилизации после присоединения двух электронов появляются атомы ^4He . В ряду урана-238 образуется 8 атомов ^4He , в ряду урана-235 - 7 атомов, а в ряду тория-232 - 6 атомов. Таким образом, радиоактивный распад природных рядов ведет к появлению ^4He .

Радиоактивное равновесие в рядах распада

Члены каждого ряда связаны друг с другом последовательными необратимыми альфа- и бета- превращениями. Если система, в которой находятся радионуклиды того или иного ряда, закрыта, то есть не происходит выноса или поступления отдельных ее членов относительно других, то со временем в ряду наступает радиоактивное равновесие. Так как периоды полураспада материнских радионуклидов – родоначальников рядов – много больше периодов полураспада дочерних (промежуточных) членов, то условие равновесия выражается соотношениями:

$$N_1/T_1 = N_2/T_2 = \dots N_i/T_i = A \text{ или}$$

$$N_1/\lambda_1 = N_2/\lambda_2 \dots = N_i/\lambda_i = A;$$

$$N_1/\lambda_1 / N_2/\lambda_2 = 1,$$

где N – число атомов, λ – константа распада, T – период полураспада, A – активность, Бк.

Это соотношение определяет так называемое **«вековое» равновесие** (Баранов, 1956). Скорость установления радиоактивного равновесия в ряду распада **зависит от периода полураспада наиболее долгоживущего члена ряда**, а для пары взаимосвязанных радионуклидов определяется периодом полураспада дочернего – ТД. **С точностью до 0,8% равновесие наступает через $7T_{\text{Д}}$, а с точностью до 0,1% – через $10T_{\text{Д}}$** . Так, для ряда U-238 наиболее долгоживущим промежуточным членом ряда является ^{234}U с периодом полураспада 248 тыс. лет. Поэтому радиоактивное равновесие в целом по ряду наступит лишь через 1,7 млн лет (с точностью до 1%). В ряду Th-232, где наиболее долгоживущим является ^{228}Ra с периодом полураспада, равным 5,75 года, равновесие будет наблюдаться всего через 40 лет (с точностью до 1%).

В зависимости от соотношения периодов полураспада материнского ТМ и дочернего ТД может встречаться несколько вариантов изменения их активностей (Титаева, 2000):

1. $T_M < T_D$. Материнский радионуклид распадается быстрее, чем дочерний. В этом случае равновесие наступить не может, если материнский радионуклид изолирован и не подкреплён предыдущим, более долгоживущим членом ряда. Активность материнского радионуклида при этом уменьшается в соответствии с уравнением $N = N_0 \exp(-\lambda t)$. Примером может служить пара ^{234}Th (24 дня) - ^{234}U (244 тыс. лет).
2. $T_M > T_D$. Если период полураспада материнского радионуклида соизмерим или несколько больше периода полураспада дочернего, то с течением времени активность дочернего возрастет до состояния подвижного равновесия с материнским. Затем их активности, равные между собой, будут уменьшаться в соответствии с ТМ. Примером может служить пара ^{228}Ra (5,75 года) – ^{228}Th (1,9 года).
3. $T_M \gg T_D$. Чаще используются пары, где период полураспада материнского (например, родоначальника ряда) много больше дочернего радионуклида. В этом случае через $10T_D$ (с точностью до 0,1%) наступает вековое равновесие, описываемое приведенным выше уравнением. В природных системах редко встречаются случаи, когда присутствует только материнский радионуклид, а дочерние полностью отсутствуют. Обычно некоторое их количество находится в системе вместе с материнскими атомами.

Радиоактивное равновесие в данном ряду распада считается нарушенным, если соотношение между членами ряда не удовлетворяет приведенному выше выражению, а отношения активностей отдельных радионуклидов не соответствует единице (Титаева, 2005).

В открытой системе радиоактивное равновесие может быть нарушено в результате перемещения атомов одних членов ряда относительно других из системы либо в систему. При этом перемещение атомов должно происходить на расстояние, превышающее размер системы, и за время, более короткое, чем то, которое необходимо для восстановления равновесия. **Нарушение радиоактивного равновесия является результатом геохимической дифференциации членов одного ряда, где одни из них оказываются в данных условиях более подвижными, чем другие.** Важнейшими процессами, приводящими к такой дифференциации, являются процессы растворения и осаждения, которые локализуются на границе раздела жидкой и твердой фаз. Однако подобные процессы нередко могут возникать также и на границах газ/твердое вещество и газ/жидкость.

Существуют три основные группы факторов, приводящие к нарушению радиоактивного равновесия в рядах распада (Титаева, 2005):

- различие химических свойств элементов, изотопами которых являются исследуемые радионуклиды,
- свойства элементов, связанные с радиоактивностью
- физико-химические условия окружающей среды.

Исключительно химическими свойствами членов рядов распада обусловлено геохимическое поведение лишь наиболее долгоживущих и распространенных в природе родоначальников рядов: ^{238}U и ^{232}Th , концентрации которых сопоставимы с концентрациями большинства микроэлементов. Геохимия остальных членов рядов при равных физико-химических условиях среды обусловлена как их химическими особенностями, так и факторами, связанными с радиоактивностью: а) происхождением из того или иного родоначальника ряда; б) скоростью радиоактивного распада (или накопления); в) энергией радиоактивной отдачи; г) концентрацией и зависимостью от присутствия носителей.

Обычно нарушения радиоактивного равновесия наблюдаются на границе раздела двух фаз, т.е. на границе двух систем. В природе часто такие условия создаются при взаимодействии природных вод, циркулирующих по порам и трещинам, с горными породами, рыхлыми осадками или почвами. В зависимости от состава растворенных в воде ионов, величин pH и Eh одни дочерние нуклиды могут оказаться более растворимы, чем другие. В результате селективного выщелачивания произойдет дифференциация радионуклидов, принадлежащих к одному ряду распада. Жидкая фаза окажется обогащенной наиболее растворимыми членами ряда; твердая фаза, напротив, будет испытывать их дефицит. В результате и горные породы, и циркулирующие по ним воды будут характеризоваться нарушением радиоактивного равновесия в рядах распада. Процессы селективного осаждения радионуклидов из природных вод и последующей их адсорбции на твердой фазе также являются механизмами, способствующими нарушению радиоактивного равновесия среди членов одного ряда.

Рассмотрим некоторые примеры (Титаева, 2000).

- 1) При выветривании горных пород природные воды будут окислять атомы урана, находящиеся на поверхности минеральных зерен, и переводить их в раствор. При этом дочерние атомы изотопов тория (^{234}Th и ^{230}Th), обладающие существенно меньшей растворимостью, в значительной степени останутся на месте. В результате горные породы в зоне выветривания и особенно почвы приобретают неравновесные отношения активностей с избытком ^{230}Th ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} \geq 2,0$), а воды, напротив, характеризуются относительным дефицитом ^{230}Th ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} \leq 0,5$).
- 2) В океанической воде ^{238}U и ^{234}U находятся в растворе в составе устойчивых карбонатных комплексов, а образующийся из ^{234}U дочерний радионуклид ^{230}Th будет адсорбироваться на взвешенных частичках или соосаждаться с гидроксидами железа, обогащая таким образом донные осадки. В результате радиоактивное равновесие оказывается нарушенным и в воде, и в осадках.
- 3) Примером иной геохимической обстановки может служить взаимодействие подземных вод с водовмещающими породами в зоне контакта с углеводородными залежами, создающими резко восстановительные условия. В этих условиях окисления атомов урана не происходит и переход их в воду ничтожно мал. В то же время дочерний ^{226}Ra легко выщелачивается из горных пород и весьма устойчив в растворе в хлоридных бессульфатных барийсодержащих рассолах. В итоге радиоактивное равновесие на контакте порода – вода резко нарушается, а отношение активностей $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ в рассолах может достигать 10^2 - 10^4 .

- В практике геологоразведочных работ особое значение имеет радиоактивное равновесие между ураном и радием и ураном, торием и конечными продуктами распада – изотопами свинца.

$$K_{pp} = 2,94 \cdot 10^8 C_{Ra} / C_U$$