

Свойства радиоактивных элементов

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834–1907

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР

Rb 37
 РУБИДИЙ
 85,468
 НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА
 ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																Энергетические уровни	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			a
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	b			
1	1																	He	
2	2																	Ne	
3	3																	Ar	
4	4																	Kr	
5	5																	Xe	
6	6																	Rn	
7	10																		
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇									RO ₄		
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR											

ЛАНТАНОИДЫ

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	71 Lu
ЛАНТАН	ЦЕРИЙ	ПРАЗЕОДИМ	НЕОДИМ	ПРОМЕТИЙ	САМАРИЙ	ЕВРОПИЙ	ГАДОЛИНИЙ	ТЕРБИЙ	ДИСПРОСИЙ	ГОЛЬМИЙ	ЭРБИЙ	ТУЛИЙ	ИТТЕРБИЙ	ЛУТЕЦИЙ
138,906	140,12	140,908	144,24	(145)	150,4	151,96	157,25	158,926	162,5	164,93	167,26	168,934	173,04	174,97

АКТИНОИДЫ

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	103 Lr
АКТИНИЙ	ТОРИЙ	ПРОТАКТИНИЙ	УРАН	НЕПУТУНИЙ	ПЛУТОНИЙ	АМЕРИЦИЙ	КЮРИЙ	БЕРКЛИЙ	КАЛИФОРНИЙ	ЭЙНШТЕЙНИЙ	ФЕРМИЙ	МЕНДЕЛЕВИЙ	НОБЕЛИЙ	ЛОУРЕНСИЙ
(227)	232,038	(231)	238,29	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(254)	(257)	(258)	(259)	(260)

Уран и торий – наиболее распространенные члены семейства актиноидов, в которое входят также актиний, протактиний и еще двенадцать трансураниевых элементов. Это определяет значительную общность их химических свойств.

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 $\text{Th}(\text{тв.}) \rightarrow \text{Th}(\text{OH})_4(\text{тв.}) = -2,48$.

Гидроксид (**произведение растворимости $10^{-39} - 10^{-42}$**) $\text{Th}(\text{OH})_4$ 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 $\text{Th}(\text{OH})_4$. Процесс гидролиза Th^{4+} носит сложный характер, предполагает наличие, кроме $\text{Th}(\text{OH})_4$, и других форм $\text{Th}(\text{OH})_3^+$, $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6-}$ и др.

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

Уран

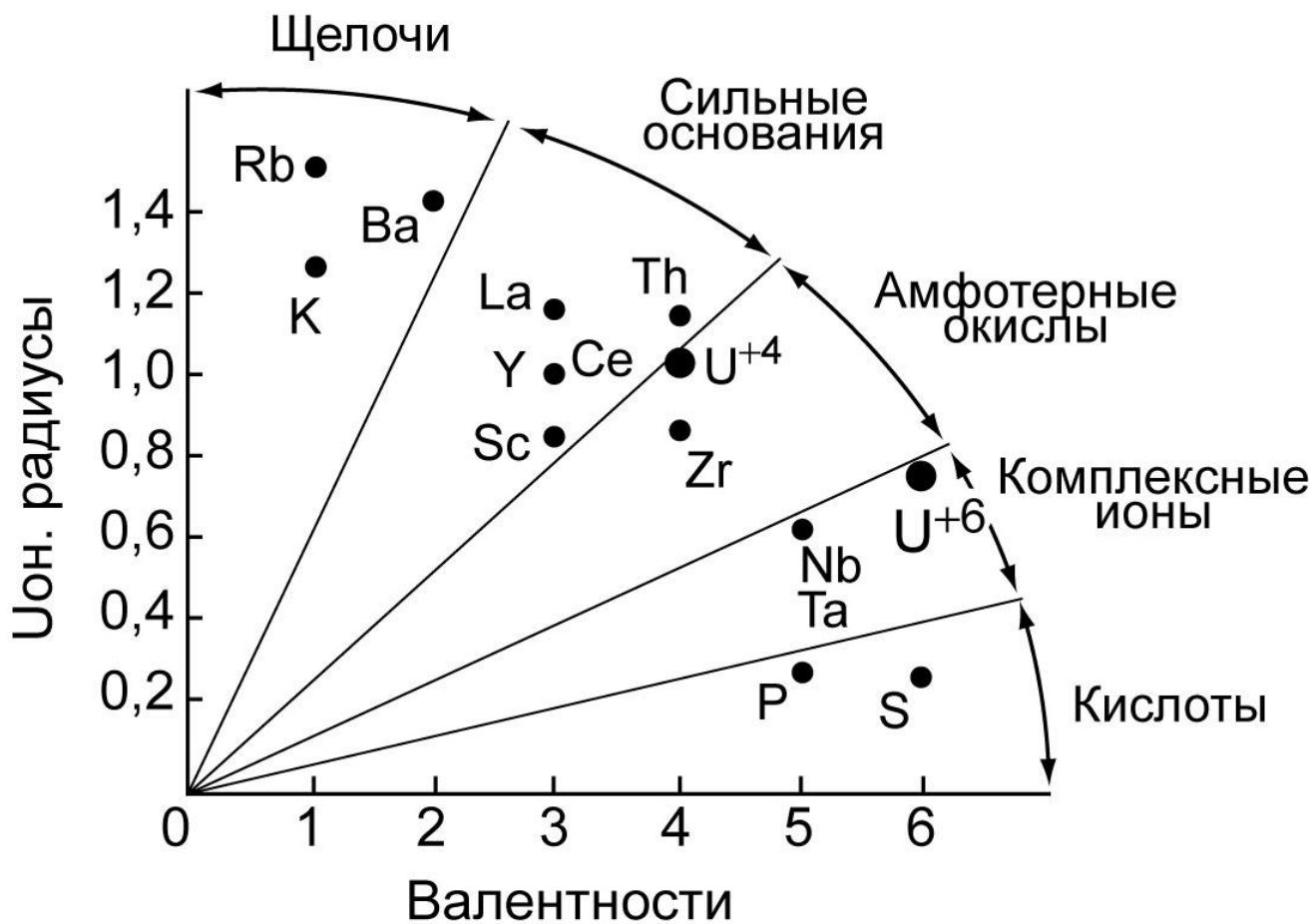
Открыт в 1789 году, но в чистом виде (металл серо-стального цвета) выделен только в 1841 году. Уран является самым тяжелым из относительно распространенных на Земле элементов. Представлен тремя радиоактивными природными изотопами ^{238}U (99,275%), ^{235}U (0,720%) и ^{234}U (0,005%).

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 гидролизует 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 $U(CO_3)_5^{6-}$**

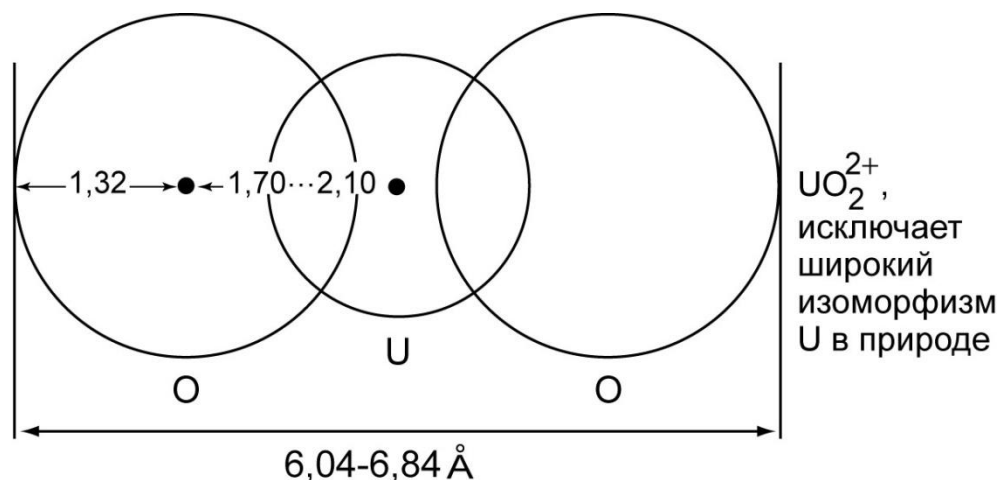
Отличительной особенностью, отличающей геохимию U^{4+} от лантаноидов, Ti^{2+} и других элементов-гидролизатов является высокая среди катионов степень подвижности в водных растворах.

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 слабо растворимого 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 $\text{Ra}^{2+}=1,44\text{\AA}$, $\text{Ba}^{2+}=1,38\text{\AA}$. 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.

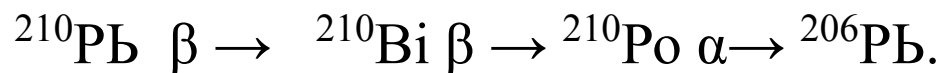
Полоний (Po)

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

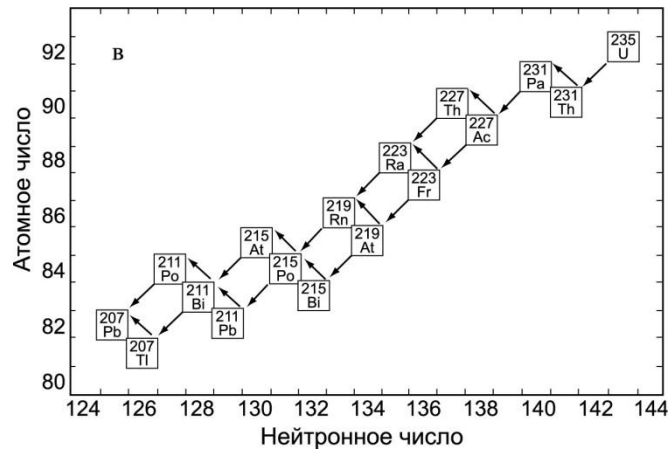
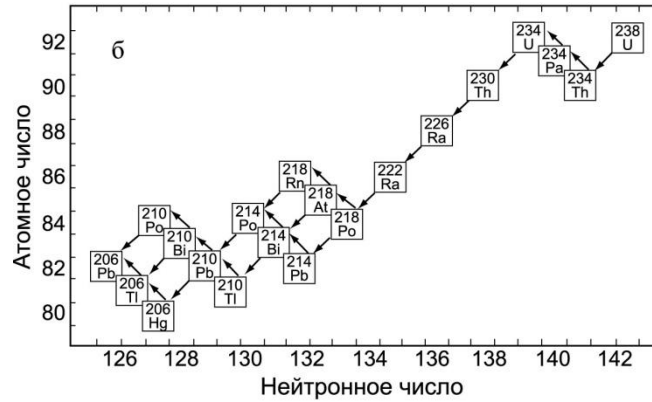
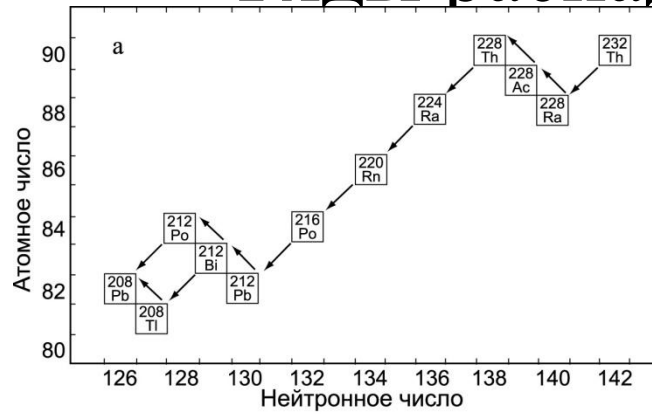
- В отличие от долгоживущих природных радионуклидов ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th не сразу превращаются в стабильные дочерние продукты, а образуют длинные цепочки относительно короткоживущих промежуточных продуктов распада, которые называются рядами распада или радиоактивными семействами

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 бессольфатных 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.

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