

Полоний:

ЧТО НОВОГО?

Кандидат химических наук
И.А.Леенсон

Недавняя вспышка интереса к одному из изотопов полония, ^{210}Po , заставляет еще раз вернуться к свойствам этого интересного и необычного элемента. Тем более что после статьи о нем под рубрикой «Элемент №...» прошло немало лет (см. «Химию и жизнь», 1973, № 7).

Открытие полония

Мало кто помнит, что этот элемент предсказал Д.И.Менделеев. Наряду с экабором (галлием), экаалюминием (скандием) и экасилицием (германием) он упомянул в 1870 году существование аналога теллура, а в 1889 году уточнил свойства элемента с порядковым номером 84. Менделеев назвал его двителлуrom (на санскрите — «второй теллур») и предположил, что атомная масса нового элемента будет близка к 212. Конечно, Менделеев не мог предвидеть, что этот элемент окажется неустойчивым.

Полоний — первый радиоактивный элемент, открытый в 1898 году супругами Кюри, которые искали источник радиоактивности в некоторых минералах, — они излучали сильнее, чем чистый уран. Мадам Кюри тестировала одно вещество за другим — все, которые только могла достать, одолжить в химических лабораториях, выпросить в минералогических музеях (впоследствии она не только аккуратно возвратила образцы владельцам, но и выразила им благодарность в своей публикации). Из всех веществ, не содержащих уран, активными были только соединения тория. Когда оказалось, что сильную активность проявляет урановая смоляная руда (в основном — оксид U_3O_8), Мария Кюри решила выделить из нее химическим путем новый радиоактивный элемент. До этого было известно только два слабо радиоактивных химических элемента — уран и торий. Опыты были начаты с традиционного качественного анализа минерала по схеме, которую предложил немецкий химик-аналитик К.Р.Фрезениус еще в 1841 году и по которой многие поколения студентов в течение



Такой диск из нержавеющей стали с нанесенным на него ничтожным количеством полония служит удобным источником α -частиц для научных исследований

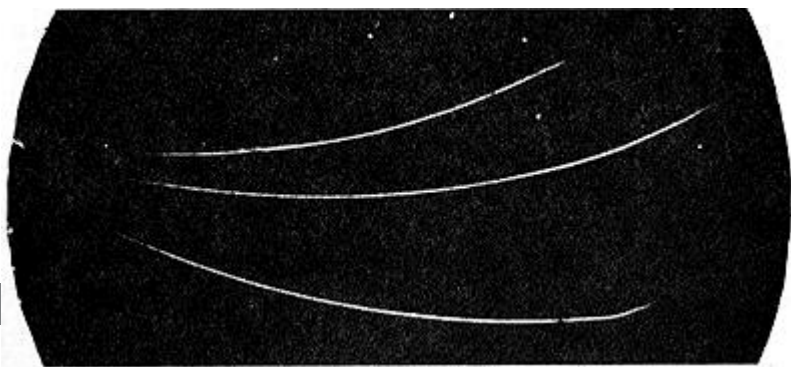
почти полутора веков определяли катионы так называемым сероводородным методом. Вначале у нее было около 100 г минерала; затем американские геологи подарили Пьеру Кюри еще 500 г. Проводя систематический анализ, Мария Кюри каждый раз проверяла отдельные фракции (осадки и растворы) на радиоактивность с помощью чувствительного электрометра, изобретенного ее мужем.

Незадолго до этого Пьер сконструировал электрометр, который точно измерял очень малые токи, в триллионные доли ампера — пикоамперы. В приборе использовался открытый им вместе с братом Жаком пьезоэлектрический эффект —

появление на гранях некоторых кристаллов при их сдавливании электрических зарядов (этот эффект сегодня применяют, например, в кварцевых часах, в пьезозажигалках). Дозируя давление на кристалл, можно было компенсировать и таким образом измерять очень малые токи. Конструкция состояла из двух расположенных горизонтально с небольшим зазором металлических дисков, на которые подавали напряжение около 100 В. Если между дисками находился только слой воздуха, тока не было. Но когда на нижний диск насыпали тонким слоем определенное количество какого-либо соединения урана, воздух, ионизованный «урановыми лучами», становился проводником. При этом между дисками протекал очень слабый ток, который можно было измерить и определить мощность излучения.

Марии Кюри помогал один из руководителей химического практикума в Школе физики и промышленной химии Густав Бемон. Прежде всего минерал был растворен в азотной кислоте. Затем жидкость выпарили досуха, остаток растворили в воде и пропустили через раствор ток сероводорода. При этом выпал черный осадок, который мог содержать нерастворимые сульфиды свинца, висмута, меди, мышьяка, сурьмы и некоторых других металлов. Хотя уран и торий остались в растворе, осадок был радиоактивным. Мария Кюри обработала его сульфидом аммония, чтобы отделить мышьяк и сурьму, — они в этих условиях образуют растворимые тиосоли, например $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ и $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_3$. Раствор не обнаружил радиоактивности и был отброшен. В осадке остались сульфиды свинца, висмута и меди. Его снова растворили в азотной кислоте, добавили к раствору серную кислоту и выпарили на пламени горелки до появления густых белых паров SO_3 . При этом летучая азотная кислота полностью удаляется, а нитраты металлов превращаются в сульфаты. После охлаждения смеси и добавления холодной воды в осадке оказался нерастворимый сульфат свинца PbSO_4 — активности в нем





не было. К отфильтрованному раствору добавили крепкий раствор аммиака. Опять выпал осадок, на этот раз белого цвета; он содержал смесь основного сульфата висмута $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$ и гидроксида висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$. В растворе же остался комплексный аммиакат меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ярко-синего цвета. Белый осадок, в отличие от раствора, оказался сильно радиоактивным. Поскольку свинец и медь были уже отделены, в нем остались висмут и примесь нового элемента.

Мария Кюри снова перевела белый осадок в темно-коричневый сульфид Bi_2S_3 , высушила его и нагрела в вакуумированной ампуле. Сульфид висмута при этом не изменился (он устойчив к нагреву и лишь при 685°C плавится), однако из осадка выделились какие-то пары, которые осели в виде черной пленки на холодной части ампулы. Пленка была сильно радиоактивной и, очевидно, содержала новый химический элемент — сосед висмута в периодической таблице. Это и был полоний — следующий после урана и тория радиоактивный элемент, вписанный в Периодическую таблицу (в том же 1898 году были открыты радий, а также группа благородных газов — неон, криптон и ксенон). Как потом выяснилось, полоний при нагревании легко возгоняется — его летучесть примерно такая же, как у цинка.

Супруги Кюри не спешили назвать черный налет на стекле, который даже нельзя было взвесить, новым элементом. Одной радиоактивности было мало. Коллега и друг супругов Кюри французский химик Эжен Анатоль Демарсе (1852—1903), специалист в области спектрального анализа (в 1901 году он открыл европий), исследовал спектр испускания черного налета и не обнаружил в нем новых линий, которые могли бы свидетельствовать о присутствии нового элемента. Спектральный анализ — один из самых чувствительных методов, значит, в налете этого вещества было очень мало. Тем не менее в статье,

опубликованной 18 июля 1898 года, супруги Кюри написали: «Мы думаем, что вещество, выделенное нами из урановой смолки, содержит неизвестный пока металл, являющийся по аналитическим свойствам аналогом висмута. Если существование нового металла будет подтверждено, мы предлагаем назвать его полонием, по родине одного из нас» (*Polonia* на латыни — Польша). Это единственный случай, когда еще не идентифицированный новый химический элемент уже получил название! Одновременно мадам Кюри послала заметку «О новом радиоактивном веществе, содержащемся в урановой смолке» в Варшаву своему кузену Иосифу Богускому, и это сообщение было опубликовано на польском языке почти одновременно с публикацией на французском в Париже.

Однако выделить весомые количества полония первооткрыватели смогли не сразу — его в урановой руде было слишком мало. Лишь в 1910 году, переработав много урановой руды, удалось получить образец, содержащий 0,1 мг полония. Но прославило супругов Кюри открытие не этого элемента, а радия.

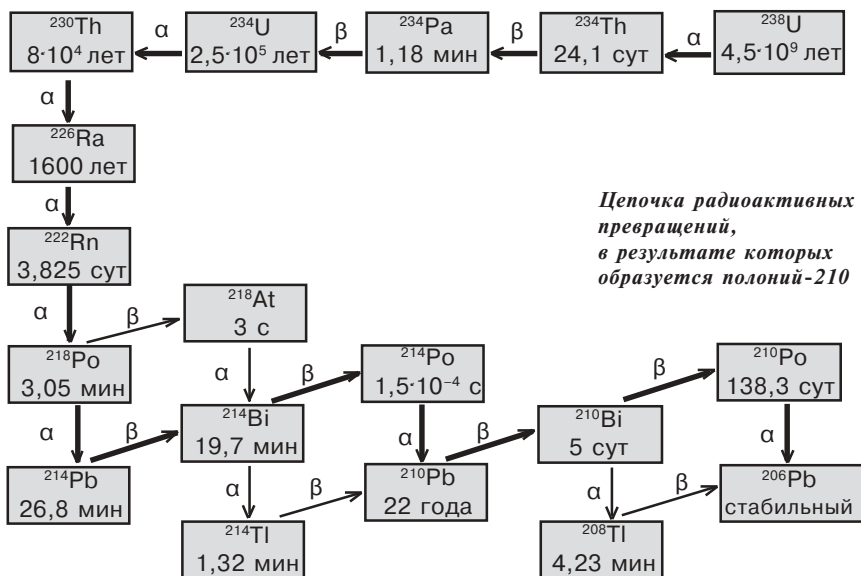
Пьер так увлекся результатами Марии, что бросил свои исследования по физической кристаллографии и начал помогать жене. «Ни один из нас не мог предвидеть, что, начиная эту работу, мы вступаем на путь новой отрасли знания, которым будем следовать до конца жизни», — писала Мария Кюри в автобиографии (ее опубликовали в Варшаве в 1935 году уже после смерти автора). В июле 1898 года появилась их совместная публикация «О новом радиоактивном веществе, содержащемся в урановой смолке», в которой впервые был введен термин «радиоактивность». Впоследствии Кюри писала по этому поводу: «Я назвала радиоактивностью способность испускать такие лучи и создала новый термин, принятый с тех пор в науке». На латыни *radius* — палочка, спица в колесе, а также *radius* круга и *lucis radiare* — испускать

лучи, сиять; в английском слово *radiant* (излучающий) появилось еще в XV веке. Таким образом, придуманный Кюри термин должен был означать самопроизвольное («активное») излучение некоторых веществ.

Работы супругов Кюри представил на заседаниях Французской академии Анри Беккерель, который за два года до этого открыл явление радиоактивности. Супруги Кюри не были членами академии. Пьера избрали лишь в 1905 году — за год до его трагической гибели, а Мария как женщина не могла стать французским академиком, зато в 1907 году ее избрали иностранным членом-корреспондентом Петербургской академии наук, а в 1926 году — почетным членом Академии наук СССР.

Изотопы полония и их излучение

Для полония известно 35 изотопов (включая восемь ядерных изомеров) с массовыми числами от 192 до 218, и все они радиоактивны с периодами полураспада ($t_{1/2}$) от $3 \cdot 10^{-7}$ секунды для ^{212}Po до 102 лет для ^{209}Po . Из них семь (с массовыми числами от 210 до 218) встречаются в природе в очень малых количествах как члены радиоактивных рядов тория, урана—радия и урана—актиния. Они имеют свои исторические названия, принятые еще в начале XX века, когда эти радионуклиды получали в результате цепочки распадов из «родительского» элемента — радия, тория или актиния: RaA (^{218}Po), RaC' (^{214}Po), RaF (^{210}Po), ThA (^{216}Po), ThC' (^{212}Po), AcA (^{215}Po) и AcC' (^{211}Po). Эти названия до сих пор можно встретить в книгах. Все остальные изотопы полония получены только искусственно. Наиболее долгоживущие изотопы полония — ^{209}Po , ^{208}Po и ^{210}Po . Их периоды полураспада составляют соответственно 102 года, 2,9 года и 138,4 суток. Иначе говоря, от полония-210 через 4,5 месяца останется лишь половина, через 14 месяцев — около 10%, через 2 года — менее 3%, через 3 года — 0,4%, через 4 года — всего 0,1%.



Легкие изотопы полония — чистые альфа-излучатели. Это означает, что при их распаде из ядра вылетают с огромной скоростью α -частицы (ядра гелия) с энергией от 6 до 7 МэВ (для сравнения: энергия самой прочной химической связи в миллион раз меньше). При α -распаде масса ядра уменьшается на четыре единицы, а заряд ядра — на две (смещение на две клетки Периодической таблицы влево). Начиная с ^{198}Po к α -распаду добавляется электронный захват (иначе — К-захват), при котором электрон с самой внутренней электронной оболочки атома (К-оболочки) попадает в ядро. При этом один протон превращается в нейтрон, масса ядра не меняется, а заряд уменьшается на единицу (смещение на одну клетку влево). Например, ^{198}Po на 70% распадается с испусканием α -частиц: $^{198}\text{Po} \rightarrow ^{194}\text{Pb} + ^4\text{He}$, а на 30% — путем К-захвата: $^{198}\text{Po} \rightarrow ^{198}\text{Bi}$. И ^{194}Pb , и ^{198}Bi неустойчивы и быстро распадаются.

Начиная с нуклида ^{199}Po , распад сопровождается γ -излучением, энергия которого может составлять от 0,17 до 2,6 МэВ, причем данный нуклид способен испускать γ -лучи разной энергии. Два тяжелых изотопа полония, ^{215}Po и ^{218}Po , в небольшой степени обладают также β -активностью. При β -распаде нейтрон в ядре превращается в протон и электрон, который и вылетает из ядра. При этом массовое число атома остается неизменным, а заряд увеличивается на единицу (смещение на одну клетку вправо). Более 99% самого тяжелого изотопа идут по пути α -распада и только 0,018% — по пути β -распада: $^{218}\text{Po} \rightarrow ^{218}\text{At} + e^-$.

Действие проникающей радиации на биообъекты сильно зависит от ее интенсивности и типа (так, α -частицы намного опаснее β -частиц при той же дозе). Для нуклида ^{210}Po почти 100% излучения приходится на α -частицы с энергией 5,3 МэВ. Такие частицы проходят в воздухе 3,8 см, но их полностью задерживает алюминиевая фольга толщиной 0,03 мм и даже листок бумаги; а в биологических тканях они проходят менее 0,05 мм, разрушая при этом соседние клетки. При распаде ^{210}Po возникает и γ -излучение с энергией 0,8 МэВ и большой проникающей способностью. Чтобы ослабить его в десять раз, требуется уже трехсантиметровый слой свинца, а для стократного ослабления понадобится свинцовая плита толщиной 5,5 см или полуметровый слой бетона. Однако γ -излучение ^{210}Po очень слабое: его интенсивность составляет всего лишь 0,0011% от общей радиации.

Малый пробег α -частиц в веществе делает обнаружение микроколичеств полония-210 трудной задачей. Даже если этот нуклид находится на поверхности какого-либо предмета, его сможет обнаружить не всякий счетчик Гейгера, потому что α -частицы задерживаются даже очень тонкой фольгой. Для обнаружения ^{210}Po можно провести анализ с помощью сцинтилляционного счетчика. Сцинтилляция (от лат. *scintillatio* — сверкание) — слабая вспышка света, возникающая в некоторых веществах под действием частиц высокой энергии. Другой чувствительный метод обнаружения — масс-спектрометрия. Он находит в пробах фемтограммы искомого изотопа.

Радиация есть везде, однако важен ее уровень. Вот пример. Природный калий состоит из трех изотопов — двух стабильных (^{39}K — его содержание в природном калии 93,26% и ^{41}K — 6,73%), а также одного радиоактивного, ^{40}K (0,012%, период его полураспада 1,3 млрд. лет). Человек, весящий 70 кг, содержит 140 г калия, из которых около 17 мг приходится на калий-40. Каждую секунду в теле этого человека происходит 4000 актов распада ^{40}K (и еще столько же — из-за распада содержащегося в теле «радиоуглерода», ^{14}C) с выделением частиц высокой энергии. Жизнь на Земле всегда сопровождалась такой «внутренней» радиацией (а также внешней, в том числе от космических лучей), и нельзя исключить, что она играла важную роль в эволюции, вызывая мутации. Но если бы период полураспада ^{40}K был не 1,3 млрд. лет, а 1,3 года, то те же 17 мг в теле человека убили бы его в считанные часы.

Полоний в природе

Кларк полония (содержание в земной коре) составляет $2 \cdot 10^{-14}$ %; в изверженных породах его больше. Образуется полоний в результате радиоактивного распада долгоживущих радиоактивных элементов — тория и урана. Его изотопы служат промежуточными членами длинных цепочек распада (так называемых серий или рядов). Сами уран и торий, а также их соединения в чистом виде практически не представляют опасности, поскольку распадаются очень медленно — их радиоактивность мала. Однако при их распаде образуется множество радионуклидов, которые в сумме дают более интенсивную и более опасную радиацию.

В ряду, который начинается с ^{232}Th ($t_{1/2} = 14$ млрд. лет) и заканчивается стабильным изотопом свинца ^{208}Pb , появляются в качестве шестого и девятого звеньев изотопы полония ^{216}Po ($t_{1/2} = 0,15$ с) и ^{212}Po ($t_{1/2} = 3 \cdot 10^{-7}$ с). Очень малое время жизни этих изотопов означает, что в природе они практически отсутствуют.

Родоначальник ряда урана—актиния — ^{235}U ($t_{1/2} = 700$ млн. лет), а конечный стабильный продукт — ^{207}Pb . В этом ряду изотопов полония тоже два, и они оба тоже короткоживущие: ^{215}Po ($t_{1/2} = 1,8 \cdot 10^{-3}$ с) и ^{211}Po ($t_{1/2} = 0,5$ с). Урана-235 в природном уране всего 0,72%, время жизни ^{211}Po и ^{215}Po мало, так что этих изотопов в природе тоже практически нет.

Ощутимые количества полония способны накопиться только в ряду

урана—радия, родоначальник которого — ^{238}U , а конечный продукт — ^{206}Pb . Поэтому природный полоний представлен практически одним нуклидом ^{210}Po . Среди членов этого ряда есть не только ^{210}Po (и еще два его изотопа), но также очень важные радионуклиды ^{226}Ra и ^{222}Rn . Один и тот же радионуклид может распадаться по двум направлениям, которые потом «сходятся», приводя к одному продукту. Чаще всего одно из направлений распада значительно преобладает. Например, ^{218}Po на 99,92% претерпевает α -распад и лишь на 0,02% — β -распад с образованием изотопа астата ^{218}At ; ^{210}Bi , помимо показанного на схеме β -распада, претерпевает также α -распад с образованием изотопа таллия ^{206}Tl — но лишь на $1,3 \cdot 10^{-4}$ %. Над каждой стрелкой приведены время полупревращения нуклида и тип распада.

Прежде чем перейти к герою повествования — полонию-210, несколько слов о его предшественнике — радоне. Это благородный газ, поэтому он постепенно, не вступая в химические реакции, просачивается из глубин земного шара к поверхности (в разных географических районах — в разных количествах) и попадает в воздух. На него приходится значительная часть дозы облучения, которую получает «средний» человек (в некоторых регионах — до 50%). Основная часть радона, попавшая при выдохе в трахею, бронхи и легкие, при выдохе выделяется обратно. Однако успевший образоваться из радона полоний-210 оседает в носоглотке, трахеобронхиальной и легочной областях, откуда через лимфу либо кровеносную систему разносится по всему организму. Радон хорошо растворяется в воде (в 22 раза лучше, чем азот), поэтому часть радона, попавшая в легкие при выдохе, может проникнуть через стенки легочных альвеол, раствориться в крови и затем распадаться с образованием полония. Принято говорить, что полоний-210 может попасть в легкие и с твердыми частицами табачного дыма, на которых он оседает при распаде радона. Однако вряд ли попавшие таким образом в организм единичные атомы полония представляют для него опасность, хотя бы по сравнению с радонами, которого вокруг нас неизмеримо больше.

Вернемся к ряду радиоактивных превращений урана-238. Этот изотоп распадается очень медленно — в течение многих миллиардов лет, что сопоставимо с возрастом Земли. Конечным продуктом распада служит нерадиоактивный свинец-206. Если атомы ура-

на будут находиться в земной коре в составе того или иного минерала достаточно долго, нескольких миллионов лет (лимитирующая стадия, как видно из схемы, — распад долгоживущего ^{234}U), и газообразный радон не будет из минерала улетучиваться, то наступит стационарное состояние. Это означает, что каждый член ряда образуется из своих предшественников точно с такой же скоростью, с которой распадается сам. При этом его количество в минерале в течение обозримого времени не меняется. Радиоактивность же всех членов ряда (общее число распадов атомов данного члена ряда в единицу времени) будет одинакова: она диктуется количеством имеющегося в минерале урана и, следовательно, скоростью его распада. Например, короткоживущий ^{218}Po в больших количествах проявлял бы исключительно высокую активность ($t_{1/2} = 3$ мин), но этого радионуклида в минерале исключительно мало. Поэтому его радиоактивность будет такой же, как и у долгоживущего ^{234}U : хотя уран-234 распадается медленно ($t_{1/2} = 245$ тысяч лет), зато его в минерале сравнительно много. Такое состояние для цепочки превращений радиохимии называют «радиоактивным равновесием».

Очевидно, что чем меньше период полураспада члена ряда, тем меньше его будет в смеси. Нетрудно показать, что отношение числа атомов N материнского элемента (урана-238) и его дочерних атомов равно отношению их периодов полураспада, то есть, например, $N(^{238}\text{U}) : N(^{226}\text{Ra}) : N(^{210}\text{Po}) = t_{1/2}(\text{U}) : t_{1/2}(\text{Ra}) : t_{1/2}(\text{Po}) = 4,5 \cdot 10^9 : 1,6 \cdot 10^3 : 0,38$. Сделав небольшую поправку на различие атомных масс этих нуклидов (238, 226 и 210), легко подсчитать, что при равновесии на 1 тонну чистого урана в его рудах приходится примерно 0,34 г радия и около 0,01 мг ^{210}Po — если весь полоний из тонны урана выделить, получится шарик диаметром 100 мкм. Но эта порошок ежесекундно излучает 1,7 млрд. α -частиц. Не удивительно, что хотя Мария Кюри не смогла получить осязаемые

количества полония, ей удалось идентифицировать этот элемент по его радиоактивности.

Приведенный ряд урана—радия позволяет оценить вероятность попадания природного полония в организм человека. Причем речь идет о людях, не занятых на урановых рудниках и не работающих с радионуклидами уранового ряда. Среднее содержание урана в земной коре — $3 \cdot 10^{-4}$ % по массе. В некоторых минералах уран встречается вместе с кальцием, а иногда частично замещает его в кристаллической решетке, так как их ионные радиусы близки. Таким образом, и в известняке, и в доломите, и в апатите могут содержаться весьма незначительные примеси урана. Все упомянутые минералы прямо или опосредованно применяются в сельском хозяйстве. Известняк и доломит — для раскисления почв, апатит — для получения минеральных удобрений (суперфосфатов). Таким образом, какие-то количества урана могут попасть на поля, а оттуда — в сельскохозяйственные растения. Однако по химическим свойствам элементы этого радиоактивного ряда отличаются друг от друга очень сильно (вспомним хотя бы, что радон — благородный газ). Значит, по пути от минерала к пищевому продукту или табаку уран практически полностью освободится от своих дочерних элементов, и уж давно — от радона. И чтобы из него снова получился полоний-210 нужно ждать очень долго. Поэтому для того, чтобы этот радионуклид проник в растения, нужно, чтобы он попал в удобрения независимо от урана, что крайне маловероятно. Кроме того, период полупревращения ^{210}Po — всего 4,5 месяца, что также снижает вероятность его попадания с продуктами сельского хозяйства в организм человека; во всяком случае, радия таким способом в него должно попасть намного больше.

Окончание статьи в следующем номере



Полоний: что нового?

И.А.Леенсон

В предыдущем номере было рассказано об открытии полония, его изотопах, нахождении в природе, радиоактивных превращениях и оценена вероятность попадания природного полония в организм человека. Причем речь шла о людях, не занятых на урановых рудниках и не работающих с радионуклидами уранового ряда. Среднее содержание урана в земной коре — $3 \cdot 10^{-4}$ % по массе. В некоторых минералах уран встречается вместе с кальцием, а иногда частично замещает его в кристаллической решетке, так как их ионные радиусы близки. Таким образом, и в известняке, и в доломите, и в апатите могут в принципе содержаться весьма незначительные примеси урана. Все упомянутые минералы прямо или опосредованно применяются в сельском хозяйстве. Известняк и доломит — для раскисления почв, апатит — для получения минеральных удобрений (суперфосфатов). Таким образом, какие-то количества урана могут попасть на поля, а оттуда — в сельскохозяйственные растения. Как уже упоминалось, на тонну урана в минералах приходится менее 0,1 мг полония, или 1 атом полония на 12 млрд. атомов урана. Это даже не иголка в стоге сена, а иголка в целом поле, заваленном сеном! Значит, в растение, выросшее на почве, куда с удобрениями попало немного урана, могут попасть в худшем (для нас) случае, вероятно, уже не микро-, а фемто- или даже аттограммы ($1 \text{ ат} = 10^{-18} \text{ г}$) полония, и пока продукты дойдут до потребителя, от них ничего не останется. Можно сделать и другую оценку. В книге Дж.Эмсли «Элементы» сказано, что в организме среднего человека содержится 0,1 мг урана. Значит, если бы между ним и ^{210}Po сохранялось радиоактивное равновесие, в человеке полония было бы в 10^{10} раз меньше, то есть 10^{-11} мг. Но достижение равновесия лимитируется ураном-234 (с периодом полураспада 250 000 лет). Кроме того, продукты превращения ^{238}U и других членов ряда постоянно выводятся из организма. Так что неудивительно, что в упомянутом справочнике Дж.Эмсли

Окончание, начало см. в №1, 2007

о полонии говорится: «Содержание в человеческом организме: нулевое».

Однако возможен другой механизм «отравления» полонием. Считается, например, что при курении он попадает в организм курильщика. Как это может случиться? Вот что говорит об этом в своем учебнике химии профессор Реймонд Чанг из Массачусетса. Известно, что при выращивании табака в почву вносят много фосфатных удобрений. Если в них попадет один из продуктов распада — радий, то он в почве будет медленно превращаться в радон. Газообразный радон концентрируется в почве и в приповерхностном слое воздуха под воздушным «куполом», который образован табачными листьями (см. фото). Дочерние продукты распадающегося радона прочно приклеиваются к поверхности листьев и проникают в них. Далее они быстро образуют радиоактивный свинец-210. Постепенно его концентрация достигает довольно высоких значений. При курении человек вдыхает с дымом мельчайшие твердые частицы, содержащие ^{210}Pb , которые оседают в дыхательных путях, а затем переносятся в печень, селезенку и в костный мозг. Медленно распадаясь, ^{210}Pb превращается в ^{210}Po , и это происходит в течение всего периода, когда человек курит. Постоянное облучение упомянутых органов и костного мозга увеличивает вероятность возникновения рака у курильщика.

Чтобы такой механизм сработал, в удобрение должен попасть не сам уран, а радий. Возможность этого процесса зависит от того, какие именно ископаемые были использованы для получения фосфатных удобрений и какова была технология их переработки.

Получение полония

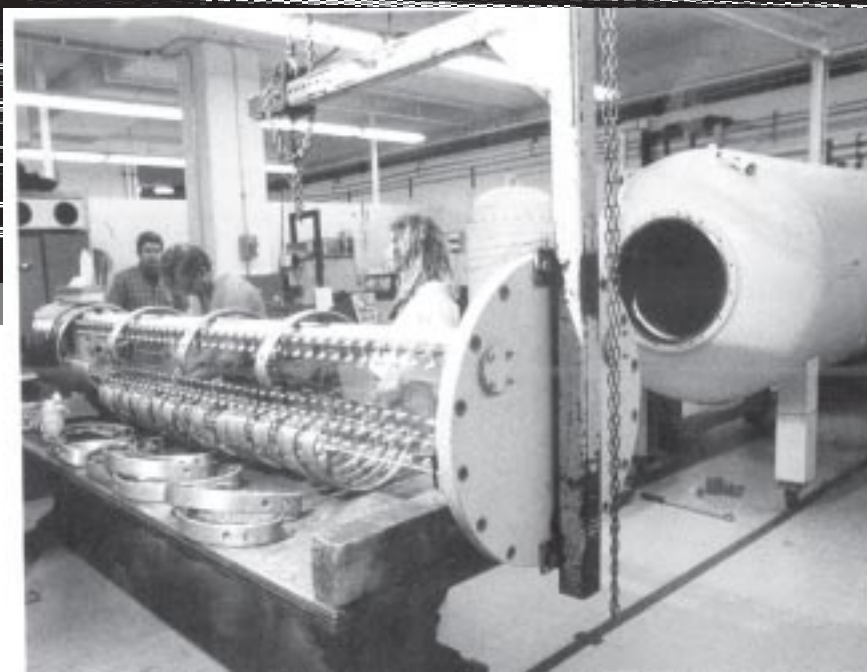
Полоний (речь идет только о его изотопе ^{210}Po) можно получить из природных источников или синтезировать. Первый способ малопродуктивен, но когда-то он был единственным. При переработке урановых руд 90% полония остается в отвалах гидратированного кремнезема, из кото-

рого его очень трудно извлечь. Поэтому используют другой метод: выделяют из руды предыдущие члены радиоактивного ряда и ждут, пока в них в результате распада накопится достаточно полония. Так, если выделить значительные количества ^{210}Pb (этому способствует его большое время жизни), то из него периодически можно «вылавливать» ^{210}Po путем отгонки. Когда-то применяли такой способ: выделяющийся из радия газообразный радон запаивали в стеклянные ампулы, и после полного его распада (на это требовалось чуть больше месяца) в них появлялся тот же ^{210}Pb . Можно отметить в связи с этим, что дочь Марии Кюри Ирэн в 1925 году защитила докторскую диссертацию, посвященную α -излучению полония. Она и ее муж Фредерик (в будущем оба — лауреаты Нобелевской премии по химии) располагали мощным для того времени полониевым источником α -частиц.

Сейчас ^{210}Po синтезируют путем облучения нейтронами природного висмута, который содержит только нуклид ^{209}Bi , в ядерных реакторах (промежуточно образуется β -активный изотоп висмута-210): $^{209}\text{Bi} + n \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} + e^-$ (период полураспада ^{210}Bi равен 5 суткам). При этом



Табачное поле



Современный масс-спектрометр в процессе сборки

интенсивность нейтронного потока должна быть исключительно высокой. Так, если на 1 см^2 каждую секунду будет попадать 500 млрд. нейтронов, то через месяц облучения в 100 г висмута образуется только 2 мкг полония. Увеличение плотности нейтронного потока до 100 трлн. в секунду даст в том же количестве висмута за месяц 0,4 мг ^{210}Po . Далее полоний можно отделить от висмута отгонкой в вакууме при нагревании — как это делала Мария Кюри. Чистый полоний получают гальваническим методом, осаждая его из раствора в азотной кислоте на катоде. Эти данные наглядно показывают огромные трудности синтеза граммовых и даже миллиграммовых количеств полония.

Первый образец чистого полония был получен только в марте 1944 года в Дейтоне (штат Огайо). В России методику выделения полония разработала Зинаида Васильевна Ершова (1905–1995). В 1937 году она была командирована в Париж, в Институт радия в лабораторию Марии Кюри (руководимую в то время Ирэн Жоллио-Кюри). После этой командировки коллеги стали называть ее «русской мадам Кюри». Под научным руководством З.В.Ершовой в СССР было создано постоянно действующее, экологически чистое производство полония, что позволило также реализовать программу запуска луноходов, в которых полоний использовали как источник тепла.

Полоний-210 — предпоследний перед свинцом член радиоактивного ряда урана — радия. Зная его период полураспада, нетрудно подсчитать, что каждые сутки распадается примерно 0,5%

полония и образуется столько же свинца. Если с образцом полония после его синтеза не проводили никаких манипуляций, то, проанализировав этот образец на содержание полония и свинца, можно определить, как давно этот образец был получен. Например, через 4,5 месяца число атомов полония и свинца в образце сравняются, через 9 месяцев свинца будет уже втрое больше и т. д.

Для получения более долгоживущих изотопов ^{208}Po и ^{209}Po можно использовать ядерные реакции $^{207}\text{Pb} + \alpha \rightarrow ^{208}\text{Po} + 3n$, $^{209}\text{Bi} + p \rightarrow ^{208}\text{Po} + 2n$, $^{209}\text{Bi} + d \rightarrow ^{208}\text{Po} + 3n$, $^{209}\text{Bi} + p \rightarrow ^{209}\text{Po} + n$, $^{209}\text{Bi} + d \rightarrow ^{209}\text{Po} + 2n$, где d — ускоренные дейтроны (ядра дейтерия), облучение природного висмута проводят в циклотроне. Все эти методы позволяют получить лишь ничтожные количества ^{208}Po и ^{209}Po , достаточные только для изучения их радиоактивных свойств.

Свойства полония

Полоний — один из самых опасных радиоэлементов. Эксперименты с ним требуют соблюдения строжайших мер безопасности. Исследователь должен быть надежно защищен от попадания даже малейших следов этого элемента в дыхательные пути, в пищеварительный тракт. Недопустим также контакт полония или его химических соединений с кожей. Несмотря на все эти трудности, физические и химические свойства полония и его соединений изучены. Полоний — мягкий серебристо-серый металл, похожий на свинец, с температурой плавления 254°C . Это тяже-

лый металл, его плотность близка к $9,5 \text{ г/см}^3$ — больше, чем у меди, но меньше, чем у серебра. Кстати, плотность полония определена не непосредственным измерением, а путем рентгенографического определения параметров кристаллической решетки. Это — следствие высокой радиоактивности: она не позволяет получать значительные количества компактного металла, плотность которого можно было бы определить непосредственно. Непрерывная бомбардировка α -частицами собственной кристаллической решетки полония приводит к тому, что каждый ее атом в среднем раз в сутки меняет свое место. Это делает рентгенограммы полония размытыми и затрудняет их расшифровку. Тем не менее исследователи сумели установить, что существуют две кристаллические модификации полония. Низкотемпературная кубическая модификация (ее плотность 9,496) при нагревании выше 36°C переходит в гексагональную (плотность 9,398).

Известно, что препараты радия ($t_{1/2} = 1600$ лет) у Марии Кюри светились в темноте. Что уж говорить о полонии-210! Он не только светится, но и очень сильно нагревается за счет поглощения собственных α -частиц, несущих огромную энергию. Ведь при равных массах полоний в 4500 раз активнее радия. Кусочек полония размером с наперсток выделяет около 2 кВт тепловой энергии. Огромное тепловыделение помогает определять количества полония-210 по скорости выделения теплоты, но этот способ удобен, если полония достаточно много — более 0,1 мг.

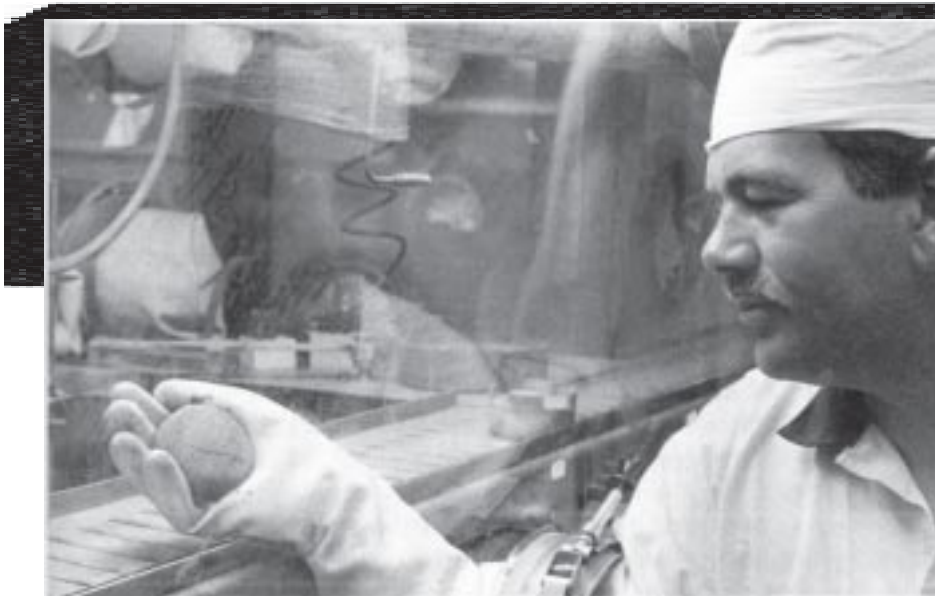
Если получить весомые количества полония, от них необходимо непрерывно отводить теплоту, иначе полоний расплавится, а затем испарится. Но даже когда от образца эффективно отводят тепло, от его поверхности отрываются микрочастицы металла. Поэтому металлический полоний легко образует в воздухе мельчайшие частицы аэрозоля, что резко увеличивает опасность работы с ним. Этот эффект типичен для сильно радиоактивных металлов и объясняется быс-

трым накоплением на них отрицательных зарядов при вылете в воздух положительно заряженных α -частиц. Кроме того, осевшие на мельчайших частицах пыли атомы полония в результате механической отдачи при вылете α -частиц приводят к тому, что такие пылинки совершают «прыжки» и потому способны отрываться от поверхностей, на которые они осели.

Полоний кипит при сравнительно невысокой температуре — 949°C , и это определяет его летучесть (для сравнения: температура кипения свинца — 1710°C , олова — 2360°C). В парах полоний находится в виде молекул Po_2 . Летучесть полония облегчает его очистку, а также перемещение микроколичеств металла из одной части аппаратуры в другую путем их нагрева и охлаждения. При 25°C с 1 см^2 поверхности металла испаряется в секунду более 100 млн. атомов, создавая в замкнутом объеме давление пара 10^{-11} мм рт. ст. А вблизи температуры плавления с той же поверхности за 1 секунду испаряется уже 10^{17} атомов полония, создавая смертельное для человека давление паров 10^{-3} мм рт. ст. При таком давлении в литре воздухе содержится 6,4 мкг полония, а смертельная доза составляет порядка 0,1 — 0,2 мкг. Так что с ощутимыми количествами полония работать трудно.

Для изучения химических свойств полония применяется только его изотоп ^{210}Po . Более долгоживущие изотопы для этой цели не используются: получить их трудно, а химические свойства одинаковы. По химическим свойствам полоний несколько похож на висмут, а также на свой ближайший аналог — неметалл теллур, и проявляет типичные для элемента VI группы степени окисления -2 , $+2$, $+4$, $+6$. На воздухе полоний медленно окисляется (быстро — при нагревании до 250°C) с образованием красного диоксида PoO_2 . При охлаждении до комнатной температуры этот оксид становится желтым из-за перестройки кристаллической решетки. Сероводород из растворов солей полония осаждает черный сульфид PoS . Сульфат полония $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ белого цвета.

В разбавленной соляной кислоте полоний медленно растворяется, образуя розовые растворы (цвет ионов Po^{2+}): $\text{Po} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{PoCl}_2 + \text{H}_2$, однако под действием собственной радиации дихлорид превращается в желтый тетрахлорид PoCl_4 . Разбавленная азотная кислота пассивирует полоний, а концентрированная быстро его растворяет. С неметаллами VI группы полоний роднят реакция с водородом, при которой образуется летучий гидрид PoH_2 (т. пл. -35°C ,



Работа с радиоактивными препаратами — герметичный бокс с прозрачными стенками, герметичные резиновые перчатки.

Человек держит кусок плутония-239 — альфа-излучателя с небольшим испусканием гамма-лучей (как и у полония-210). Его период полураспада более 24 тысяч лет, но он всегда теплый из-за саморазогрева

т. кип. $+35^\circ\text{C}$, легко разлагается), реакция с металлами (при нагревании) с образованием твердых полонидов черного цвета (Na_2Po , Ag_2Po , BePo , MgPo , CaPo , ZnPo , HgPo , PbPo , NiPo , PtPo) и реакция с расплавленными щелочами с образованием полонидов и солей полониевой кислоты: $3\text{Po} + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{Po} + \text{Na}_2\text{PoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. С хлором полоний реагирует при нагревании, образуя ярко-желтые кристаллы PoCl_4 , с бромом получают красные кристаллы PoBr_4 , с иодом уже при 40°C — черный летучий иодид PoI_4 . Известен и белый тетрафторид полония PoF_4 . При нагревании тетрагалогениды разлагаются с образованием более стабильных дигалогенидов — рубиново-красного PoCl_2 и фиолетово-коричневого PoBr_2 . Известны комплексные галогениды, например $(\text{NH}_4)_2\text{PoBr}_6$. В растворах полоний существует в виде катионов Po^{2+} , Po^{4+} , анионов PoO_3^{2-} , PoO_4^{2-} , а также разнообразных комплексных ионов, например PoCl_6^{2-} .

Сильная радиоактивность полония отражается на свойствах его соединений, которые почти все очень быстро разлагаются. Так, практически невозможно получить органические соли органических кислот: они обугливаются уже в момент синтеза. Из иодата полония быстро выделяется свободный иод, из аммиачных комплексов галогенидов — свободный металл (восстановителем здесь служит атомарный водород, который образуется при разложении молекул аммиака под воздействием радиации). Из водных растворов соедине-

ний полония медленно выделяются пузырьки газа, а в растворе образуется перекись водорода. И даже в стеклянной посуде с сухим соединением полония из-за α -облучения уже через несколько дней появляются заметные трещины — в тех местах, где вещество соприкасалось со стеклом. Такие стеклянные сосуды становятся очень хрупкими. Если соединение полония содержало воду, она разлагается на кислород и водород, которые в герметичной ампуле повышают давление. Оно повышается также из-за непрерывно образующегося гелия. В результате маленькая ампулка с полонием уже через неделю может взорваться.

Полоний при попадании в организм можно считать одним из самых ядовитых веществ: для ^{210}Po предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе составляет количество, при котором за 1 с в 1 м^3 распадается не более одного его атома. Это соответствует содержанию полония $6 \cdot 10^{-14}$ г на 1 м^3 воздуха. Полоний при вдыхании почти в 170 млн. раз «токсичнее» синильной кислоты. То есть при гипотетическом распылении 1 г полония в воздухе ПДК будет превышена в 10 000 кубических километрах воздуха — в слое атмосферы высотой 100 м и площадью 100 тыс. кв. км, что намного больше площади Московской области.

Применение полония

Применение находит только ^{210}Po , его более долгоживущие изотопы прак-



тически недоступны. Удобное время жизни ^{210}Po позволяет использовать его как источник энергии в атомных батареях космических кораблей. В этом отношении он превосходит другие компактные «атомные» источники энергии. Такой источник энергии работал, например, на «Луноходе-2», обогревая аппаратуру во время долгой лунной ночи, когда за бортом было минус 130°C . Полоний может давать не только тепло, но и электроэнергию. Для этого в контейнер с полонием (как правило, используют не чистый металл, а его сплав со свинцом) помещают горячие спаи термопар, тогда как холодные спаи находятся снаружи. Мощность полониевых источников энергии со временем убывает — вдвое каждые 4,5 месяца. Свойство полония ионизировать воздух в очень ограниченных масштабах используют для снятия электростатических зарядов.

Полоний удобно применять для исследования воздействия α -излучения на различные вещества. Как α -излучатель полоний в виде сплава с бериллием применяют для изготовления удобных источников нейтронов: $^9\text{Be} + ^4\text{He} \rightarrow ^{12}\text{C} + n$. Эти компактные источники удобны для определения состава различных материалов (нейтронно-активационный анализ). Но есть у таких источников и другое применение. Так, сообщалось, что в 2004 году инспекторы Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) обнаружили в Иране программу по производству полония. Это привело к подозрению, что он может быть использован для «запуска» с помощью нейтронов цепной ядерной реакции в уране, приводящей к ядерному взрыву.

Неожиданное применение нашел полоний-210 в криминалистике для обнаружения мастерски сделанных подделок картин старинных мастеров. Такая датировка основана на измерении радиоактивности свинцовых белил. Для художников свинцовые белила в течение многих столетий были одним из наиболее важных пигментов (в настоящее время из-за ядовитости соединений свинца ис-

пользуют цинковые и титановые белила). Белила получали из свинцовых руд, которые всегда содержат радиоактивный уран. Один из промежуточных продуктов распада — радионуклид ^{210}Pb .

Идея метода проста. Пока свинец находится в составе руды, происходит как распад ^{210}Pb , так и его непрерывное образование. Поэтому в течение многих тысячелетий его содержание в руде остается постоянным. Но при переработке руды свинец отделяют от других элементов. С этого момента образование ^{210}Pb уже не поддерживается предшествующими радиоактивными элементами, поэтому его содержание, а следовательно, и радиоактивность с годами снижаются. Это позволяет датировать время изготовления белил, вернее, время выделения свинца из руды. В этом смысле анализ по свинцу напоминает известный метод радиоуглеродной датировки древних объектов по углероду-14.

В случае свинца дело осложняется тем, что неизвестно, сколько было ^{210}Pb в конкретной руде в момент ее переработки. Поэтому простое определение остаточного количества ^{210}Pb в белилах мало что дает, и используется другая методика. Суть ее в следующем. При химической переработке руды для извлечения из нее свинца значительная часть других элементов бывает удалена. Значительная — но не вся; например, радий очень трудно отделить от свинца полностью (с этим сталкивалась и Мария Кюри), и в свинце всегда остаются очень малые его количества. В любом случае после извлечения из руды свинца радиоактивное равновесие нарушается: образование ^{210}Pb уже не «поддерживается» малыми количествами радия в нем, так что скорость распада свинца становится значительно больше, чем у радия. Но по прошествии многих десятилетий баланс радий/свинец постепенно будет восстанавливаться, так что лет через 150 — 200 скорость распада этих нуклидов снова станет одинаковой (хотя и значительно меньшей, чем в исходной руде). Этим фактом и можно вос-

пользоваться, чтобы определить, давно ли был добыт свинец. Сделать это можно только с помощью очень чувствительных и небольших по размерам твердотельных детекторов излучения, регистрирующих не только интенсивность, но и энергию частиц и, следовательно, позволяющих отличить одни радионуклиды от других. Однако по чисто техническим причинам вместо измерения активности ^{210}Pb измеряют равную ему активность ^{210}Po . Поэтому на практике измеряют соотношение активностей ^{226}Ra и ^{210}Po .

Этот метод был применен в 1967 году американским исследователем Бернардом Кейшем с сотрудниками. Измерения подтвердили, что в художественных свинцовых белилах, изготовленных в разных странах в XX веке, активность ^{210}Po (а следовательно, и ^{210}Pb) была намного больше, чем радия. Когда удалось достать образцы белил, изготовленных в Англии, Франции и США в XIX веке, оказалось, что активность полония в них также превышает активность радия, хотя уже не так сильно. Наконец, для образцов из XVIII века активности обоих радионуклидов были примерно одинаковыми. Таким способом было доказано, что некоторые картины «старых мастеров», которые до этого считались подлинными, на самом деле — подделки.

Другие долгоживущие изотопы полония пока не получили заметного практического применения из-за сложности их синтеза.

Что еще можно прочитать о полонии:

Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993.

Вдовенко В.М. Современная радиохимия. М., 1969.

Несмеянов Ан.Н. Радиохимия. М., 1978.

Бэгналл К. Химия селена, теллура и полония. М.: Атомиздат, 1971.

Ампелогова Н.И. Радиохимия полония. М.: Атомиздат, 1976.

