

УДК 541 : 15; 539.104

## РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАДИОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

*B. B. Громов*

Проведен анализ работ по действию собственного излучения радиоактивных неорганических солей на их радиационно-химическую стойкость. Рассмотрены основные закономерности радиационно-химических процессов в радиоактивных солях; обсуждается влияние атомов отдачи, возникающих при радиоактивном распаде, химических примесей и самозаряжения на механизм радиолиза радиоактивных соединений.

Детально разобрано влияние изменения интенсивности самооблучения на выход продуктов разложения некоторых радиоактивных солей (сульфаты металлов второй группы).

Библиография — 55 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	121
II. Первичные радиационные процессы в радиоактивных препаратах . . . . .	122
III. Саморадиолиз радиоактивных препаратов . . . . .	127

### I. ВВЕДЕНИЕ

Уже через несколько лет после открытия радиоактивности А. Беккерелем и первых работ Склодовской-Кюри<sup>1</sup> радиоактивные изотопы стали применять как индикаторы для качественного и количественного определения некоторых элементов, при изучении строения химических соединений, а также для наблюдения за ходом процессов, в которых участвуют вещества, содержащие радиоактивную метку. Все подобного рода эксперименты основаны на предположении, что физико-химические свойства изотопов одного и того же элемента идентичны, а влиянием излучения радиоактивного изотопа на исследуемые объекты можно пренебречь<sup>2</sup>. Первое условие выполняется, если различие в массах изотопов относительно невелико, т. е. практически оно может считаться выполненным для элементов  $Z > 10^3$ . Второе условие соблюдается далеко не во всех случаях. Очень часто радиационно-химические процессы в изучаемых системах оказывают существенное влияние на физико-химические свойства радиоактивных соединений<sup>4, 5</sup>. Это особенно относится к твердым радиоактивным препаратам, в которых нарушения, вызванные излучением, могут накапливаться и сохраняться длительное время.

По мере развития атомной промышленности и более широкого использования радиоактивных изотопов в науке и различных областях народного хозяйства все чаще возникает необходимость изучения свойств высокорадиоактивных препаратов, которые непрерывно подвергаются самооблучению. Например, в атомной технологии и при изготовлении меченых соединений приходится обращаться с препаратами, удельная радиоактивность которых достигает нескольких кюри и десятков кюри на грамм. Поэтому с практической точки зрения бывает чрезвычайно важно оценить влияние самооблучения на различные свойства

высокорадиоактивных препаратов, определить их радиационную стойкость.

Для решения этих задач часто нельзя ограничиться только исследованием моделирующего действия внешнего облучения на рассматриваемые системы. Между самооблучением и внешним облучением даже при одинаковой природе и энергии бомбардирующих частиц существуют определенные отличия: а) самооблучение непрерывно во времени (пока существует радиоактивный изотоп); б) как правило, мощность дозы при самооблучении низка; в) действие самооблучения даже при малой энергии частиц, равномерно по всему объему твердого тела любых размеров (конечно, если радиоактивный изотоп распределен однородно по всему образцу); г) в результате радиоактивного распада в исследуемой системе образуются химические примеси, которые могут быть в различных валентных формах; д) в радиоактивных препаратах существенную роль играют ядра отдачи.

Перечисленные особенности, присущие радиоактивным соединениям, указывают на необходимость тщательного исследования радиационно-химических процессов в радиоактивных солях. К сожалению, работ на эту тему к настоящему времени опубликовано не так уже много, и обобщения материала, который имеется в литературе, до сих пор не было. В данном обзоре делается попытка восполнить этот пробел.

Следует оговориться, что вопросы химии горячих атомов (а также саморадиолиза органических веществ), часто близкие к вопросам радиационной химии твердых радиоактивных соединений, мы не рассматриваем. Эта область исследования имеет самостоятельное значение и в основном относится к изучению явлений в препаратах, облученных нейтронами, измерению распределения изотопов между отдельными химическими формами и разделению изотопов с использованием эффекта Сцилларда—Чалмерса. Полные сведения по этим вопросам можно найти в публикациях<sup>3, 6–9</sup>.

## II. ПЕРВИЧНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАДИОАКТИВНЫХ ПРЕПАРАТАХ

Природа и накопление первичных продуктов радиолиза радиоактивных кристаллических соединений полнее всего изучена на примере радиоактивных сульфатов бария, стронция, кальция, магния и калия<sup>10–16</sup>. Кроме того, отдельные эксперименты были выполнены с карбонатами некоторых элементов<sup>17–21</sup>, формиатом кобальта<sup>22</sup> и другими соединениями.

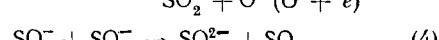
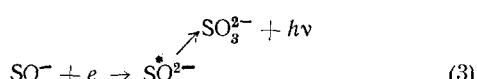
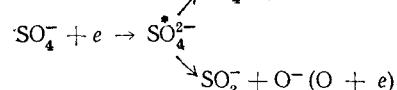
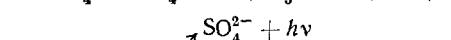
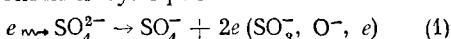
Самооблучение  $\beta$ -частицами даже низких энергий может приводить к значительным радиационно-химическим изменениям. Например, при  $\beta$ -распаде трития ( $\bar{E} \approx 5 \text{ кэв}$ ) возможен разрыв связей химического соединения<sup>23</sup>, в составе которого содержится  $\text{H}_3^3$ . Если в радиоактивном препарате созданы такие условия, что отжиг радиационных нарушений не идет, то дефекты могут постепенно накапливаться до значительных концентраций<sup>24, 25</sup>. Так, Ламби через 5 мин. после начала опытов методом ЭПР обнаружил накопление парамагнитных центров (п. м. ц.) в замороженной при 4,2 и 77° К смеси трития и криптона<sup>26, 27</sup>.

Введение  $\alpha$ -излучателей в кристаллы сложных солей вызывает более глубокие радиационно-химические изменения, чем введение  $\beta$ -радиоактивных изотопов. Радиационные нарушения (регистрируемые методом ЭПР) в  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре наблюдались сразу же после добавления к соли 3 мкюри/г  $^{241}\text{Am}$ <sup>28</sup>. В то же время  $\beta$ -излучение прометия, содержащегося в данном соединении в таких же

количествоах ( $\approx 3$  мкюри/г), как и америций, действует настолько слабо, что сигнал ЭПР появился лишь через три недели после приготовления соли. Авторы считают, что радиационные дефекты, обнаруженные в  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , соответствуют  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^{2-}$  радикалам, которые возникают в исследуемой соли и после облучения ее  $\gamma$ -квантами. Бойд и Вард показали, что радиолиз  $\text{LiBrO}_3$  в результате деления  ${}^6\text{Li}$  после захвата нейтрона идет в 5 раз интенсивнее, чем при действии  $\gamma$ -излучения  ${}^{60}\text{Co}$  в подобных же условиях, поглощенная доза  $(1 \div 40) \cdot 10^{22}$  эв/М<sup>29</sup>.

Следует отметить, что в обоих случаях образуются одинаковые продукты, т. е. механизм радиолиза существенно не изменяется от метода облучения. Однако на результаты опытов большое влияние оказывает увеличение линейной передачи энергии (ЛПЭ) при облучении нейтронами и последующее деление  ${}^6\text{Li}$ . Эти процессы, как известно, сопровождаются значительным повышением температуры в треках, что ускоряет радиационно-термическое разложение бромата лития.

Тщательные исследования, выполненные с радиоактивными ( ${}^{35}\text{S}$ ) сульфатами бария, кальция, стронция<sup>10-12</sup>, магния и калия<sup>14-16, 31-32</sup> показали, что как в радиоактивных, так и неактивных солях возникают радиационные дефекты одинаковой природы. В этом смысле действие внешнего облучения и самооблучения эквивалентны. Основными первичными продуктами («дефектами») для названных солей являются ион-радикалы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{SO}_3^-$ . При длительном хранении радиоактивных препаратов в них идет постепенное образование радикалов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_2^-$  и, по-видимому,  $\text{SO}_2$ <sup>16, 32</sup>. Кроме этих продуктов при низких температурах образуется заметное количество и других, менее устойчивых радиационных дефектов, природа которых не установлена. Сохраняется в основных чертах механизм радиолиза, который справедлив и для нерадиоактивных сульфатов:



Основное отличие между облученными извне и радиоактивными солями заключается в изменении соотношения концентраций п. м. ц. Так, для  $\text{SrSO}_4^*$  с начальной удельной радиоактивностью  $\sim 100$  мкюри/г после выдерживания его в течение четырех лет получено соотношение  $C(\text{SO}_4^-)/C(\text{SO}_3^-)$  равное 16,5 (поглощенная доза  $2 \cdot 10^{22}$  эв/г). В облученном извне сульфате стронция (доза  $5 \cdot 10^{22}$  эв/г) это соотношение равно 0,5. Следовательно, в радиоактивных препаратах образуются, главным образом,  $\text{SO}_4^-$ -ион-радикалы, а радикалов  $\text{SO}_3^-$  образуется очень мало. В то же время при облучении ускоренными электронами и  $\gamma$ -квантами (сравнимые температурные условия и дозы) концентрация  $\text{SO}_3^-$ -радикалов заметно увеличивается. Полученные результаты, вероятно, объясняются следующим образом. Средняя энергия  $\beta$ -частиц  ${}^{35}\text{S}$  ( $\approx 55$  кэв) приблизительно в 10 раз ниже средней энергии комптоновских электронов (410 кэв) от  $\gamma$ -квантов  ${}^{60}\text{Co}$  и гораздо ниже энергии ускоренных электронов. Поэтому в первом случае (или при низкой энергии излучения внешнего источника) преобладают ионизационные эффекты с образованием в кристаллах радиоактивных сульфатов ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$ , а при  $\gamma$ -облучении ( ${}^{60}\text{Co}$ ) и облучении ускоренными электронами увеличивается вероятность разрыва S—O-связей с образованием

$\text{SO}_3^-$ -ион-радикалов. Нужно заметить, что данная трактовка результата-  
това нуждается в дополнительной экспериментальной проверке.

На соотношение  $\text{SO}_4^-$  и  $\text{SO}_3^-$ -ион-радикалов оказывает влияние также и температура облучения: при низких температурах, в основном, образуются  $\text{SO}_4^-$ -радикалы, при комнатной температуре  $\text{SO}_3^-$ . Следовательно, повышение температуры ускоряет диссоциацию возбужденных сульфат-ионов по реакциям (2)<sup>31, 32</sup>. Это соответствует и экспериментальным данным по определению термической устойчивости ион-радикалов в сульфатах<sup>31-33</sup>. Наиболее устойчив  $\text{SO}_2^-$ , который, например, отжигается в сульфате стронция только при  $\sim 500^\circ$ ; ион-радикал  $\text{SO}_4^-$  начинает исчезать даже при комнатной температуре. Вероятно, взаимопревращения и рекомбинация п. м. ц. при длительном хранении радиоактивных солей даже при комнатной температуре в значительной степени также определяют различия в соотношении радикалов по сравнению со случаем облученных извне образцов.

Изменение соотношения первичных и вторичных продуктов радиолиза может зависеть не только от длительности самооблучения, но также от появления примесей и влияния процессов ионизации, сопровождающих радиоактивный распад, на ход последующих радиационно-химических превращений. Так, при  $\beta$ -распаде радиоактивного  $^{143}\text{La} \sim 60\%$  образующихся атомов церия оказывается в 4-валентном состоянии, остальные в 3-валентном<sup>34</sup>. Внешнее облучение ускоренными электронами таких эффектов не дает.

Радикалы, образующиеся под облучением, постепенно накапливаются и достигают предельной концентрации<sup>35-37</sup>. Это происходит в результате кинетических эффектов непосредственно в зоне действия излучений, или как следствие post-процессов в термодинамически неравновесной системе. Если радикалы устойчивы при комнатной температуре (т. е. исчезают после прекращения облучения медленно), то легко получить кривые накопления п. м. ц. На рис. 1 показана зависимость общего количества возникающих п. м. ц. в сульфате стронция от удельной радиоактивности соли в интервале 0,1—50 мкюри/г. Время выдержки препаратов во всех случаях было одинаковым и составляло 55 дней, так как концентрация п. м. ц. достигает через 55 дней максимума. Подобный характер изменения количества п. м. ц. наблюдается у всех исследованных радиоактивных сульфатов.

Одна из особенностей радиоактивных кристаллических сульфатов, содержащих «мягкий»  $\beta$ -излучатель ( $^{35}\text{S}$ ) состоит в том, что значение  $G$  (п. м. ц.) у них выше, чем у облученных нерадиоактивных солей (см. таблицу), и максимальная концентрация п. м. ц. ( $\hat{C}$ ) обычно превосходит аналогичные величины для случая облученных извне препаратов, рис. 2.

Подобные соотношения между  $C_{\text{облуч.}}$  и  $C_{\text{радиоакт.}}$  характерны для всех изученных образцов, особенно при малых поглощенных дозах. Вероятно, это связано с тем, что радиационно-химический выход в радиоактивных солях соответствует количеству п. м. ц. в зоне непрерывного действия радиации. Следовательно, в любой момент времени пока идет самооблучение  $C_{\text{радиоакт.}}$  должно превосходить  $C_{\text{облуч.}}$  на величину, которая соответствует количеству п. м. ц., быстро рекомбинирующих после прекращения облучения (предполагается, что дозы и мощности доз в сравниваемых образцах одинаковы). Действительно, согласно экспериментальным данным в радиоактивных сульфатах  $C_{\text{радиоакт.}} \approx (2-10) C_{\text{облуч.}}$ . Поэтому и значение выходов п. м. ц. у радиоактивных солей выше, чем у облученных извне.

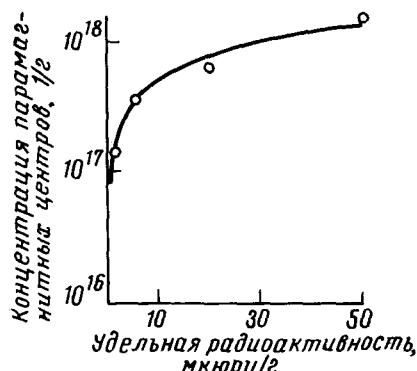


Рис. 1. Зависимость концентрации парамагнитных частиц, от удельной радиоактивности  $\text{Sr}^{*}\text{SO}_4$ . Время выдержки 55 дней, температура комнатная<sup>11</sup>

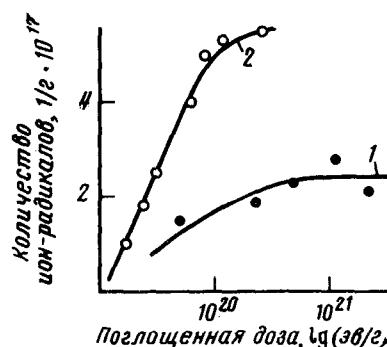


Рис. 2. Накопление парамагнитных центров в сульфате бария, температура комнатная: 1 —  $\gamma$ -облученная соль; 2 — радиоактивный  $\text{Ba}^{*}\text{SO}_4$  (20 мкюри/г)

В работе<sup>13</sup> показано, что появление максимума на кривых « $C$  (п. м. ц.) — время» и постоянство соотношения « $C > C_{\text{облуч.}}$ » можно объяснить изменением интенсивности самооблучения во времени по экспоненциальному закону, если принять, что радиационные нарушения обратимы, отжигаются как в результате их непосредственной рекомбинации, так и под влиянием собственно излучения (радиационный отжиг). Этим условиям удовлетворяет возникновение и гибель радикалов под облучением по механизму «отрыв — присоединение» электронов, что характерно, например, для радиоактивных сульфатов в случае образования ион-радикала  $\text{SO}_4^{2-}$ . При данных ограничениях и принимая во внимание, как в<sup>37, 38</sup>, что отжиг и возникновение дефектов идет по мономолекулярному механизму, можно получить следующую формулу<sup>13</sup>:

ТАБЛИЦА  
Характеристика радиационной устойчивости сульфатов

Вещество	Сингония кристалла	Радиус картина, Å	Электронная доля $\text{SO}_4^{2-}$	Энергия кристаллической решетки, ккал/моль	Свободный объем элементарной ячейки, Å <sup>3</sup>	Самооблучение, 25°		Внешнее $\gamma$ -облучение, 30°	
						Начальная удельная радиоактивность, мкюри/г (серебро-35)	G (п. м. ц.)	G (п. м. ц.)*	( $\text{SO}_3^- + \text{SO}_2^-$ )
$\text{BaSO}_4$	Ромбическая	1,43	0,46	589	88	20	0,7	$0,5 \pm 0,18$	$(4 \pm 2,0) \cdot 10^{-2}$
$\text{SrSO}_4$	То же	1,23	0,56	612	67	50	2,5	$0,3 \pm 0,15$	$(2 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$
$\text{CaSO}_4$	»	1,09	0,71	647	76	50	—	$(4 \pm 1,6) \cdot 10^{-2}$	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-3}$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	1,09	0,46	635	165	50	0,2	—	—
$\text{K}_2\text{SO}_4$	Ромбическая	1,32	0,5	432	136	—	—	$5 \pm 1 \cdot 10^{-3}**$	$1 \cdot 10^{-4}$

\* G (п. м. ц.) относится ко всей сумме парамагнитных центров, возникающих под облучением, но так как  $\text{SO}_4^{2-} > (\text{SO}_3^- + \text{SO}_2^-)$  группа, то G (п. м. ц.) соответствует в основном первичным продуктам радиолиза —  $\text{SO}_4^{2-}$ -ион-радикалам.

\*\* Определения выполнялись при  $-196^\circ$ .

$$\dot{C}_t = a \exp \left[ \frac{b}{\lambda} \exp(-\lambda t) - at \right] \int_0^t \exp \left[ (a - \lambda) t - \frac{b}{\lambda} \exp(-\lambda t) \right] dt \quad (5)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $\alpha$  — коэффициенты, зависящие от вероятностей образования, исчезновения дефектов и начальной интенсивности облучения, причем  $a > b$ . После введения безразмерной переменной  $\tau = \lambda t$  ( $\lambda$  — постоянная распада,  $t$  — время), разложения подынтегральной функции в ряд и интегрирования, выражение (5) имеет такой вид:

$$\dot{C}_\tau = \exp(ae^{-\tau} - \sigma\tau) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\alpha)^n}{n!(n+\gamma)} \{1 - \exp[-(a-\lambda)t]\} \quad (6)$$

В зависимости от соотношения параметров  $\alpha$  и  $\sigma$  кривые  $\dot{C}_\tau$  (количество радиационных дефектов) —  $\tau$  (приведенное время) проходят через максимум, величина и положение которого определяются значениями этих постоянных. На рис. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные значения отношения (с точностью до  $\pm 10\%$ ) количества радикалов к числу облучаемых молекул в одном грамме  $\overset{*}{\text{SrSO}_4}$  и  $\overset{*}{\text{BaSO}_4}$ .

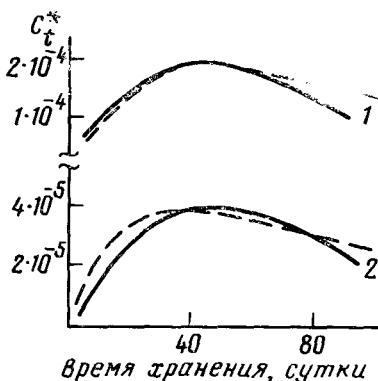


Рис. 3. Изменение относительного количества радикалов в сульфатах стронция и бария, содержащих радиоактивную серу  $^{35}$ : 1 —  $\overset{*}{\text{SrSO}_4}$  (20 мкюри/г); 2 —  $\overset{*}{\text{BaSO}_4}$  (20 мкюри/г);  $\dot{C}_t$  равно общему количеству парамагнитных центров, деленному на число облучаемых молекул в 1 г

практически не меняется, т. е.  $\lambda \approx 0$ , а  $I = I_0 = \text{const}$ , никакого максимума не наблюдается. В этом случае изменение  $C_t$  со временем описывается таким выражением:

$$C_t = \bar{C} \{1 - \exp[-(b + a)t]\}, \quad (7)$$

где равновесное значение концентрации дефектов равно:

$$\bar{C} = nAP_1/(AP_1I + AP_2I + BP_3);$$

$n$  — число облученных молекул;  $P_1$ ,  $P_2$ , и  $P_3$  — вероятности образования, исчезновения под влиянием облучения и рекомбинации дефектов соответственно;  $I$  — мощность дозы излучения,  $A$  и  $B$  — постоянные, зависящие от свойств образца и условий облучения.

Из формул (6) и (7) видно, что в облучаемых препаратах может накапливаться и равновесное количество дефектов, концентрация которых при данной температуре зависит только от свойств облучаемой среды и интенсивности самослучивания<sup>35, 36, 38</sup>.

Как следует из (7), количество радиационных дефектов при постоянной интенсивности облучения тем быстрее достигает значения  $\bar{C}$ , чем больше  $P_1$ ,  $P_2$  и  $P_3$ . Кроме того, с увеличением мощности дозы ( $I$ )  $C_t$

стремится к  $\frac{nP_1}{P_1+P_2}$  (поскольку  $IAP_1 + IAP_2$  становится  $> BP_3$ , т. е. спонтанная рекомбинация дефектов мала). Таким образом, при одинаковой поглощенной дозе, но больших значениях  $I$  равновесная концентрация дефектов должна быть выше. С уменьшением интенсивности излучателя  $C_t$  стремится к  $nIAP_1/BP_3$  (в этом случае  $AP_1I + AP_2I < BP_3$ ). Когда  $I=0$ , полученные формулы теряют физический смысл.

Как уже отмечалось, при прочих равных условиях количество радикалов в препаратах, содержащих радиоактивные изотопы, больше, чем в облучаемых извне таких же нерадиоактивных соединениях<sup>11-13</sup>. Это явление можно объяснить следующим образом. После прекращения облучения данного образца в нем продолжается самопроизвольный отжиг (сначала быстро, а потом медленнее) и к моменту регистрации дефектов часть из них неизбежно исчезает. Радиоактивные препараты облучаются постоянно и поэтому в них поддерживается более высокая концентрация дефектов.

Если отжиг дефектов пренебрежимо мал (например, при низких температурах), то в обоих случаях (внешнее облучение, самооблучение) накапливается одинаковое количество радиационных нарушений. Полученные формулы, описывающие накопление радиационных дефектов в радиоактивных солях, отражают лишь одну сторону этого сложного процесса: изменение интенсивности самооблучения во времени. Данным эффектом, конечно, невозможно объяснить все особенности радиационно-химических явлений в радиоактивных кристаллах. Большое значение здесь имеют, как уже говорилось, накопление посторонних примесных атомов, специфика ионизации электронных оболочек при радиоактивном распаде. К сожалению, влияние этих факторов изучено еще недостаточно.

Следует отметить, что рассмотренные закономерности накопления п. м. ц. выполняются только при одинаковых или почти одинаковых ЛПЭ в сравниваемых образцах. Кроме того, если линейная передача энергии велика, то в радиоактивных препаратах может накапливаться даже меньшее количество нарушений, чем в облученных образцах. Так, например, в замороженной воде, содержащей тритий ( $1\text{ кюри}/\text{мл}$ ), выход атомарного водорода в  $\sim 2$  раза ниже, чем в  $\gamma$ -облученном льде при одинаковых поглощенных дозах<sup>24, 25</sup>. Это объясняется интенсивной рекомбинацией радикалов в треках. Однако в экспериментах с радиоактивными кристаллами сульфатов Ba, Sr и Ca вплоть до удельных радиоактивностей  $\sim 150 \text{ мкюри}/\text{г}$  не было замечено изменения  $G$  (п. м. ц.) от содержания радиоактивного изотопа.

### III. САМОРАДИОЛИЗ РАДИОАКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ

В результате радиационно-химических процессов радиоактивные соединения могут претерпевать значительные изменения. В них постепенно накапливаются продукты радиолиза, которые изменяют физико-химические свойства радиоактивных образцов. Даже  $\beta$ -излучение малой энергии, испускаемое  $^{14}\text{C}$ , влияет на кинетику термического разложения некоторых радиоактивных карбонатов<sup>17-21, 39-41</sup>. Так, температура разложения в вакууме ( $10^{-4}-10^{-5} \text{ мм. рт. ст.}$ )  $\text{CdCO}_3^*$  и  $\text{NaHCO}_3^*$  с удельной радиоактивностью до  $120 \text{ мкюри}/\text{г}$  примерно на 60% ниже, чем у нерадиоактивной соли. Меняется и вид кривых разложения: у радиоактивных карбоната кадмия и бикарбоната натрия в вакууме или в атмосфере азота наблюдается максимум (иногда даже два максимума) на кинетических кривых (особенно четко у карбоната кадмия), а у нерадиоактивных солей — минимум<sup>40, 41</sup>. Состав газообразных продуктов не зависел от действия излучения.

Отмеченные эффекты авторы объясняют увеличением реакционной способности радиоактивных карбонатов за счет накопления радиационных нарушений под влиянием  $\beta$ -распада  $^{14}\text{C}$  (атомы отдачи, появление примесных центров — атомов азота, разрыв и искажение химических связей и возникновение локального заряжения) <sup>39</sup>.

Следует отметить, что карбонат кадмия оказался более чувствительным к действию радиации по сравнению с бикарбонатом натрия. Так,  $\text{CdCO}_3^*$  с удельной радиоактивностью 0,5 мкюри/г уже обладает повышенной реакционной способностью, а

$\text{NaHCO}_3$ , имея 95—120 мкюри  $^{14}\text{C}$  на 1 г соли, мало отличается по скорости термического разложения от нерадиоактивной соли. Предполагается, что радиоактивный распад облегчает зарождение реакционной зоны и не оказывает значительного влияния на процесс ее продвижения в глубь кристалла. По-видимому, в случае бикарбоната натрия наиболее важной является вторая стадия, на которую самооблучение практически не влияет. Вероятно, различной чувствительностью к радиоактивному распаду обладают не только различные структурно-чувствительные свойства твердого тела, но и различные кинетические характеристики химической реакции, протекающей с его участием. В пользу этой точки зрения говорят также результаты исследования кинетики термического разложения радиоактивной окиси ртути (удельная радиоактивность  $\sim 50$  мкюри/г по  $^{203}\text{Hg}$ ), кинетические характеристики разложения которой фактически не отличаются от нерадиоактивного аналога <sup>42</sup>.

В работах <sup>43—47</sup> детально исследовано саморазложение оксалатов плутония и америция. Простые и двойные оксалаты трех-, четырех- и шестивалентного плутония при комнатной температуре под влиянием собственного  $\alpha$ -излучения интенсивно разрушаются с газовыделением <sup>43—45</sup>. Через полтора года хранения двойного оксалата  $\text{Pu}^{IV}$  с аммонием, натрием или калием получалась смесь  $\text{PuOCO}_3$  и  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3$ . В случае чистого оксалата четырехвалентного плутония образовывался продукт, отвечающий по составу оксикарбонату плутония <sup>44, 45</sup>.

Разложение оксалата америция идет настолько быстро, что через 20 суток остается почти чистый карбонат, рис. 4. Выход разложения составляет 1,3 молекулы на 100 эв поглощенной энергии. В результате этого процесса оксалат превращается в карбонат и выделяются  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Характерно, что состав выделяющихся газов и конечного соединения при термическом разложении оксалата америция обнаруживает большое сходство с продуктами его радиолитического разложения <sup>46, 48</sup>.

В работе <sup>22</sup> показано, что добавление  $^{60}\text{Co}$  к формиату кобальта в количествах 1,42 мкюри/г, более чем в 4 раза сокращает полупериод топохимического разложения радиоактивной соли. При этом выделяется газ, состоящий из  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Влияние самооблучения на кинетику радиолиза формиата кобальта зависит от длительности хранения радиоактивного препарата, что связано с накоплением радиационных дефектов в кристаллической решетке.

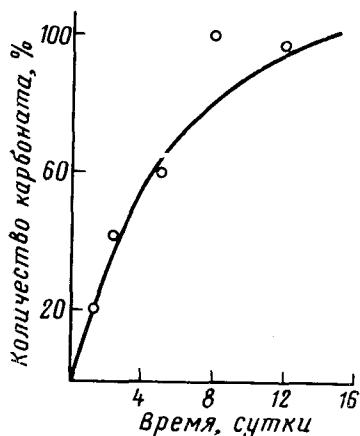


Рис. 4. Изменение содержания карбоната в кристаллах оксалата америция в зависимости от времени <sup>47</sup>

Изучение кинетики термического разложения радиоактивной окиси ртути (удельная радиоактивность  $\sim 50$  мкюри/г по  $^{203}\text{Hg}$ ), кинетические характеристики разложения которой фактически не отличаются от нерадиоактивного аналога <sup>42</sup>.

В работах <sup>43—47</sup> детально исследовано саморазложение оксалатов плутония и америция. Простые и двойные оксалаты трех-, четырех- и шестивалентного плутония при комнатной температуре под влиянием собственного  $\alpha$ -излучения интенсивно разрушаются с газовыделением <sup>43—45</sup>. Через полтора года хранения двойного оксалата  $\text{Pu}^{IV}$  с аммонием, натрием или калием получалась смесь  $\text{PuOCO}_3$  и  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3$ . В случае чистого оксалата четырехвалентного плутония образовывался продукт, отвечающий по составу оксикарбонату плутония <sup>44, 45</sup>.

Разложение оксалата америция идет настолько быстро, что через 20 суток остается почти чистый карбонат, рис. 4. Выход разложения составляет 1,3 молекулы на 100 эв поглощенной энергии. В результате этого процесса оксалат превращается в карбонат и выделяются  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Характерно, что состав выделяющихся газов и конечного соединения при термическом разложении оксалата америция обнаруживает большое сходство с продуктами его радиолитического разложения <sup>46, 48</sup>.

В работе <sup>22</sup> показано, что добавление  $^{60}\text{Co}$  к формиату кобальта в количествах 1,42 мкюри/г, более чем в 4 раза сокращает полупериод топохимического разложения радиоактивной соли. При этом выделяется газ, состоящий из  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Влияние самооблучения на кинетику радиолиза формиата кобальта зависит от длительности хранения радиоактивного препарата, что связано с накоплением радиационных дефектов в кристаллической решетке.

Возникновение примесных атомов кадмия в азиде серебра за счет распада  $^{110}\text{Ag}$  (исходная радиоактивность  $\approx 3,5 \text{ мкюри/г}$ ) увеличивает скорость детонации азида в 1,5 раза. По мере накопления кадмия в течение 270 дней кристаллы из почти бесцветных становились коричневыми<sup>49</sup>. Предполагается, что атомы кадмия и радиационные дефекты ( $F$ -центры, смещенные атомы) ускоряли процесс разложения азида серебра в опытах.

Опубликованные данные по саморадиолизу радиоактивных препаратов пока еще недостаточны, чтобы делать определенные обобщения. Исключением в этом смысле являются сульфаты бария, стронция, кальция и калия.

Одной из важных характеристик радиационных свойств любой изучаемой системы является первичный выход соответствующих продуктов, определяемый в условиях, когда процессами рекомбинации возникающих нарушений можно пренебречь. Обычно для кристаллических образцов значения  $G$  (п. м. ц.) находятся по начальному линейному участку кривой накопления п. м. ц., полученной при низких температурах. Величины  $G$  (п. м. ц.), определяемые в условиях, когда температура облученной соли высокая, хотя и отличаются от первичных выходов, но также могут характеризовать радиационно-химическую устойчивость твердых тел (см. таблицу).

Как можно заключить из таблицы, выход первичных продуктов радиолиза сульфатов, а также  $(\text{SO}_3 + \text{SO}_2)$ -групп, которые в основном образуются при вторичных процессах, уменьшается с увеличением энергии кристаллической решетки облученных солей. Такую зависимость в рядах однотипных соединений ранее отмечали многие авторы<sup>50–52</sup>. Следовательно, радиационная стойкость безводных кристаллических сульфатов щелочноземельных металлов подчиняется общим закономерностям радиолиза, установленным для других соединений. Электронная доля аниона в ряду сульфатов Ba, S и Ca не оказывает заметного влияния на радиолиз (см. таблицу), решающее значение имеет величина энергии кристаллической решетки.

В случае радиоактивных солей радиолиз сульфатов под влиянием собственного излучения подтверждает высказанное в работах<sup>51, 53–55</sup> положение, что радиационная стойкость в зоне облучения выше у твердых тел с меньшей энергией решетки, т. е. значения  $G_{(\text{разлож.})}$  у кристаллов с меньшими значениями энергии решетки ниже (см. таблицу, графа Самооблучение). Это, помимо ранее отмеченных особенностей (большие значения  $G$ , нагрев, появление примесей и атомов отдачи, появление в некоторых случаях максимума на кривых «С(п. м. ц.) — время» за счет экспоненциальной убыли интенсивности самооблучения), является характерной чертой саморадиолиза радиоактивных солей.

Приведенный экспериментальный материал также убедительно показывает, что действительно не всегда внешним облучением можно моделировать процессы, идущие в радиоактивных препаратах. В каждом конкретном случае необходимо всесторонне анализировать возможные эффекты самооблучения и тщательно оценивать их роль в исследуемой системе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Skłodowska-Curie, C. r., **126**, 1101 (1898).
2. F. Rapeth, Radio-Elements as Indicators., McGraw Comp., 1928, **2**, 164.
3. А. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, М., 1957.
4. В. И. Спицын, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1296.
5. R. R. Neutz, J. Chem., Educ., **35**, 625 (1958).
6. М. Н. Гайсинский, Ядерная химия и ее приложения, ИЛ, М., 1961, гл. 5.
7. C. Hisinger, A. A. Sogdus, в сб. Chem. Effects Nucl Transformations, ИАЕЛ, Vienna, 1965, **2**, 461.
8. А. Н. Мурин, Р. В. Богданов, С. М. Томилов, Усп. химии, **33**, 619 (1964).

9. А. Н. Несмиянов, А. А. Сазонов, И. С. Сазонова, Там же, 22, 133 (1963).
10. В. И. Спицын, В. В. Громов, Л. Г. Карасева, ДАН, 159, 178 (1964).
11. В. В. Громов, Л. Г. Карасева, в сб. Радиационная физика, IV. Ионые кристаллы, «Зинатне», Рига, 1966, стр. 49.
12. В. И. Спицын, В. В. Громов, Л. Г. Карасева, в сб. Радиоспектроскопия твердого тела, Атомиздат, М., 1967, стр. 401.
13. В. В. Громов, Химия высоких энергий, 3, 444 (1969).
14. А. Г. Котов, А. Г. Помогайбин, И. Е. Михайленко, Тезисы докл. межвуз. конф. по вопросам радиационной физики, Изд. Т. Г. У., Томск, 1963, стр. 85.
15. А. Г. Помогайбин, И. Е. Михайленко, А. Г. Котов, В. И. Спицын, ДАН, 189, 1298 (1969).
16. Л. Г. Карасева, Автореф. кандид. диссерт., ИФХ АН СССР, М., 1969.
17. М. М. Павлюченко, С. А. Слышикина, Е. А. Продан, ДАН, БССР, 9, 379 (1965).
18. М. М. Павлюченко, С. А. Слышикина, Е. А. Продан, Там же, 12, 348 (1968).
19. М. М. Павлюченко, Е. А. Продан, С. А. Слышикина, Там же, 9, 736 (1965).
20. Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, С. А. Слышикина, В. А. Байко, Изв. АН БССР, сер. хим., 1967, № 1, 23.
21. Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, С. А. Слышикина, Там же, 1967, № 2, 15.
22. Б. В. Ерофеев, В. А. Протащик, Труды II Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1962, стр. 703.
23. J. Kroh, B. C. Green, J. W. T. Spinks, J. Chem. Phys., 34, 1853 (1961).
24. J. Kroh, B. C. Green, V. W. T. Spinks, Canad. J. Chem., 40, 413 (1962).
25. J. Kroh, B. C. Green, J. W. T. Spinks, Nature, 189, 655 (1961).
26. J. Lambé, Phys. Rev., 120, 1208 (1960).
27. J. Lambé, в сб. Radioisotopes in Phys. Sci. and Industry, I. A. E. A., Vienna, 1962, Т. I, стр. 261.
28. B. Beaply, W. Hayes, P. Liewellyn, Nature, 179, 140 (1957).
29. G. E. Boyd, T. G. Ward, J. Phys. Chem., 68, 3809 (1964).
30. V. V. Gromov, J. R. Morton, Canad. J. Chem., 44, 527 (1966).
31. В. В. Громов, Л. Г. Карасева, Химия высоких энергий, 1, 51 (1968).
32. Л. Г. Карасева, В. В. Громов, В. И. Спицын, Л. Г. Журавлев, Там же, 2, 562 (1968).
33. Л. Г. Карасева, В. В. Громов, Там же, 5, 523 (1971).
34. Т. Х. Дэвис, в сб. Химическое действие излучений большой энергии, ИЛ. М., 1949, стр. 242.
35. Г. К. Васильев, В. Л. Тальрозе, в сб. Элементарные процессы в химии высоких энергий, «Наука», М., 1965, стр. 178.
36. Г. К. Васильев, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, 4, 497 (1963).
37. G. Schoffa, G. K. Völk, Experientia, 22, 856 (1966).
38. J. L. Jakson, E. W. Montroll, J. Chem. Phys., 28, 1101 (1958).
39. Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, С. А. Слышикина, в сб. Гетерогенные химические реакции, «Наука и техника», Минск, 1970, стр. 84.
40. С. А. Слышикина, М. М. Павлюченко, Е. А. Продан, Там же, стр. 116.
41. С. А. Слышикина, И. А. Дербинский, М. М. Павлюченко, Е. А. Продан, Там же, стр. 126.
42. И. А. Дербинский, Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, Изв. АН БССР, сер. хим., 1966, № 3, 119.
43. В. В. Фомин, Р. Е. Картушова, Т. И. Руденко, Ат. энергия, 1, 117 (1956).
44. А. Д. Гельман, Л. П. Сохина, Ж. неорг. химии, 3, 1100 (1958).
45. Л. П. Сохина, А. Д. Гельман, Там же, 5, 1003 (1960).
46. T. L. Mankin, J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 390 (1958).
47. И. А. Лебедев, С. В. Пирожков, В. М. Разбитной, Г. Н. Яковлев, Радиохимия, 4, 308 (1962).
48. Р. Е. Картушова, В. В. Фомин, Т. И. Руденко, Ат. энергия, 5, 24 (1958).
49. A. D. Yaffe, B. L. Evans, S. K. Deb, Nature, 180, 294 (1957).
50. В. В. Болдырев, Л. И. Быстрых, Успехи химии, 32, 948 (1963).
51. А. А. Воробьев, Там же, 36, 1065 (1967).
52. А. С. Баберкин, ЖФХ, 35, 373 (1961).
53. Б. В. Будылин, А. А. Воробьев, Действие излучений на ионые структуры, Госатомиздат, М., 1962.
54. А. А. Воробьев, Изв. Томск. Политехнич. ин-та, 170, 3 (1969).
55. Е. К. Завадская, Н. М. Тимошенко, в сб. Радиационная физика неметаллических кристаллов, «Наукова думка», Киев, 1967, стр. 339.