

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

И. Н. Бекман

РАДИОХИМИЯ

Том 2

ПРИКЛАДНАЯ РАДИОХИМИЯ
И РАДИАЦИОННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

УЧЕБНИК и ПРАКТИКУМ



СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММАМ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ШКОЛ

УМО ВО рекомендует

Юрайт
ИЗДАТЕЛЬСТВО
biblio-online.ru



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. М. В. ЛОМОНОСОВА

И. Н. Бекман

РАДИОХИМИЯ

ТОМ 2

ПРИКЛАДНАЯ РАДИОХИМИЯ И РАДИАЦИОННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

**УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ
ДЛЯ ВУЗОВ**

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом
высшего образования в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по естественно-научным направлениям
и специальностям*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2020

<http://chemistry-chemists.com>

УДК 544.58(075.8)

ББК 24.13я73

Б42

Автор:

Бекман Игорь Николаевич — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры радиохимии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, заслуженный профессор МГУ.

Рецензенты:

Афанасов М. И. — доктор химических наук, профессор кафедры радиохимии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова;

Сергиевский Б. В. — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии факультета технической физики Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», заслуженный деятель науки РФ.

Бекман, И. Н.

Б42

Радиохимия. В 2 т. Т. 2. Прикладная радиохимия и радиационная безопасность : учебник и практикум для вузов / И. Н. Бекман. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 386 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-04182-8 (т. 2)

ISBN 978-5-534-04181-1

Учебник содержит систематический материал по физическим основам радиохимии, дозиметрии и технике безопасности, ядерно-физическим, химическим и радиотоксическим свойствам радиоактивных элементов, фундаментальной радиохимии, включая химию ядерных превращений и радиационную химию, промышленной радиохимии (производство радионуклидов для ядерных зарядов и для топлива атомных реакторов), прикладной радиохимии (включая методы использования меченых атомов), экологической (состояние и миграция радионуклидов в природных средах) и медицинской радиохимии (синтез меченых соединений медицинского назначения и создание радиофармпрепаратов для диагностики и терапии).

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов и аспирантов химических факультетов университетов, химико-технологических и технических вузов, специализирующихся в области радиохимии и ядерной химии, для аспирантов и преподавателей смежных специальностей, а также для специалистов и исследователей, работающих с радиоактивными веществами, изотопами, ионизирующими излучениями в технических областях, медицине и в области охраны окружающей среды.

УДК 544.58(075.8)

ББК 24.13я73

ISBN 978-5-534-04182-8 (т. 2)

ISBN 978-5-534-04181-1

© Бекман И. Н., 2013

© ООО «Издательство Юрайт», 2020

Оглавление

Предисловие к тому 2	5
Принятые сокращения	7
Глава 4. Промышленная радиохимия	9
4.1. Промышленная радиохимия в ядерной индустрии	10
4.2. Ядерные реакторы	11
4.3. Ядерные топливные циклы	27
4.4. Горнорудная промышленность урана	34
4.5. Переработка урановой руды	43
4.6. Изотопное обогащение урана	55
4.7. Металлургия урана	59
4.8. Топливо для ядерных реакторов	63
4.9. Реакторная стадия ядерного топливного цикла	72
4.10. Обращение с отработавшим топливом	74
4.11. Радиохимическая переработка ОЯТ	80
4.12. Управление радиоактивными отходами	106
4.13. Трансмутация радионуклидов	118
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	<i>124</i>
Глава 5. Прикладная радиохимия	126
5.1. Производство радиоактивных изотопов	126
5.2. Радиохронология	133
5.3. Активационный анализ	143
5.4. Метод радиоактивных индикаторов в химии	151
5.4.1. Меченые соединения: синтез и свойства	153
5.4.2. Радиоактивные изотопы в аналитической химии	160
5.4.3. Метод радиоактивных индикаторов в физической химии...	164
5.4.4. Метод радиоактивных индикаторов в материаловедении...	167
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	<i>175</i>
<i>Задачи</i>	<i>176</i>
Глава 6. Экологическая радиохимия	180
6.1. Радиоэкологический риск	180
6.2. Природная радиоактивность	183
6.3. Радон в среде обитания	196
6.4. Экологический риск предприятий ядерной индустрии	219
6.4.1. Очистка сбросов предприятий ядерного топливного цикла	219
6.4.2. Техногенные радионуклиды в природных средах	229
6.4.3. Аварии на предприятиях ядерного топливного цикла ...	233
6.4.4. Ядерные аварии с серьезными экологическими послед- ствиями	242
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	<i>248</i>

Глава 7. Медицинская радиохимия	250
7.1. Радионуклидная диагностика	252
7.1.1. Сцинтиграфия	254
7.1.2. Радиоиммунный анализ	269
7.1.3. Однофотонная эмиссионная компьютерная томография...	271
7.1.4. Позитронная эмиссионная томография	279
7.2. Радионуклидная терапия	290
7.3. Радиоиммунная терапия	304
7.4. Производство радионуклидов для ядерной медицины	313
7.5. Радиофармпрепараты для ядерной медицины	323
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	<i>333</i>
Глава 8. Радиационная безопасность	335
8.1. Радиационная доза	335
8.2. Методы дозиметрического контроля	352
8.3. Биологическое действие излучений	354
8.4. Техника безопасности	364
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	<i>378</i>
<i>Задачи</i>	<i>380</i>
Предметный указатель	382
Рекомендуемая литература	386

Предисловие к тому 2

Второй том учебника «Радиохимия» посвящен прикладным аспектам предмета радиохимии. В четвертой главе описаны основные особенности промышленной радиохимии, включая открытый и закрытый ядерные топливные циклы. Пятая глава посвящена методам применения радиоактивных индикаторов в химии и других отраслях науки. В шестой главе рассмотрены перспективы использования радиохимических методик, применяемых в области охраны окружающей среды. В седьмой главе приведены способы получения медицинских радиофармпрепаратов, их характеристики и особенности использования для диагностики и терапии. Восьмая глава излагает основы техники безопасности при проведении работ с радионуклидами и связанными с ними ионизирующими излучениями.

В результате изучения материала второго тома учебника и выполнения необходимого объема самостоятельной работы студент будет:

знать

- особенности уран-плутониевого топливного цикла;
- способы трансмутации экологически вредных радионуклидов;
- способы применения радиоактивных изотопов в химии, радиоэкологии и ядерной медицине;
- особенности биологического действия различных видов ионизирующего излучения;
- основные санитарные правила обращения с радиоактивными веществами;

уметь

- набирать радионуклиды, синтезировать меченые соединения и применять их в химии, медицине и охране окружающей среды;
- использовать методы радиохимии для решения задач ядерного энергетического комплекса;

владеть

- способами определения возраста геологических и археологических объектов;

- методами расчета дозы от различных видов ионизирующих излучений;
- навыками практической дозиметрии и соблюдения правил техники безопасности работы с радиоактивными веществами.

Принятые сокращения

- АЭС** — атомная электростанция
БН (БР) — ядерный реактор на быстрых нейтронах (быстрый реактор)
ВАО — высокоактивные отходы
ВВЭР — водо-водяной энергетический реактор
ВОУ — высокообогащенный уран
ДНК — дезоксирибонуклеиновая кислота
ДК_А — допустимая концентрация радионуклида в воздухе рабочей зоны
ДС_А — допустимое содержание радионуклида в «критическом» органе
ДСА — диффузионно-структурный анализ
ЕСКИД — Единая государственная система контроля и учета индивидуальных доз облучения граждан
ЖКТ — желудочно-кишечный тракт
ЖРО — жидкие радиоактивные расходы
ИЮПАК — IUPAC (англ. International Union of Pure and Applied Chemistry) — Международный союз теоретической и прикладной химии
ЛПЭ — линейная передача энергии
МАГАТЭ — Международное агентство по атомной энергии
МА — минорные актиниды (нептуний, америций и кюрий)
МЗА — минимально значимая активность
МКРЗ — Международная комиссия по радиологической защите
МОКС-топливо — смешанное (уран-плутониевое) оксидное топливо (англ. *MOX — Mixed-Oxide*)
МОУ — малообогащенный уран
НАО — низкоактивные отходы
НКДАР — Научный комитет по действию атомной радиации
НОУ — низкообогащенный уран
НР — нерастворимое соединение
НРБ — нормы радиационной безопасности
ОИЯИ — Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ), г. Дубна, Россия
ОЛБ — острая лучевая болезнь
ОСПОРБ — Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности
ОФЭКТ — однофотонная эмиссионная компьютерная томография
ОЯТ — отработавшее ядерное топливо
ПД — продукты деления
ПДК — предельно допустимая концентрация

ПДД — предельно допустимая доза
ПДП — предельно допустимое поступление радионуклида в организм
ПЭТ — позитронно-эмиссионная томография
Р — растворимое соединение
РАО — радиоактивные отходы
РБГ — радиоактивные благородные газы
РБМК — реактор большой мощности канальный
РНТ — радионуклидная терапия
РФП — радиофармпрепарат
РЗЭ — редкоземельные элементы
САО — среднеактивные отходы
СТЭ — сверхтяжелые элементы
СЭС — Санитарно-эпидемиологическая служба
ТБФ — трибутилфосфат
ТВС — тепловыделяющая сборка
ТВЭЛ — тепловыделяющий элемент
ТПЭ — трансплутониевые элементы
ТУЭ — трансурановые элементы
ФДГ — фтордезоксиглюкоза
ФЭУ — фотоэлектронный умножитель
ЭДТА — этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭЗ — электронный захват
ЭТА — эманионно-термический анализ
ЯИ — ядерная индустрия
ЯТЦ — ядерный топливный цикл
ЯЭ — ядерная энергия

Глава 4

ПРОМЫШЛЕННАЯ РАДИОХИМИЯ

В результате изучения данной главы и выполнения необходимого объема самостоятельных работ студент будет:

знать

- особенности радиохимических процессов, используемых в ядерной индустрии;
- особенности уранового, плутониевого и ториевого открытого и закрытого ядерных циклов;
- химические технологии дореакторного, реакторного и после-реакторных стадий топливных циклов;
- технологии переработки отработавшего ядерного топлива, рафинагов, переработки, отверждения, хранения и захоронения радиоактивных отходов;
- способы трансмутации экологически опасных радионуклидов;

уметь

- оценивать преимущества и недостатки современных и перспективных вариантов промышленной радиохимии, в том числе способов изготовления нового топлива, переработки отработавшего ядерного топлива, отверждения радиоактивных отходов, их трансмутации, хранения и захоронения;

владеть

- навыками организации ресурсо- и энергосберегающих, экологически безопасных радиохимических процессов в ядерной индустрии.
-

Промышленная радиохимия — важный раздел ядерной индустрии, основными направлениями которой являются переработка и обогащение урановых и ториевых руд, изотопное обогащение урана, производство топлива для промышленных и энергетических реакторов, наработка оружейных нуклидов (в первую очередь плутония, урана-235 и трития), переработка и захоронение отходов, а также производство радионуклидов для техники, науки и медицины.

4.1. Промышленная радиохимия в ядерной индустрии

Современная ядерная индустрия — продукт освоения явления радиоактивности, приспособленный к промышленным нуждам через такие науки, как ядерная физика и радиохимия.

Ядерная индустрия (ЯИ) — *отрасль промышленности, связанная с использованием ядерной энергии; совокупность технологий и технических средств, предназначенных для целесообразного использования ядерной энергии.*

Ядерная энергия (ЯЭ) — *внутренняя энергия атомных ядер, выделяющаяся при некоторых ядерных превращениях.* По своим масштабам она в миллионы раз превосходит энергию, выделяющуюся при химических реакциях.

Важными компонентами ядерного топливно-энергетического комплекса являются радиохимические производства, включающие: 1) производство оружейных нуклидов (высокообогащенный уран, плутоний, тритий); 2) ядерный топливный цикл атомной энергетики; 3) радиохимическое обеспечение управляемого термоядерного синтеза.

Ядерный топливный цикл (ЯТЦ) — *комплекс ядерно-химических производств, обеспечивающих переработку и утилизацию отработавшего ядерного топлива.* Основная задача ЯТЦ — обеспечение повторного использования отработавшего ядерного топлива на атомных установках в тепловыделяющих элементах после специальной обработки.

Ядерный топливный цикл включает следующие компоненты:

- добыча руды (уран, торий), ее первичная обработка, обогащение руды, получение концентратов и их химическая очистка;
- изотопное обогащение сырья (например, разделение изотопов урана, обогащение урана по изотопу ^{235}U);
- производство топлива для реакторов (высокие требования к чистоте веществ, недопустимость достижения критической массы);
- выработка энергии на ядерной энергетической установке (высокая концентрация мощности, точное управление процессом, мощные потоки проникающих излучений);
- первичное хранение отработавшего топлива (высокая концентрация радиоактивных изотопов; необходимость биологической защиты и охлаждения);
- переработка отработавшего топлива (извлечение делящихся радионуклидов и возвращение их в топливный цикл,

наработка коммерческих стабильных и радиоактивных изотопов, выделение долгоживущих радионуклидов и их трансмутация);

- переработка рафината процесса переработки отработавшего ядерного топлива, захоронение отходов;
- транспортировка радиоактивных веществ и материалов.

4.2. Ядерные реакторы

Запасенную ядерную энергию можно конвертировать в тепловую и затем в электрическую в процессах радиоактивного распада, аннигиляции вещества с антивеществом, в ядерных реакциях деления тяжелых ядер (под действием тепловых и (или) быстрых нейтронов) или в ядерных реакциях синтеза легких ядер (в первую очередь — изотопов водорода). Однако в настоящее время на практике реализован только один класс ядерных процессов — деление ядер тяжелых элементов под действием нейтронов.

В данной главе рассмотрены основные способы утилизации ядерной энергии в реакторах, основанных на цепной реакции деления ядер.

Дадим некоторые определения.

Ядерный (атомный) реактор — *устройство, в активной зоне которого осуществляется контролируемая самоподдерживающаяся цепная реакция деления ядер некоторых тяжелых элементов под действием нейтронов, сопровождающаяся выделением энергии.* Основной характеристикой ядерного реактора является его мощность. Мощность в 1 МВт соответствует цепной реакции, в которой происходит $3 \cdot 10^{16}$ актов деления в 1 с.

Активная зона ядерного реактора — *это часть его объема, в которой конструктивно организованы условия для осуществления непрерывной самоподдерживающейся цепной реакции деления ядерного топлива и сбалансированного отвода генерируемого в нем тепла.*

Тепловыделяющий элемент (ТВЭЛ) — *конструктивный элемент активной зоны гетерогенного ядерного реактора, содержащий ядерное топливо.* В ТВЭЛах происходит деление тяжелых ядер ^{235}U , ^{239}Pu или ^{233}U , сопровождающееся выделением тепловой энергии, которая затем передается теплоносителю. ТВЭЛы состоят из топливного сердечника, оболочки и концевых деталей. Тип ТВЭЛа определяется типом и назначением реактора, параметрами теплоносителя. ТВЭЛ

должен обеспечить надежный отвод тепла от топлива к теплоносителю.

Тепловыделяющая сборка (ТВС) — изделие, содержащее ядерные материалы и предназначенное для получения тепловой энергии в ядерном реакторе за счет осуществления контролируемой ядерной реакции.

Топливо — обычно таблетки оксида урана, помещаемые внутри тонких трубок — тепловыделяющих элементов, собранных в тепловыделяющие сборки, которыми заполняется активная зона реактора.

Вторичное ядерное топливо — ^{239}Pu и ^{233}U , образующиеся в ядерных реакторах соответственно из урана ^{238}U и ^{232}Th при поглощении нейтронов. Вторичное ядерное топливо является перспективным источником ядерной энергии.

Делящийся нуклид — это нуклид, который способен делиться под действием нейтронов с любой кинетической энергией, в том числе с энергией, равной нулю (^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu).

Воспроизводящий (сырьевой) нуклид — это нуклид, способный прямо или косвенно превращаться в делящийся нуклид за счет захвата нейтронов (^{238}U и ^{232}Th).

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) — извлеченные из активной зоны тепловыделяющие элементы или тепловыделяющие сборки энергетических, транспортных или научно-исследовательских ядерных реакторов.

Замедлитель нейтронов — вещество, используемое для уменьшения энергии нейтронов в ядерных реакторах. Хорошие замедлители нейтронов — графит, обычная и тяжелая вода, соединения бериллия.

Реактивность ρ ядерного реактора — величина, характеризующая динамику цепной реакции в активной зоне ядерного реактора. Реактивность выражается через коэффициент размножения нейтронов $\rho = (k - 1)/k$. Понятие реактивности широко используется при описании некритических состояний реакторов. Поскольку k обычно мало отличается от единицы, реактивность $\rho \approx k - 1$ показывает превышение k над единицей. В критическом реакторе реактивность $\rho = 0$, в надкритическом она положительна, в подкритическом — отрицательна. Если какое-либо явление приводит к снижению коэффициента размножения, то говорят, что оно порождает отрицательную реактивность. Если в результате некоторого процесса k увеличивается, эффект сопровождается появлением положительной реактивности.

Коэффициент размножения нейтронов k — отношение числа нейтронов последующего поколения к числу нейтронов в предшествующем поколении во всем объеме размножающей нейтронной среды (активной зоны ядерного реактора). Коэффициент размножения в бесконечной среде

$$k_0 = \mu \cdot \varphi \cdot \theta \cdot \eta,$$

где μ — коэффициент размножения на быстрых нейтронах; φ — вероятность избежать резонансного захвата; θ — коэффициент использования тепловых нейтронов; η — выход нейтронов на одно поглощение.

В настоящее время основной промышленный способ использования ядерной энергии в мирных целях основан на цепной самоподдерживающейся реакции деления некоторых изотопов урана или плутония под действием нейтронов.

Реакторы различаются используемым топливом (твердым, жидким или газообразным), замедлителем и теплоносителями. Существуют реакторы на быстрых и на тепловых нейтронах, гомогенные и гетерогенные реакторы, реакторы с кипящей водой или некипящей водой, реакторы уранового, плутониевого или ториевого цикла, реакторы-размножители (бридеры) и др.

По назначению различают:

- исследовательские ядерные реакторы (осуществляется измерение ядерно-физических характеристик);
- промышленные ядерные реакторы (используются для производства оружейного ^{233}U , ^{239}Pu , ^3H и различных коммерческих изотопов);
- облучательные ядерные реакторы (предназначены для обработки материалов нейтронами или γ -излучением в целях улучшения их свойств);
- хемоядерные реакторы, использующие излучение для ускорения химических реакций;
- реакторы — источники нейтронов для активационного анализа состава материалов;
- реакторы для биомедицинских целей и обработки пищевых продуктов;
- импульсные реакторы-гамма-лазеры, в которых энергия излучения, включая энергию осколков деления, используется для накачки энергии в активное вещество лазеров.

Техническая классификация проводится по таким признакам, как:

- вид теплоносителя и замедлителя (тепловые ядерные реакторы с легководным, тяжеловодным или графитовым за-

медлителем, реакторы на быстрых нейтронах с натриевым или гелиевым теплоносителем, реакторы с органическим теплоносителем и замедлителем);

- агрегатное состояние водного теплоносителя (водо-водяные реакторы с водой под давлением, газовые реакторы, пароохлаждаемые реакторы на быстрых нейтронах);

- элемент, в котором создается давление теплоносителя (корпусные, канальные, канально-корпусные ядерные реакторы);

- число контуров теплоносителя (одноконтурные, двухконтурные и трехконтурные);

- структура и форма активной зоны (гетерогенные и гомогенные ядерные реакторы с активными зонами в форме цилиндра или сферы);

- время действия (ядерные реакторы непрерывного действия или импульсные).

К энергетическим реакторам относятся также: судовые реакторы; реакторы ядерных ракетных двигателей; двухцелевые электроэнергетические реакторы-размножители, вырабатывающие тепловую энергию и ядерные материалы, которые могут быть использованы для производства нового ядерного топлива; термоэмиссионные реакторы-преобразователи космических установок.

Ядерное горючее в реакторах может быть распределено в активной зоне гомогенно или гетерогенно, поэтому реакторы принято делить на гетерогенные и гомогенные.

Гомогенный ядерный реактор — это реактор, активная зона которого представляет собой гомогенную размножающую среду (однородную смесь). В таком реакторе топливо и замедлитель находятся либо в растворе, либо в достаточно равномерной смеси, либо пространственно разделены, но так, что разница в потоках нейтронов любых энергий в них несущественна.

В активной зоне гомогенных реакторов используется однородная жидкость, содержащая делящийся изотоп урана, которая закачивается в сосуд, работающий под давлением. Ядерное горючее находится в активной зоне реактора в виде гомогенной смеси, представляющей собой раствор или расплав соединений урана. Тепло, выделяемое в активной зоне, отводится теплоносителем, движущимся по трубам через активную зону, либо смесь горючего с замедлителем сама служит теплоносителем, циркулирующим через теплообменники.

Гомогенное ядерное горючее может представлять собой водные растворы солей урана и плутония, расплавы солей или металлов (например, сплавы U, Pu, Th с Pb, Bi, Sn и пр.). Например, расплав может иметь состав $\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4\text{-UF}_4$, а замедлителем служит графит. Известны варианты гомогенных реакторов на газообразном топливе, представляющем собой взвесь урановой пыли в газе, иногда используют взвесь частиц оксида урана в водном растворе.

Гомогенные реакторы на расплавах солей перспективны из-за возможности сжигания в них высокоактивных и долгоживущих отходов переработки ОЯТ.

Гетерогенный ядерный реактор — это реактор, в котором ядерное горючее конструктивно отделено от замедлителя и других элементов активной зоны. Основным признаком гетерогенного реактора — наличие тепловыделяющих элементов, которые могут иметь различную форму (стержни, пластины и т.д.), но всегда существует четкая граница между горючим, замедлителем и теплоносителем.

В активной зоне гетерогенного реактора топливная композиция отделена от замедлителя. Это сделано для изоляции топливной композиции от замедлителя и омывающего ее теплоносителя для предотвращения выноса из ТВЭЛа и распространения радиоактивности по всему реактору и первому контуру. Основным конструктивным элементом гетерогенной структуры активной зоны энергетических реакторов является тепловыделяющий элемент — объем топливной композиции определенной формы, заключенной в тонкостенную герметичную оболочку из металла. Толщина оболочки ТВЭЛ выбирается такой, чтобы исключить проникновение радиоактивных продуктов деления из топливной композиции внутри ТВЭЛа в охлаждающий его снаружи теплоноситель.

ТВЭЛы объединяются в тепловыделяющие сборки. Каждая ТВС представляет собой некоторое определенное количество ТВЭЛов, расположенных на равных расстояниях друг от друга, что предотвращает их взаимное касание (грозящее локальным перегревом) и способствует равномерному омыванию всех ТВЭЛов теплоносителем. Пучок ТВЭЛов надежно скрепляется, образуя единый конструктивный узел с головкой (ТВС), за которую его удобно захватывать посредством разгрузочнозагрузочной машины при выгрузке его из активной зоны или загрузки в нее.

В зависимости от замедляющего вещества гетерогенные реакторы на тепловых нейтронах (тепловые реакторы) де-

лятся на графитовые, легководные, тяжеловодные и органические. По виду теплоносителя гетерогенные реакторы подразделяются на легководные, тяжеловодные, газовые и жидкометаллические. Жидкие теплоносители в реакторе могут быть в однофазном и двухфазном состояниях. В первом случае теплоноситель внутри реактора не кипит, а во втором — кипит. Реакторы, в активной зоне которых температура жидкого теплоносителя ниже температуры кипения, называются реакторами с водой под давлением, а реакторы, внутри которых происходит кипение теплоносителя — кипящими.

Тепловой реактор может работать на природном уране, если замедлителем служит тяжелая вода или графит. При других замедлителях необходимо использовать уран, обогащенный по изотопу ^{235}U . От степени обогащения топлива зависят критические размеры реактора: чем выше степень обогащения, тем они меньше. Существенным недостатком реакторов на тепловых нейтронах является потеря медленных нейтронов в результате их захвата замедлителем, теплоносителем, конструкционными материалами и продуктами деления. Поэтому в таких реакторах в качестве замедлителя, теплоносителя и конструкционных материалов необходимо использовать вещества с малыми сечениями захвата нейтронов.

По конструктивному исполнению реакторы подразделяются на *канальные* и *корпусные*.

В *канальных* реакторах теплоноситель подводится к каждому каналу с топливной сборкой раздельно. Корпус реактора не нагружен давлением теплоносителя, это давление несет каждый отдельный канал. Давление воды не слишком велико, вода кипит, и пар образуется непосредственно в реакторе. Сложный и дорогой парогенератор не требуется. Примером такого реактора является реактор большой мощности канальный (РБМК), схема которого представлена на рис. 4.1.

Ядерные реакторы, использующие в качестве теплоносителя воду, делятся на два типа — двухконтурные (например, водо-водяные энергетические реакторы (ВВЭР)) и одноконтурные (РБМК). Если контуры теплоносителя и рабочего тела совмещены, то АЭС называется одноконтурной, если же они разделены, то двухконтурной.

Реактор большой мощности канальный (РБМК) — *одноконтурный энергетический реактор с кипением теплоносителя в каналах и прямой подачей насыщенного пара в турбины*. Разработан на основе промышленных уран-графитовых реакторов. Это кипящий реактор на тепловых нейтронах, в кото-

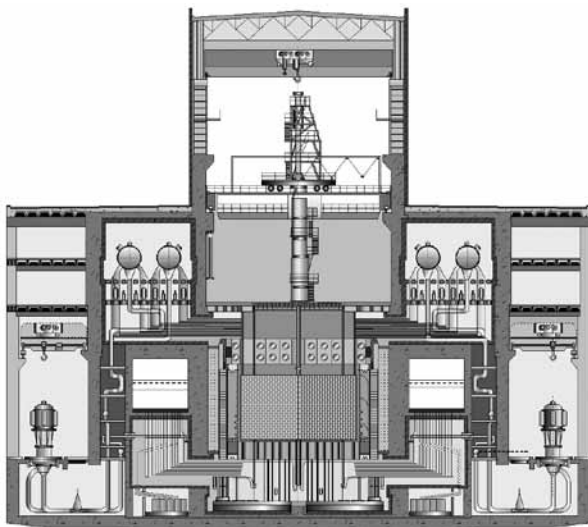


Рис. 4.1. Реактор РБМК

ром замедлителем является графит, а теплоносителем (и дополнительным замедлителем) — обычная вода (легководный реактор). Топливом является слегка обогащенный изотопом ^{235}U уран (в виде оксида).

РБМК состоит из цилиндрической графитовой кладки замедлителя, размещаемой в бетонной шахте, через которую проходят длинные (7 м) вертикальные напорные трубы (каналы), проходящие через графитовый замедлитель, каналы для органов регулирования и технологические каналы с урановым топливом. Проходя через технологические каналы, вода сначала подогревается, а затем частично испаряется. В активной зоне вода кипит при 290°C (пар образуется непосредственно в реакторе). Температура теплоносителя на выходе реактора 284°C , давление 6,38 МПа (≈ 64 атм). Пароводяная смесь по индивидуальным трубопроводам направляется в барабан-сепаратор, где пар осушается, а затем транспортируется в турбину. Конденсат пара смешивается с теплоносителем из барабана-сепаратора и циркуляционным насосом возвращается в реактор.

Ядерным топливом служит керамический диоксид урана (^{235}U , обогащенный до 2%) в виде таблеток диаметром 11,5 мм и высотой 1,5 см, запрессованных в ТВЭЛы — трубки из циркалоя (сплав на основе циркония) с наружным диаметром 13,6 мм с толщиной стенок 0,9 мм. ТВЭЛы в количестве 18

смонтированы в одну общую ТВС. Сборка может опускаться и выниматься из активной зоны реактора.

Особенностью РБМК является возможность выгрузки выгоревшего топлива без остановки реактора. Загрузка топлива в реактор осуществляется с помощью разгрузочно-загрузочной машины (РЗМ). При перезагрузке канала РЗМ герметично соединяется с верхней частью канала, в ней создается такое же давление, как и в канале. Отработанная ТВС извлекается РЗМ, свежая ТВС устанавливается в канал.

Основной недостаток реактора — положительный паровой коэффициент реактивности.

Поскольку реактор является мощным источником ионизирующего излучения, представляющего опасность как для персонала, так и для оборудования, он снабжен защитой, которая снижает поток излучения до приемлемого уровня и делает возможной нормальную эксплуатацию всей установки в целом.

Первоначально проект РБМК был разработан на электрическую мощность 1000 МВт, чему при выбранных параметрах соответствовала тепловая мощность реактора 3200 МВт. Путем интенсификации теплообмена удалось увеличить предельно допустимую мощность канала в 1,5 раза до 4500 кВт.

В *корпусных* реакторах давление теплоносителя несет корпус. Внутри корпуса реактора течет общий поток теплоносителя. И замедлителем, и теплоносителем является вода. Вода находится под высоким давлением и не кипит, пар образуется вне реактора в парогенераторе. Примером такого реактора является водо-водяной энергетический реактор, схема которого представлена на рис. 4.2.

Водо-водяной энергетический реактор (ВВЭР) — *гетерогенный, корпусной реактор на тепловых нейтронах, с обычной (легкой) водой (под давлением) в качестве теплоносителя, замедлителя и отражателя нейтронов.*

Особенностью АЭС с ВВЭР является наличие двух контуров теплообмена. В первичном контуре некипящая вода под большим давлением (160 атм при $T = 325^{\circ}\text{C}$) прокачивается через активную зону реактора. Во вторичном контуре вода образует пар, вращающий турбину. В активной зоне вертикально устанавливаются топливные сборки, каждая с 200—300 ТВЭЛами. В парогенераторах тепло передается воде второго контура, которая превращается в пар, подаваемый под давлением 60 атм на турбины. Первый контур пол-

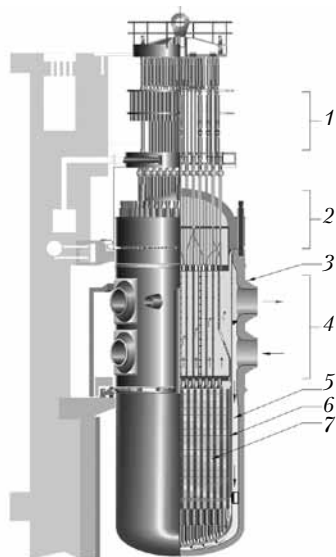


Рис. 4.2. Устройство реактора ВВЭР-1000:

1 — привод СУЗ; 2 — крышка реактора; 3 — корпус реактора; 4 — блок защитных труб (БЗТ); 5 — шахта; 6 — выгородка активной зоны; 7 — топливные сборки (ТВС), регулирующие стержни

ностью изолирован от второго, что уменьшает радиоактивные выбросы в атмосферу. Электрическая мощность энергоблоков 1200 МВт, тепловая мощность 3000 МВт.

ВВЭР работает на оксидном урановом топливе (обогащение 1,6–5%). В ТВЭЛ помещены таблетки UO_2 с плотностью $10,4 \text{ г/см}^3$, с наружным диаметром 7,57 мм и высотой 20 мм. В середине таблетки имеется отверстие диаметром 1,2 мм, края скошены фасками. Общая длина столба таблеток — 3530 мм, они занимают 70% пространства внутри ТВЭЛа, остальное пространство заполняют газы. Материалом оболочки служит циркониевый сплав с 1% Nb, 1–1,5% Sn и 0,3–0,5% Fe.

Помимо чисто энергетических реакторов существуют промышленные реакторы, осуществляющие как производство оружейных радионуклидов, так и вырабатывающие тепло и электричество.

Промышленный реактор — ядерный реактор, предназначенный для промышленного производства в полях нейтронного и γ -излучения новых материалов, включая радиоактивные изотопы, или используемый в качестве источника ионизирующих излучений для облучения материалов и изделий. Промы-

шленный (военный) реактор предназначен для производства делящихся материалов (^{233}U и ^{239}Pu) и трития в промышленном масштабе.

Первыми промышленными реакторами были канальные реакторы на тепловых нейтронах с графитовым замедлителем и прямым проточным водным охлаждением, работающие на природном металлическом уране при сравнительно низких температурах (промышленный уран-графитовый реактор (ПУГР)). Они были предназначены для наработки оружейного плутония (^{239}Pu). Особенностью промышленного реактора является возможность удаления облученного материала (металлического урана) без остановки реактора. Такие реакторы предназначены для работы на высоком уровне мощности в течение длительного периода.

К промышленным реакторам предъявляются следующие требования: 1) большой коэффициент воспроизводства делящегося материала; 2) высокая энергонапряженность; 3) короткое время удвоения плутония.

Типичным примером ПУГРа является реактор АДЭ.

Атомный реактор двойного назначения, энергетический (АДЭ) — *двухцелевой (наработка оружейного плутония и получение электроэнергии) энергетический промышленный уран-графитовый реактор.*

В СССР реакторы АДЭ-2, АДЭ-4 и АДЭ-5 вместе нарабатывали в год до 1500 кг плутония.

Конструктивно активная зона ПУГР представляет собой цилиндр, набранный из блоков графита. Графитовая кладка пронизана системой сквозных вертикальных отверстий, расположенных по узлам прямоугольной сетки с определенными интервалами. В этих отверстиях размещены трубы, объединенные в верхней и нижней области коллекторами, соединенными с водоводами. Некоторые вертикальные трубы предназначены для размещения в них датчиков средств контроля, рабочих органов систем управления и защиты реактора. Технологические каналы служат для размещения топливных элементов. В каждом технологическом канале располагаются несколько десятков ТВЭЛов. Тепловая энергия деления снимается потоком охлаждающей воды, движущимся сверху вниз по кольцевому зазору между стенкой трубы и оболочкой ТВЭЛов и выходящим по коллекторам на сброс.

Существуют промышленные реакторы, замедлителями в которых является обычная вода. Примером является реактор «Руслан», пущенный на «ПО Маяк» в 1985 г. Это реак-

тор бассейнового типа, в котором теплоносителем и замедлителем одновременно является обычная вода высокой степени очистки. Отвод тепла осуществляется по двухконтурной схеме. Реактор используется для наработки плутония и радиоактивных изотопов. Работает в режиме кампаний. По окончании каждой кампании производится перегрузка топлива, а в течение кампании делается несколько остановок для перегрузки поглотителей и выполнения ремонтных работ.

Промышленные тяжеловодные реакторы использовались для наработки плутония и трития, а в настоящее время с их помощью производят широкую номенклатуру радиоактивных изотопов, легирование кремния и т.п. В России в настоящее время радиоактивные изотопы получают на реакторе «Людмила» — тяжеловодном реакторе с двухконтурной схемой охлаждения.

В 1943 г. Л. Сцилардом была высказана идея о расширенном воспроизводстве ядерного горючего. Нарработку плутония можно осуществлять как на тепловых, так и на реакторах-размножителях. Обычно под реактором-размножителем понимают быстрый реактор, в котором коэффициент конверсии превышает 1 и осуществляется расширенное воспроизводство ядерного топлива. В таком реакторе нейтроны, освобождающиеся в процессе деления ядерного топлива (например, ^{235}U), взаимодействуют с ядрами помещенного в реактор сырьевого материала (например, ^{238}U), в результате чего образуется вторичное ядерное топливо (^{239}Pu). В этом случае делящегося материала нарабатывается больше, чем сгорает в реакторе.

В реакторе-размножителе типа **бридер** воспроизводимое и сжигаемое топливо представляют собой изотопы одного и того же химического элемента (например, сжигается ^{235}U , воспроизводится ^{233}U). В реакторе типа **конвертер** исходными и конечными являются изотопы разных химических элементов (например, сжигается ^{235}U , воспроизводится ^{239}Pu).

Реактор на быстрых нейтронах (БН), или **быстрый реактор (БР)** — ядерный реактор, использующий для поддержания цепной ядерной реакции нейтроны с энергией более 0,1 МэВ.

Реактор-конвертер — ядерный реактор, в процессе работы которого производится новое по изотопному составу ядерное топливо по сравнению со сжигаемым.

Реактор-размножитель (бридер) — ядерный реактор, позволяющий нарабатывать ядерное топливо в количестве, превышающем потребности самого реактора.

Воспроизводство — размножение делящегося вторичного топлива из воспроизводящего материала, т.е. ядерное превращение воспроизводящего материала в делящийся. В ядерном реакторе нейтроны, образующиеся в результате цепной реакции деления, расходуются не только на ее поддержание, но и поглощаются ^{238}U или ^{232}Th с образованием делящихся нуклидов (например, ^{239}Pu или ^{233}U). Вторичным делящимся топливом считают ^{239}Pu и ^{233}U , материалом воспроизводства — ^{238}U и ^{232}Th .

Коэффициент воспроизводства (КВ) — отношение числа ядер образовавшегося топлива к числу ядер выгоревшего делящегося топлива.

Коэффициент конверсии (КК) — отношение числа ядер нового делящегося материала, образующегося в процессе конверсии (воспроизводства), к числу разделившихся ядер исходного делящегося материала. Большинство тепловых реакторов имеет коэффициент конверсии 0,5–0,9. В реакторах-размножителях коэффициент конверсии превышает единицу (1,15–1,30).

Коэффициент конверсии выражает также отношение скорости накопления новых делящихся нуклидов, образующихся при захвате нейтрона воспроизводящими нуклидами, к скорости выгорания делящихся нуклидов.

Большинство тепловых реакторов имеют коэффициент конверсии 0,5–0,9 и поэтому являются потребителями делящихся материалов. Из-за такого низкого значения КК они называются конвертерами. Если $\text{КК} = 1$, то количество делящегося материала в активной зоне в процессе работы реактора не изменяется. Если $\text{КК} > 1$, то в реакторе осуществляется расширенное воспроизводство топлива. Из реакторов на тепловых нейтронах, наибольший КК (0,7–0,8) имеют тяжеловодные реакторы, а также газоохлаждаемые реакторы с графитовым замедлителем. Легководные водо-водяные реакторы имеют наименьший КК (0,5–0,6).

Коэффициент конверсии называется коэффициентом воспроизводства, если он > 1 . Значение КВ 1,15–1,30 может быть достигнуто только в быстрых размножителях, использующих U-Pu топливо. В таких реакторах с U-Pu оксидным топливом, со сталью в качестве конструкционного материала и натриевым теплоносителем, достигается $\text{КВ} = 1,15\text{--}1,30$ при среднем значении числа вторичных нейтронов $\eta \approx 2,4$. Доля делений на быстрых нейтронах, т.е. вклад воспроизводящих нуклидов в общий процесс деления, для теплового ре-

актора составляет 0,01—0,03. В активной зоне быстрого бридера доля делений на быстрых нейтронах может достигать значения 0,15.

Схема реактора на быстрых нейтронах в составе АЭС представлена на рис. 4.3. При работе БН происходит интенсивное выделение нейтронов, которые поглощаются слоем ^{238}U , расположенным вокруг активной зоны. Средняя глубина выгорания уран-плутоникового топлива в быстром реакторе составляет 100—150 МВт·сут/кг, т.е. она в 2,5—3 раза выше, чем в реакторах на тепловых нейтронах. Для достижения этой глубины выгорания требуется высокая радиационная стойкость ТВЭЛов, необходима стабильность геометрических параметров, сохранение герметичности и пластичности оболочек ТВЭЛов, их совместимость с продуктами деления, устойчивость к коррозионному воздействию теплоносителя и т.п. Быстрые реакторы с жидкометаллическим охлаждением обладают наибольшей внутренней безопасностью.

В активную зону и отражатель реактора на быстрых нейтронах входят в основном тяжелые материалы. Прежде чем поглотиться, нейтроны деления успевают замедлиться в результате неупругих столкновений с тяжелыми ядрами лишь до энергий 0,1—0,4 МэВ. Сечение деления в быстрой области энергий примерно составляет 2 барн. Поэтому для осуществления цепной реакции на быстрых нейтронах необходима высокая концентрация делящегося вещества в активной зоне — в десятки раз больше концентрации делящегося вещества в активной зоне реактора на тепловых нейтронах. На каждом акте захвата нейтрона в активной зоне такого реактора испускается в 1,5 раза больше нейтронов деления, чем в активной зоне реактора на тепловых нейтронах. Следовательно, для переработки ядерного сырья в реакторе на быст-

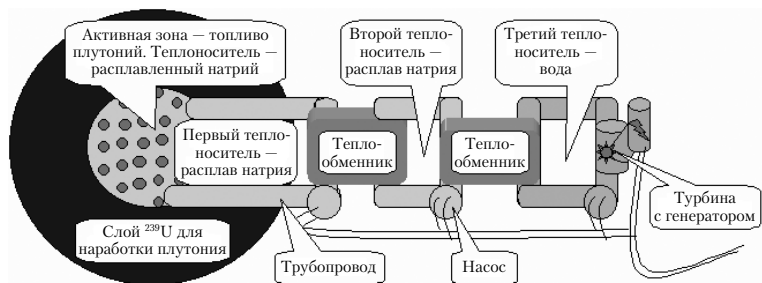


Рис. 4.3. Блок-схема АЭС с реактором на быстрых нейтронах

рых нейтронах можно использовать значительно бóльшую долю нейтронов. Нейтроны, захваченные ядрами ^{238}U , расходятся на получение делящихся ядер ^{239}Pu .

В реакторе на быстрых нейтронах в качестве топлива используется UO_2 с большим обогащением по ^{235}U (17—26%) или смесь UO_2 и PuO_2 . Активная зона окружается зоной воспроизводства (бланкетом), состоящей из ТВЭЛов, содержащих топливное сырье (обедненный ^{238}U или ^{232}Th). Вылетающие из активной зоны нейтроны захватываются в зоне воспроизводства ядрами топливного сырья, в результате образуется новое ядерное топливо — делящиеся изотопы ^{239}Pu и ^{233}U . Поэтому такой реактор называется размножитель (*breeder*).

В быстрых реакторах основное число делений вызывается быстрыми нейтронами, причем каждый акт деления сопровождается появлением большого (по сравнению с делением тепловыми нейтронами) числа нейтронов, которые при захвате ядрами ^{238}U превращает их (посредством двух последовательных β^- -распадов) в ядра ^{239}Pu . Обычно на 100 разделившихся ядер горючего (^{235}U) в быстрых реакторах образуется 150 ядер ^{239}Pu , способных к делению (коэффициент воспроизводства таких реакторов достигает 1,5, т.е. на 1 кг ^{235}U получается до 1,5 кг ^{239}Pu).

Достоинством быстрых реакторов является возможность организации в них расширенного воспроизводства ядерного топлива, т.е. одновременно с выработкой энергии производить вместо выгоревшего ядерного топлива новое. В бридерах из одного и того же количества урана можно получить в 60 раз больше энергии, чем в обычных реакторах на тепловых нейтронах. Реактор на быстрых нейтронах позволяет использовать как топливо изотопы тяжелых элементов, не способные к делению в реакторах на тепловых нейтронах. В топливный цикл могут быть вовлечены запасы ^{238}U и ^{232}Th , которых в природе значительно больше, чем ^{235}U . Может сжигаться и обедненный уран, оставшийся после обогащения ядерного горючего ^{235}U . При развитии энергетики реакторов на быстрых нейтронах решается задача самообеспечения ядерной энергетики топливом. Преимущество быстрого реактора — большая степень выгорания топлива (т.е. больший срок кампании), недостатки — дороговизна, конструкционные сложности, высокие капитальные затраты и высокая стоимость высокообогащенного топлива.

Тепловыделение реактора на быстрых нейтронах в 15 раз превосходит тепловыделение реакторов на медленных нейт-

ронах. Теплосъем в таком реакторе можно осуществить только с помощью жидкометаллических теплоносителей, например натрия, калия или энергоемких газовых теплоносителей, обладающих наилучшими теплотехническими и теплофизическими характеристиками, таких как гелий и диссоциирующие газы.

В связи с большим тепловыделением и чтобы исключить контакт натрия с водой при нарушениях нормального режима теплообмена, схему такого реактора выбирают трехконтурной: в первом и втором контурах в качестве теплоносителя используется натрий, в третьем — вода и пар. Натрий первого контура охлаждается в промежуточных теплообменниках натрием второго контура. В парогенераторах второго контура натрий передает тепло воде третьего контура, в результате чего вырабатывается пар высокого давления, который направляется в турбину, соединенную с электрогенератором. Из турбины пар поступает в конденсатор. Во избежание утечки радиации контуры теплоносителя и парогенератора работают по замкнутым циклам.

Использование в качестве теплоносителя химически инертного высококипящего расплавленного свинца (или Pb/Bi-эвтектики) позволяет отказаться от трехконтурной схемы отвода тепла и перейти на двухконтурную схему. Реактор с таким теплоносителем обладает естественной безопасностью: даже в случае разгерметизации свинцового контура и его непосредственного контакта с атмосферой, выбросы токсичности и радиоактивности не потребуют эвакуации населения и отчуждения территории.

Реакторы на быстрых нейтронах создавались для производства оружейного плутония. Сейчас они нашли применение в сфере энергетики, в частности, для обеспечения расширенного воспроизводства делящегося плутония ^{239}Pu из ^{238}U с целью сжигания природного и обедненного урана, а также актинидов (оружейного и реакторного плутония, нептуния, америция и кюрия) и отходов рециклинга ОЯТ, что позволяет решить как проблему распространения оружейных нуклидов, так и проблему безопасного обращения с радиоактивными отходами. Этот тип реакторов может работать на плутониевом топливе, произведенном в обычных реакторах, и эксплуатироваться в замкнутом цикле с собственным заводом по переработке отходов.

В России на Белоярской АЭС работает БН-600 — корпусной реактор-размножитель с интегральной компоновкой

оборудования на быстрых нейтронах. Электрическая мощность реактора 600 МВт, тепловая — 1470 МВт.

С исторической точки зрения атомные энергетические реакторы можно разделить на четыре поколения. Первое поколение — опытные образцы. Второе поколение — реакторы, созданные до конца 1990-х гг. Примерами являются реакторы ВВЭР-440/213, РБМК-1000. Третье поколение имеет улучшенную топливную технологию, более высокую тепловую эффективность, пассивную систему безопасности и меньшие эксплуатационные расходы. Примеры — ВВЭР-1000 и 1200. Четвертое поколение — разрабатываемые реакторы нового дизайна. Основное их внедрение ожидается после 2030 г. Их преимущества: ядерные отходы остаются радиоактивными в течение нескольких столетий, а не тысячелетий; в 200 раз более высокий энергетический выход от того же самого количества ядерного топлива; способность потреблять ядерные отходы с одновременным производством электричества; повышенный уровень безопасности. Реакторы поколения IV потребляют топливо, полученное из переработанного урана. При этом повышается использование внутренних ресурсов урана и уменьшаются отходы. Повышенный уровень безопасности затрудняет террористические акты, направленные на вывод АЭС из строя, и хищение оружейных материалов. Это поколение отличается высокопроизводительными системами производства электроэнергии, модульным строительством и сокращенными графикам пуска станции.

С точки зрения безопасности основным недостатком современного энергетического ядерного реактора является большой избыток делящегося материала, загружаемого в реактор. Устойчивая работа реактора в критическом режиме обеспечивается специальными стержнями, поглощающими нейтроны, которые в ходе кампании (по мере выгорания делящегося материала) постепенно удаляются из реактора. При этом существует некоторая вероятность развития неконтролируемой цепной реакции, что может привести к тяжелой аварии.

Более безопасной является установка, состоящая из подкритического (неспособного самостоятельно поддерживать цепную реакцию) реактора и некоторого устройства (бустера), обеспечивающего дополнительную подачу нейтронов, необходимых для приведения реактора в критический режим. В случае аварийной ситуации бустер выключается и реактор незамедлительно глохнет. В качестве бустера может использоваться любой источник нейтронов: другой атомный

реактор, термоядерный реактор, ускоритель электронов или ионов. Но наиболее перспективным считается ускоритель протонов. Подкритические ядерные реакторы, в которых бустером является ускоритель протонов, обычно называются электроядерными системами.

Бустер в реакторостроении — подкритический реактор (коэффициент размножения нейтронов $k < 1$), в котором импульс мощности инициируется начальным импульсом нейтронов от внешнего источника, размножение нейтронов в активной зоне гасится при затухании цепной реакции деления после выключения источника.

Электроядерный реактор — атомный реактор, предназначенный для получения энергии и потоков нейтронов, в котором в качестве драйвера используется ускоритель.

Электроядерная система (*Accelerator-Driven Systems, ADS* — подкритическая система с внешними источниками нейтронов) — устройство для получения энергии из делящихся ядер элементов, бомбардируемых мощными пучками заряженных частиц (например, протонами).

Достоинством таких реакторов являются:

- широкая топливная база (например, Pb, Bi, ^{238}U , Th, Hg, и др.);
- работа в безопасном (глубокоподкритичном) режиме;
- легкость регулирования мощности, запуска и остановки реактора;
- возможность утилизации оружейного плутония и «сжигания» ядерных отходов.

Ожидается, что такие установки, помимо использования в энергетике, найдут применение для утилизации ОЯТ или оружейного плутония, уничтожения трансурановых элементов и некоторых продуктов деления с целью уменьшения количеств радиоактивных отходов перед их окончательным захоронением.

4.3. Ядерные топливные циклы

В настоящее время атомная энергетика занимает прочные позиции на мировом рынке как надежный, экономически привлекательный и экологически нейтральный источник выработки электроэнергии. В конце 2009 г. в мире функционировало 439 энергетических ядерных блоков общей мощностью 370 ГВт, вырабатывавших 14% от общего объема электричества. Совокупность производства топлива для ядерных

реакторов, подготовки его к использованию и утилизации ОЯТ составляют ядерный топливный цикл, который предполагает, что отработавшее ядерное топливо повторно используется в реакторе в составе свежего горючего.

Ядерный топливный цикл (ЯТЦ) — комплекс мероприятий для обеспечения функционирования ядерных реакторов, осуществляемых в системе предприятий, связанных между собой потоком ядерного материала.

ЯТЦ подразделяется на два вида: открытый, нацеленный на захоронение ОЯТ и радиоактивных отходов, и закрытый (замкнутый), предусматривающий достаточно полную переработку отработанного топлива и других отходов предприятий ядерной индустрии с целью выделения ценных элементов.

Длительность ЯТЦ, включая окончательное захоронение высокоактивных отходов, составляет от 50 до 100 лет.

Ядерная энергетика, в зависимости от базового делящегося нуклида, использует разные топливные циклы. Различают уран-плутониевый, торий-урановый и торий-уран-плутониевый циклы (U-Pu, Th-U, Th-U-Pu). В настоящее время наибольшее распространение получил урановый цикл, который точнее было бы назвать уран-плутоний-нептуниевым ЯТЦ, поскольку именно эти элементы нарабатываются в реакторах на урановом топливе (рис. 4.4).

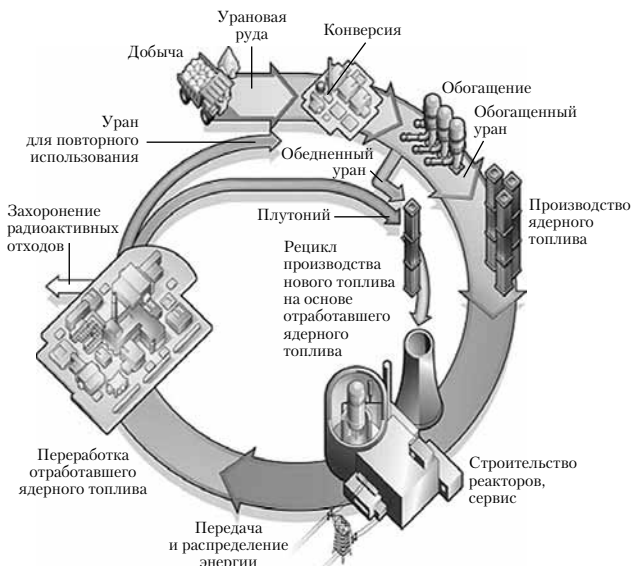


Рис. 4.4. Уран-плутониевый топливный цикл (замкнутый ЯТЦ)

Урановый топливный цикл — совокупность технологических операций, включающих добычу и переработку урановой руды, производство уранового концентрата (в форме U_3O_8 или $Na_2U_2O_7$); конверсию урана (производство UF_6 и его обогащение ^{235}U); изготовление топлива (металлического урана, оксидов или нитридов урана, керамики), ТВЭЛов и ТВС для ядерных реакторов; сжигание уранового топлива в ядерных реакторах с целью производства тепловой и электроэнергии; переработку (хранение или захоронение) ОЯТ, наработку радионуклидов для науки, промышленности и медицины, перевозку радионуклидов, переработку, хранение, захоронение или трансмутацию радиоактивных отходов, снятие с эксплуатации ядерных реакторов, демонтаж АЭС, дезактивацию и рекультивацию местности (рис. 4.5).

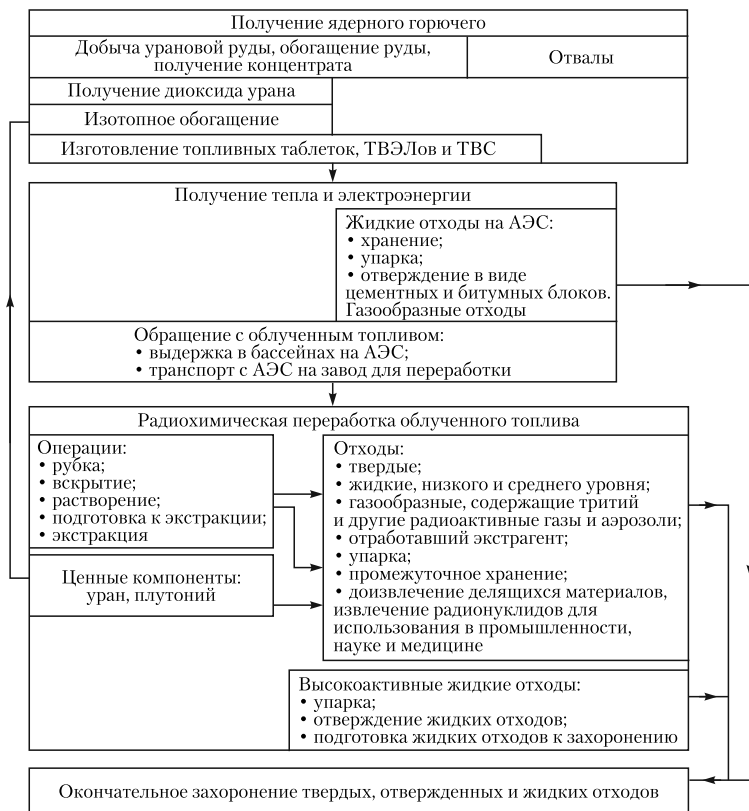


Рис. 4.5. Схема этапов в замкнутом ядерно-топливном цикле

Разные страны придерживаются разных национальных программ, предусматривающих либо переработку ОЯТ, либо захоронение, либо «отложенное решение», т.е. длительное хранение отработанных ТВЭЛов. Безопасность и относительная простота «сухого» хранения позволяют держать «открытыми» оба варианта обращения с ОЯТ.

На сегодняшний день заводы по переработке ОЯТ действуют лишь в четырех странах мира — России, Франции, Великобритании и Японии. Эти страны осуществляют частично замкнутый ЯТЦ, в котором из ОЯТ выделяют уран и плутоний и затем изготавливают МОКС-топливо, сжигаемое в модифицированных легководных реакторах (по соображениям эксплуатационной безопасности загрузка МОКС-топлива идет только в 1/3 активной зоны). Переработка отработавшего МОКС в настоящее время не проводится.

Полностью закрытый цикл нигде в мире пока не реализован.

Большинство стран предпочитает либо хранить ОЯТ до тех пор, пока не будет найден эффективный метод переработки, либо передавать ОЯТ на переработку другим странам. Поскольку в результате радиохимической переработки ОЯТ образуется большой объем РАО, то эти страны ориентируются на долговременное (до 50 лет) хранение ОЯТ, что дает возможность подготовиться к окончательному захоронению, но не исключает возможности его химической переработки в дальнейшем.

Этапы современного замкнутого ЯТЦ включают выдержку ОЯТ на территории АЭС в течение до 10 лет и последующее временное хранение ОЯТ в автономных хранилищах (сроком до 40 лет). К плюсам замкнутого ЯТЦ относят возврат в энергетику делящихся материалов — урана и плутония, что обеспечивает энергетику топливом на тысячелетие при любом росте потребностей. Кроме того, объемы радиоактивных отходов, предназначенные для вечного захоронения, гораздо меньше после переработки ОЯТ, чем объемы отработавших тепловыделяющих сборок без их переработки. Извлечение долгоживущих нуклидов значительно упрощает обращение с РАО и резко уменьшает время, в течение которого они являются радиационно опасными. Недостатками замкнутого ЯТЦ являются большая экологическая опасность радиохимических заводов. Извлечение плутония в экстракционном пурекс-процессе в чистом виде может способствовать распространению оружейных нуклидов.

Схема открытого варианта ЯТЦ значительно короче и проще. Отсутствует основной источник загрязнения окружающей среды радионуклидами — радиохимический завод. Радиоактивные вещества постоянно находятся в твердом состоянии в герметичной упаковке, что предотвращает их «размазывание» по огромным площадям в виде растворов, газов при выбросах и т.д. Исчезают все проблемы, связанные со строительством и выводом из эксплуатации радиохимического завода: отсутствует необходимость в финансовых и материальных затратах на строительство и эксплуатацию завода, в том числе на зарплату, электро-, тепло-, водоснабжение, на огромное количество защитного оборудования и техники, химических реагентов, агрессивных, ядовитых, горючих и взрывоопасных веществ и т.д. Не возникает необходимость закачивания под землю трития, устраняются проблемы с утилизацией йода, жидких и газообразных отходов, выбросов и т.п.

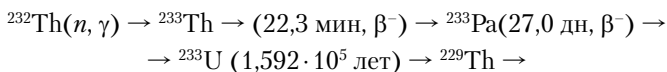
К недостаткам открытого цикла следует отнести большую стоимость долговременных хранилищ сложной конструкции и полигонов для захоронения, трудности обеспечения долговременной изоляции ТВС от биосферы (существует реальная опасность освобождения радионуклидов в случае разрушения ТВЭЛов при их длительном хранении), необходимость постоянной вооруженной охраны захоронений (предотвращение хищения делящихся нуклидов из захоронений террористами).

Дальнейшее расширение парка АЭС требует решения проблемы обращения с ОЯТ, создания защиты от угроз распространения атомного оружия. Современные ЯТЦ — как открытый, так и замкнутый — таят в себе некоторые риски. В первую очередь это связано с образованием в них плутония — материала для изготовления заряда атомной бомбы.

Как альтернатива урановому рассматривается ториевый топливный цикл, в котором не участвует плутоний и мало минорных актинидов.

Интерес к торию как топливу для ядерных реакторов объясняется возможностью образования делящегося изотопа ^{233}U в результате захвата теплового нейтрона ^{232}Th , нуклида неделящегося тепловыми нейтронами.

В реакторе-бридере имеет место реакция наработки ^{233}U :



При поглощении нейтрона ядро ^{233}U обычно делится, но изредка захватывает нейтрон, переходя в ^{234}U , хотя доля процессов неделения меньше, чем в других делящихся топливах (^{235}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu). Она остается малой при всех энергиях нейтронов. При делении один атом ^{233}U выделяет $197,9 \text{ МэВ} = 3,171 \cdot 10^{-11} \text{ Дж}$, т.е. $19,09 \text{ ТДж/моль} = 81,95 \text{ ТДж/кг}$.

В тепловой области сечения захвата нейтронов ^{232}Th (7,4 барна) больше аналогичного сечения для ^{238}U (2,7 барн), т.е. торий дает больший вклад в захват нейтронов, чем ^{238}U . Поэтому в реакторе с ториевым топливом меньше потеря нейтронов, связанная с паразитным захватом их конструкционными материалами и лучше параметры воспроизводства.

У изотопа ^{233}U величина η (число нейтронов деления на поглощенный нейтрон) превышает 2,0 и остается практически неизменной в тепловой и эпитепловой областях энергий, в противоположность ^{235}U и ^{239}Pu . Такая особенность делает ториевый ЯТЦ слабо чувствительным к конкретным типам тепловых реакторов. Сечение захвата для изотопа ^{233}U для тепловых нейтронов намного меньше, чем для изотопов ^{235}U и ^{239}Pu , соответственно: 46, 101 и 271 барн. В то же время сечения деления всех трех изотопов находятся в одном и том же диапазоне: 525, 577 и 742 барна соответственно.

Как правило, в топливных системах ОЯТ перерабатывается с целью извлечения делящегося ^{233}U . Однако в некоторых случаях ^{233}U сжигается на месте без переработки и производства нового топлива. Так как ^{233}U не существует в природе, топливный цикл с его образованием может начаться только при наличии в свежем топливе ^{235}U . После того, как в топливе накопится достаточное количество ^{233}U , реактор будет работать длительное время на тории и воспроизводимом ^{233}U .

В ториевом цикле снижено по сравнению с традиционными ЯТЦ образование ^{236}U и ^{240}Pu , что упрощает рециклирование урана из ОЯТ ториевых реакторов. Дело в том, что при использовании рециклированного урана из ОЯТ реакторов, работающих в уран-плутониевом ЯТЦ, требуется повысить обогащение в свежей загрузке из-за присутствия в топливе значимых концентраций неделящихся изотопов ^{236}U , ^{240}Pu , ^{242}Pu . В ториевом цикле эта проблема стоит менее остро, и рециклирование ториевого ОЯТ становится целесообразным.

Реакторы на ториевом топливном цикле подобны реакторам-бридерам. В них естественный ^{232}Th при поглощении нейтронов превращается в делящийся изотоп урана ^{233}U . Этот изотоп при делении выделяет теплоту и избыточные

нейтроны, которые преобразовывают еще большее количество тория в ^{233}U . Такая технология привлекательна тем, что позволяет избежать производства плутония, в качестве топлива используется довольно распространенный торий, а эффективность использования топлива близка к эффективности реакторов на быстрых нейтронах.

Использование тория на модернизированных реакторах действующих АЭС позволяет решить проблему нераспространения ядерных материалов. В отличие от существующих реакторов, которые работают на смеси изотопов ^{235}U (делящийся) и ^{238}U (изотоп для производства плутония), в них используется комбинированное топливо: ^{235}U (изотоп для возбуждения реакции деления) и ^{232}Th (изотоп для получения основного делящегося изотопа ^{233}U). В ториевом реакторе нарабатывается не ^{239}Pu , а изотоп ^{233}U .

К сожалению, ториевый цикл дороже уранового; ториевые ТВЭЛы обладают высокой гамма-радиоактивностью, что затрудняет обращение с ними. Дело в том, что производство ^{233}U путем нейтронного облучения ^{232}Th всегда приводит к образованию небольшого количества ^{232}U из-за побочных ($n, 2n$)-реакций на самом ^{233}U или на ^{233}Pa . Цепочка распада ^{232}U дает сильные γ -излучатели, из которых наиболее опасным является ^{208}Tl , испускающий жесткие γ -кванты (2,6 МэВ). Накопление ^{232}U и продуктов его распада создает дополнительные проблемы при обращении с ОЯТ ториевых реакторов, в частности при рециклировании урана. Жесткое γ -излучение обуславливает необходимость дистанционного управления всеми операциями, что увеличивает затраты этого цикла по сравнению с урановым.

К недостатком ториевого топлива также относят сравнительно большой период полураспада его промежуточного продукта ^{233}Pa ($T_{1/2} = 27$ дн), что на порядок больше, чем для ^{239}Np ($T_{1/2} = 2,36$ дн). В результате в ториевых реакторах образуется значительная равновесная концентрация ^{233}Pa , и за счет захватов нейтронов на нем возникают потери в воспроизводстве. Протактиниевый эффект приводит к подъему реактивности при длительных остановках (из-за распада ^{233}Pa в делящийся ^{233}U).

4.4. Горнорудная промышленность урана

Урановый топливный цикл — основной цикл современной атомной энергетики.

Исходным этапом ЯТЦ является добыча руды и производство уранового концентрата. Его стадии: добыча урансодержащей руды; ее механическое обогащение посредством удаления пустой породы; измельчение полученной рудной массы; выщелачивание из нее урана с помощью серной кислоты или карбоната натрия; получение уранового концентрата; сушка уранового концентрата и его герметичная упаковка.

В свободном виде уран в земле не встречается, не образует он и мощных месторождений. Известно 100 минералов урана с содержанием U более 1%. В одной трети этих минералов уран четырехвалентен, в остальных — шестивалентен. Из этих урановых 15 минералов являются простыми оксидами или гидроксидами, 20 — комплексными титанатами и ниобатами, 14 — силикатами, 17 — фосфатами, 10 — карбонатами, 6 — сульфатами, 8 — ванадатами, 8 — арсенатами. Неопределенные формы урановых соединений встречаются в некоторых углистых сланцах, лигните и угле. Промышленное значение имеют 15 минералов урана.

В некоторых типах месторождений основным носителем урана является ураноносный фторапатит, в котором уран изоморфно замещает кальций.

Главные урановые минералы в рудных месторождениях представлены оксидами (урановая смолка, уранинит, коффинит), ванадатами (карнотит и тюямунит) и комплексными титанатами (браннерит и давидит). Промышленное значение имеют также титанаты, например браннерит UTi_2O_6 , силикаты — коффинит $U[SiO_4]_{1-x}(OH)_{4x}$, танталониобаты, гидратированные фосфаты и арсенаты уранила — урановые слюдки (табл. 4.1). Уран не встречается в природе как самородный элемент. Вследствие того, что уран может находиться в нескольких стадиях окисления, он встречается в весьма разнообразной геологической обстановке.

Урановые руды — природные минеральные образования, содержащие уран и его соединения в концентрациях, при которых их промышленное использование технически возможно и экономически целесообразно. Уран в рудах может входить в состав урановых минералов, но может образовывать значительные скопления в залежах фосфатов, лигнитов или монацитовых песков.

По содержанию урана руды сильно варьируются, причем распределение урана в руде описывается не нормальным (гауссовским) законом, а логнормальным, т.е. возможны очень богатые руды, но встречаются они крайне редко.

Важнейшие урановые минералы

Название минерала	Формула	Содержание урана, %
Уранинит	$(U, Th)O_{2x}$	62–85
Настуран	UO_{2x}	52–76
Урановые черни	UO_{2x}	11–53
Коффинит	$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	60–70
Браннерит	$(U, Th)Ti_2O_6$	35–50
Отенит	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	48–54
Уранофан	$Ca[UO_2(SiO_3OH)]_2 \cdot 5H_2O$	55–58
Карнотит	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$	52–66
Торбернит	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$	48
Тюямунит	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 8H_2O$	57–65
Казалит	$Pb[UO_2SiO_4] \cdot H_2O$	42–50
Нингиоит	$CaU(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	20–30
Цейнерит	$Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	55
Давидит	$(Fe, Ce, U)(Ti, Fe, V, Cr)_3(O, OH)_7$	1–7

По содержанию полезных примесей выделяют: собственно урановые, уран-молибденовые, уран-ванадиевые, уран-никель-кобальт-висмут-серебряные и другие руды. По химическому составу нерудной составляющей среди урановых руд различают: силикатные, карбонатные, железоокисные, сульфидные, каустобиолитовые, состоящие в основном из органического вещества. Химический состав руд важен при выборе способа их переработки. Так, например, из силикатных руд уран выщелачивается кислотами, из карбонатных — содовыми растворами; железо-окисные руды подвергаются доменной плавке, при которой уран концентрируется в шлаках; каустобиолитовые урановые руды обогащаются путем их сжигания и т.д. По содержанию урана выделяется пять сортов руд: очень богатые руды ($> 1\%$ U), богатые ($1-0,5\%$), средние ($0,5-0,25\%$), рядовые ($0,25-0,1\%$), бедные (менее $0,1\%$ U). В качестве побочного продукта уран извлекается из руд других элементов, содержащих $0,01-0,015\%$ урана (например, из золотоносных конгломератов Витватерсранда, ЮАР) и даже $0,006-0,008\%$ (фосфориты Флориды, США). Содержание в руде помимо урана других полезных компонентов оказывает существенное влияние на ценность урановых руд.

Добыча урана имеет смысл только в месторождениях, содержащих концентрации выше 1000 г/т (0,1%). Стоимостные категории урановых руд определяются в зависимости от себестоимости добычи 1 кг урана: менее 40 долл/кг; менее 80 долл/кг; менее 130 долл/кг. В 2005 г. рентабельной являлась отработка руд с себестоимостью добычи урана менее 80 долл/кг.

Последние 15 лет потребление урана устойчиво превосходит его производство, а недостаток компенсируется из запасов благодаря переработке оружейного урана (концентрация радиоактивного изотопа ^{235}U — 90%) в низкообогащенный энергетический (3,5—4,5%), а также за счет повторного обогащения и использования части ОЯТ.

Наибольшая добыча урановой руды в 2011 г. осуществлялась в шести странах: Казахстан, Канада, Австралия, Нигер, Намибия и Россия.

В России учтены запасы 38 урановых месторождений. Среди них выделяются запасы Эльконского и Ергенинского урановорудных районов, рассматриваемых как резервные. Так, в Эльконском районе в Республике Саха-Якутия запасы урана (200 тыс. т) количественно превосходят все балансовые запасы в стране, но из-за рядового качества руд они могут стать рентабельными только при высокой цене на уран (и на золото, содержащееся в этих рудах). В настоящее время разведанные запасы урана России составляют 656 тыс. т с преобладанием (67,7%) низкой категории.

В настоящее время в России добыча урана ведется в Стрельцовском ураново-рудном районе, расположенном в Читинской области (г. Краснокаменск). На это рудное поле приходится 28,4% разведанных и 94% балансовых запасов урана в стране (содержание 0,2% U). Месторождения отрабатываются шахтным способом: богатые руды непосредственно поступают на гидрометаллургическую переработку, рядовые руды — на кучное выщелачивание, бедные подвергаются блочному выщелачиванию в горных выработках. На Долматовском месторождении (г. Курган) добычу урана осуществляют скважинным подземным выщелачиванием. Запасы 11 тыс. т, содержание 0,04% U. Витимский ураново-рудный район находится в Центральном Забайкалье на территории Республики Бурятия. В восьми его месторождениях общие запасы бедных (0,05% U) руд урана достаточно велики.

На территории России месторождения урансодержащих руд находятся в основном в зоне вечной мерзлоты. Продуктивные

растворы, поступающие на гидрометаллургической передел, при добыче U методом подземного выщелачивания имеют температуру ниже 10°C. Для выделения урана в таких условиях по сравнению с гелевыми анионитами преимущество имеют пористые аниониты, поскольку в них функциональные группировки более доступны. Благодаря меньшим диффузионным затруднениям в транспорте U к сорбционным центрам пористые аниониты по сравнению с гелиевыми анионитами обладают большей скоростью сорбции и поэтому более привлекательны для использования в технологических циклах.

Особенностью разработки урановых месторождений является возможность применения для них как обычных горных способов добычи (открытый и подземный), так и способов подземного (скважинное, блочное) и кучного выщелачивания.

На урановых рудниках предпринимаются различные меры предосторожности для защиты здоровья персонала:

- тщательно контролируется уровень запыленности, чтобы минимизировать попадание в организм γ - или α -излучающих веществ;
- ограничивается внешнее радиоактивное облучение персонала в шахтах, на заводах и местах размещения отходов;
- существуют строгие гигиенические нормы на работу персонала с концентратом оксида урана, поскольку он химически токсичен.

Основная опасность для шахтеров исходит от вдыхания воздуха, содержащего радон, который выделяется из руды. Наибольшую опасность для здоровья горняков представляют радиоактивные элементы: ^{222}Rn , ^{214}Pb , ^{211}Bi и ^{214}Po . Содержание радона в атмосфере рудника определяется скоростью эманирования, скоростью вентиляции и периодом полураспада радона. Непосредственные дочерние продукты распада радона имеют малый период полураспада и быстро накапливаются в атмосфере.

Популярным способом добычи урана являются открытые карьеры. Радиационная опасность таких карьеров для шахтеров значительно меньше, чем подземных шахт. Однако для окружающей среды открытая добыча урана может представлять серьезную опасность из-за пылеуноса. Изменения ландшафтов, нарушение растительного покрова, неблагоприятные воздействия на местную фауну — неизбежные последствия открытых разработок. Трудной задачей является засыпка карьера отработанной породой и рекультивация после окончания горнодобывающих пород.

Добыча растворением (выщелачивание на месте залегания) включает в себя введение щелочной или кислой жидкости (например, H_2SO_4) через скважины в залежи урановой руды и выкачивание обратно. Этот способ не требует удаления руды с места добычи, но может использоваться только там, где месторождения урана расположены в водоносном слое в водопроницаемой породе и не слишком глубоко.

Преимущества этой технологии — уменьшенный риск несчастных случаев и облучения для персонала, низкая стоимость, не требуется много места для складирования отходов. Главные недостатки — риск отклонения выщелачивающих жидкостей от месторождения урана и последующего загрязнения грунтовых вод, а также невозможность восстановления естественных условий в зоне выщелачивания после окончания операций. Возникшая загрязненная смесь или свалена на поверхности в некоторых водохранилищах, или введена в глубокие ликвидационные колодцы.

Выщелачивание — *извлечение одного или нескольких компонентов из руд, концентратов, отходов производства водным раствором, содержащим щелочь, кислоту или другой реагент, а также с использованием определенных видов бактерий; частный случай экстрагирования из твердой фазы.* Обычно выщелачивание сопровождается химической реакцией, в результате которой извлекаемый компонент переходит из формы, не растворимой в воде, в растворимую.

Подземное выщелачивание — *выщелачивание на месте залегания урановых руд.* Оно включает впрыскивание серной кислоты в массу руды и исключает проблему хранения хвостов, но при неблагоприятных условиях может вызвать загрязнение подземных вод.

Выщелачивание основано на способности извлекаемого вещества растворяться лучше, чем остальные. Растворители — раствор аммиака, кислот, щелочей, хлоридов металлов или хлора, сульфатов и т.п. Выщелачивание сопровождается окислением извлекаемого материала с целью перевода труднорастворимых соединений в легкорастворимые. В качестве окислителя применяют газы (воздух, кислород), жидкие и твердые неорганические вещества (HNO_3 , MnO_2 , KMnO_4 и др.).

Известны два основных варианта подземного выщелачивания — скважинный (бесшахтный) и шахтный (блочный). В подземных рудниках используются старые или специально созданные шахты, подготовленные подземные камеры

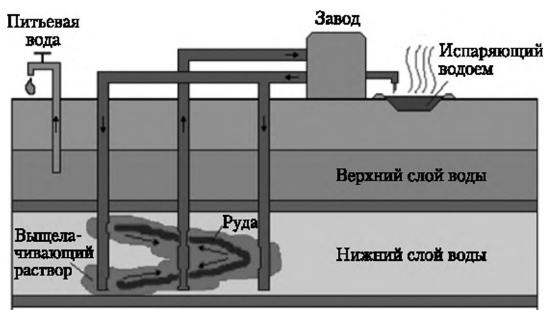


Рис. 4.7. Схема скважинного выщелачивания урана

с обрушенной рудой, а для сбора продукционного раствора — штольни или штреки.

Скважинное подземное выщелачивание (рис. 4.7) применяется при отработке пластовых месторождений. Условиями его применимости являются высокая проницаемость и обводненность рудовмещающей среды. При использовании этого способа месторождение разделяется на полигоны, последовательно разбуриваемые системами закачных и откачных скважин, причем на одну закачную приходится две-три откачных. Время выщелачивания урана из пород составляет 1—3 года. В зависимости от состава используемых растворов выделяют кислотную схему выщелачивания урана (растворы серной кислоты) и карбонатную (растворы карбонатов натрия и аммония).

Подземное выщелачивание эффективно, когда рудное тело доступно растворителю, а получаемый раствор по достижении водонепроницаемых пород накапливается, что позволяет откачать его на верхний горизонт для последующего концентрирования и переработки. Его используют, когда минералы, содержащие металлы, находятся в линзах — рудных телах размером более 200 м, разделены большими промежутками пустой породы и когда либо мощность пластов невелика, либо содержание металла в них мало. В качестве выщелачивающих агентов используют растворители, избирательно растворяющие нужный минерал и не реагирующие с вмещающей породой, при этом растворитель и получаемый щелок не должны закупоривать поры в выщелачиваемой руде.

Повысить эффективность подземного выщелачивания можно различными способами. Например, введение в растворы природного биогенного фульвокислотного комплексо-на приводит к экономии серной кислоты, увеличению степе-

ни извлечения урана и повышает экологическую безопасность всего процесса. Важно, что помимо урана по этой технологии добывается рений — компонент суперсплавов, используемых в аэрокосмической отрасли.

В процессе скважинного выщелачивания в подвижное состояние в недрах переходит и выводится на поверхность менее 5% радиоактивности по сравнению со 100% при традиционных способах добычи урана. Отпадает необходимость строительства хвостохранилищ для хранения отходов с высоким уровнем радиации. Природная гидрогеохимическая среда на урановых месторождениях обычно способна к самовосстановлению от техногенного воздействия. Существуют методы значительной интенсификации этого процесса, ускоряющие рекультивацию в десятки раз.

Метод скважинного выщелачивания с экологической точки зрения является достаточно опасным способом добычи. Уран-содержащий раствор может вытечь из рудного тела зоны через разломы в горной породе или разрывы в гидроизолирующих слоях с последующим распространением по водоносному слою. Это приводит к загрязнению грунтовой воды на больших расстояниях от рудника. Помимо урановых выщелачивающих растворов растворяют и другие минералы, в результате чего подвижным становится не только уран, но и элементы: радий, мышьяк, ванадий, молибден, кадмий, никель, свинец и др., причем они концентрируются тысячекратно. Минералы осаждаются из раствора в процессе подземного выщелачивания, образуя кальцит, гипс и другие минералы. Возникшие осадки могут уменьшить или даже полностью блокировать поток раствора через урансодержащие области, приводя к преждевременному закрытию рудника.

Скважинное выщелачивание производит большие количества сточных вод и растворов. К ним относятся промывные воды и жидкие отходы от урановой обогатительной фабрики. Эти жидкости смешивают и повторно закачивают в ту же самую грунтовую воду, что участвовала в добыче урана, или закачивают в глубокий водоносный слой далеко от других пользователей грунтовых вод. В этих жидких отходах находятся высокие концентрации радионуклидов, и область их распространения нуждается в восстановлении после закрытия рудника.

Кучное выщелачивание (рис. 4.8) — процесс получения полезных компонентов растворением подготовленного (раздробленных забалансовых руд и отвалов бедных руд или хво-

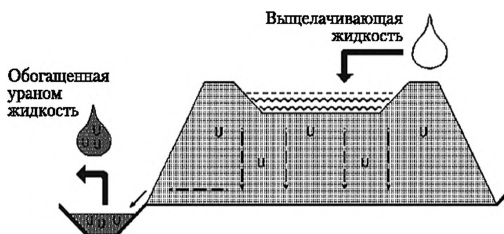


Рис. 4.8. Схема кучного выщелачивания урановой руды

стов обогатительной фабрики) и уложенного в специальный штабель минерального сырья с последующим их выделением (осаждением) из циркулирующих растворов.

Кучное выщелачивание — выщелачивание ценных компонентов из отвалных, забалансовых и потерянных руд, проводимое на открытых, специально оборудованных площадках; отличается высокой производительностью и низкой себестоимостью продуктов.

Кучное выщелачивание применяется для переработки руд, содержащих легко растворимые полезные компоненты; такие руды должны быть относительно пористыми. Иногда кучное выщелачивание используется для переработки отвалов, возникших в результате процессов предшествующей добычи. Для загрузки руды подготавливается слабо наклонная поверхность, непроницаемая для выщелачивающих растворов. Вдоль и поперек этой поверхности создаются водосборные углубления для дренажа. После загрузки руда заливается количеством выщелачивающего раствора, достаточным для того, чтобы пропитать всю ее толщу. Раствор проникает между частицами руды и растворяет полезные компоненты. Через некоторый период времени материал высушивают, извлекают корку, образованную растворившимися ценными составляющими и направляют на перерабатывающий завод. Обработанную рыхлую породу смывают в дренажную систему.

В ходе добычи вблизи рудников возникают терриконы отвалов горной породы, содержащие вкрапления урановых минералов, а в окрестностях обогатительных фабрик — отвалы «хвостов», обедненные по материнскому изотопу (уран) и сильно обогащенные по дочерним продуктам (радий, радон, полоний).

Жидкие отходы от процесса обогащения откачиваются в искусственные водоемы для конечного захоронения. Количество отходов почти равно количеству добытой руды, так

как извлеченный уран составляет только незначительную долю от общей массы. Поскольку продукты распада урана (^{230}Th и ^{226}Ra) из руды не выделяют, раствор содержит до 85% от природной радиоактивности руды. В нем находится немного урана, а также тяжелые металлы, мышьяк и химические реактивы. Радионуклиды, содержащиеся в урановых отходах, испускают в 20–100 раз больше γ -радиации по сравнению с природным уровнем. Правда γ -радиация локализована и ее уровень быстро уменьшается с расстоянием. Когда поверхность отвалов высыхает, мелкий песок разносится ветром. ^{226}Ra в отходах распадается с образованием ^{222}Rn . Выброс радона — главная опасность, которая остается после того, как урановый рудник закрыт. Как правило, хвостохранилище оформляют в виде курганного могильника, т.е. засыпают песчано-гравийной смесью, глиной, покрывают дерном, территорию обносят бетонным забором.

4.5. Переработка урановой руды

Переработка природных соединений урана включает: обогащение руд (получение рудных концентратов), получение ураново-рудного передела (химических концентратов), аффинаж (получение чистых соединений урана, например UF_4), сублиматное (гексафторидное) и получение металла и отливки из него (металлургические производства). При выборе метода извлечения урана из руд большую роль играют физико-химическая характеристика урановых минералов, возможность выделения из руды, помимо урана, остальных ценных ее компонентов и влияние пустой породы.

Конечными продуктами переработки природного уранового сырья являются химически чистые его соединения.

Первая стадия переработки урановой руды — концентрирование.

На этой стадии проводится отделение соединений урана от основной массы сопровождающей его пустой породы. Добытая руда подвергается процессам обогащения. В зависимости от конкретных особенностей руд применяют радиометрическое обогащение, механическое обогащение и другие способы (флотация, электромагнитная сепарация, термическая обработка и т.д.).

При использовании флотационного метода породу дробят и смешивают с водой. Первичные минералы урана осаждаются быстро — это тяжелые минералы. Вторичные минералы

урана легче, в этом случае раньше оседает тяжелая пустая порода. Обогащение руд может быть проведено путем пенной флотации. Тонко измельченная руда смешивается с водой, к пульпе добавляется моющее средство и натриевые соли жирных кислот. Пульпа энергично перемешивается до образования обильной пены, которая увлекает с собой на поверхность частицы урановых минералов, после чего пена легко разрушается водой, освобождая урановые минералы. В осадительной флотации производят осаждение извлекаемых из производственных растворов ионов тяжелых металлов в форме труднорастворимых форм гидроксидов с последующей флотацией с помощью собирателей — ионногенных поверхностно-активных веществ.

Однако «мокрые» методы плохо подходят для переработки руд урана. Сейчас рудники переходят на «сухие» методы, в частности на радиометрическое обогащение, в котором производительная покусковая сепарация проводится на радиометрических сепараторах.

Методы радиометрической сепарации включают в себя использование разных видов излучения для распознавания ценных компонентов в кусках полезных ископаемых (естественная радиоактивность, световое, рентгеновское, ядерное, электромагнитное излучение различных диапазонов). В автоматическом методе покусковой сепарации руд применяют радиометрические сепараторы, работающие по естественной радиоактивности и рентгенолюминесценции полезных минералов.

Метод рентгенорадиометрической сепарации — наиболее универсальный и селективный способ. Подлежащая обогащению руда подается в зону измерения и отбора. Каждый кусок подвергается сканирующему рентгеновскому облучению при движении куска в узкощелевой полосе облучения. Спектр вторичного флуоресцентного излучения подвергается компьютерной обработке, определению разделительного признака и сравнению полученной величины с заданным пороговым значением. Сепаратор вырабатывает сигнал управления на срабатывание исполнительного механизма на присутствие куска с повышенным или пониженным содержанием ценных компонентов. Исполнительный механизм изменяет траекторию падения куска, который направляется в емкость отбираемого продукта. Остальные куски падают без отклонения траектории в другую емкость. Сигнал управления по силе действия пропорционален линейному размеру отбиваемо-

го куска. Поскольку руда при взрывании и дроблении разламывается по плоскостям низкой прочности — плоскостям минерализации, то поверхность кусков обогащена ценными компонентами, что способствует распознаванию кусков.

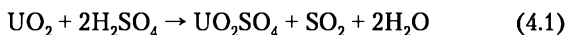
В результате обогащения получают концентраты, в которых содержание металла в 100—200 раз выше, чем в исходной руде.

Обычно урановую руду подвергают окислительному обжигу, который осуществляет окисление U(IV) до U(VI) с целью увеличения скорости выщелачивания, удаление органики, окисление сульфидов и термическое разложение карбонатов.

Для перевода UO_2 в UO_3 окисление проводят при 500°C . Полученный UO_3 взаимодействует с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов с образованием уранатов (Na_2UO_4 , CaUO_4), хорошо растворимых и в кислотах, и в карбонатных растворах.

Сульфатизирующий обжиг заключается в обработке руды концентрированной серной кислотой при температуре 250°C . В этих условиях большинство компонентов руды переходит в сульфатную форму.

При действии концентрированной серной кислоты при 250°C происходит реакция:



Серная кислота и серный ангидрид регенерируются и возвращаются в процесс. Уран остается в водорастворимой форме (UO_2SO_4) и выщелачивается водой.

Помимо пирометаллургических, в технологии урана широко применяются гидрометаллургические методы, заключающиеся в извлечении (выщелачивании) металлов из руд, концентратов и отходов при их обработке водными растворами химических реагентов с последующим выделением из полученных растворов металла или его химических соединений.

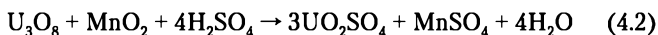
Гидрометаллургическая переработка урановой руды включает следующие последовательные операции: предварительную механическую и химическую обработку материала, выщелачивание металла, отделение раствора от твердых остатков, удаление из раствора примесей, выделение из раствора основного извлекаемого компонента в виде металла или в виде его химических соединений, получение конечной промышленной продукции.

Уран добывается не только из урановых руд. С проблемой урана приходится иметь дело при производстве фосфорных удобрений. Хотя содержание U в фосфоритах обычно не превышает $5 \cdot 10^{-3}$ мас.%, общий объем перерабатываемых фосфоритов весьма велик, что делает их перспективным сырьевым источником для попутного извлечения урана. С другой стороны, присутствие урана вызывает определенные экологические проблемы в связи с его рассеянием между продуктами переработки фосфоритов. Технология переработки фосфоритов основана на их разложении растворами кислот с получением экстракционной фосфорной кислоты, в которую и переходит уран. В растворах фосфорной кислоты находится уран (в виде фосфатных комплексов U(IV) и U(VI)) и соединения Fe, Al и F. Сложную задачу извлечения урана из таких растворов обычно решают методом ионно-обменной хроматографии на катионитах или анионитах. Перспективным методом извлечения урана из разбавленных сбросных растворов считается адсорбция его на многослойных окисленных слоях графенов.

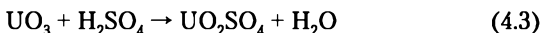
В гидрометаллургических схемах переработки рудного сырья выщелачивание проводят после измельчения руды и ее обогащения. Механическая обработка приводит исходный материал в состояние, пригодное для выщелачивания. Это достигается его измельчением для того, чтобы растворитель мог легко проникнуть к частицам соединений извлекаемых металлов. Задачей химической обработки является перевод труднорастворимых веществ в соединения, легко растворяющиеся в растворителях, что достигается обжигом материала: перед выщелачиванием руду обжигают в окислительной атмосфере (на воздухе) или в присутствии добавок (CaO , CaSO_4 , сульфатов, хлоридов, фторосиликатов и др.), что способствует вскрытию минералов и переводу их в легкорастворимые химические соединения. Вслед за выщелачиванием проводят разделение жидкой и твердой фаз путем отстаивания, фильтрации и другими методами.

При кислотном выщелачивании руда первоначально измельчается и обжигается для обезвоживания, из нее удаляются углеродсодержащие фракции, затем руда сульфатируется, а восстановители, которые могут быть препятствием для выщелачивания, окисляются. Затем смесь обрабатывается серной и азотной кислотами. Уран переходит в сульфат уранила, радий и другие металлы в урановой руде оседают в виде сульфатов. С добавлением NaOH уран осаждается в виде $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Классические методы извлечения урана дополнены экстракцией растворителями, ионным обменом, выпариванием.

U(IV) вскрывается серной кислотой очень медленно. Для повышения степени его вскрытия и увеличения скорости выщелачивания используются добавки окислителей: азотной кислоты, кислорода воздуха при повышенном давлении, хлората натрия и др.



U(VI) взаимодействует с кислотой намного легче:

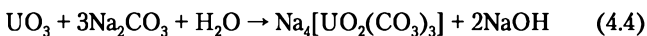


Сернокислотное выщелачивание дает высокую степень извлечения урана из руды ($\approx 95\%$), но низкую степень обогащения (содержание урана в солевой части раствора в 20 раз больше содержания его в руде и составляет порядка 4%). Процесс выщелачивания проводится при атмосферном давлении при двух температурных режимах: при повышенной температуре (60–90°C) или при комнатной температуре. Автоклавное выщелачивание позволяет уменьшить расход серной кислоты при вскрытии кислотоупорных урановых руд. Выщелачивание — медленный процесс, поэтому его интенсифицируют путем механического, ультразвукового и термического активирования твердых веществ, наложением электрических полей, с помощью вибраций и пульсаций.

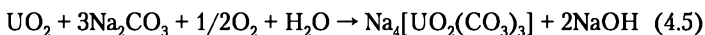
Уран из сульфатных растворов обычно извлекают сорбционным методом. При этом остаются большие объемы растворов с низкой концентрацией (несколько мг/л) РЗЭ, 1 г/л Al и 2 г/л Fe. Большие объемы таких растворов представляют интерес с точки зрения извлечения из них РЗЭ. Выделить РЗЭ можно сорбцией на сорбенте *CIBBER LX 280*, гидратированном гидрофосфате титанила и его модифицированного аналога Zr(IV). При этом из нейтральных растворов извлекается 95% РЗЭ.

Кислотное выщелачивание дешевле щелочного, так как для извлечения урана используют H_2SO_4 . Но для U(IV) способ неприменим: в H_2SO_4 он плохо растворяется. В этом случае либо прибегают к щелочному выщелачиванию, либо окисляют уран до U(VI). Не применяют кислотное выщелачивание и в том случае, если урановый концентрат содержит доломит или магнетит, реагирующие с H_2SO_4 . В этом случае пользуются NaOH.

Карбонатное выщелачивание урана основано на образовании U(VI) растворимых комплексов натрия и аммония:



U(IV) не дает растворимых карбонатных комплексов и не переходит в раствор, поэтому его необходимо окислить до U(VI). Чаще всего окисление производится кислородом воздуха при повышенном давлении в автоклавах по реакции:



Наиболее распространенная схема переработки урановых руд представлена на рис. 4.9. При переработке урановых концентратов с помощью карбонатного процесса используется способность урана образовывать комплексные карбонаты, хорошо растворимые в воде, и практически не растворимые диуранаты. Для карбонатного выщелачивания применяют растворы, содержащие 5–10% Na_2CO_3 и 1–5% NaHCO_3 . Уран

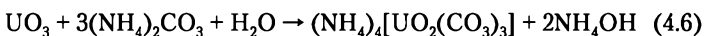


Рис. 4.9. Общая схема переработки урановых руд

переходит в карбонатный раствор в виде растворимого уранил-карбонатного комплекса. Достоинством карбонатного метода является неагрессивность растворов для материала аппаратуры. Кроме того, карбонатно-бикарбонатные растворы используют для выщелачивания свежих порций руды после выделения из них урана, так как в раствор переходит уран, а другие металлы в карбонатах не растворяются. Недостатками карбонатного метода являются меньшее извлечение, чем при кислотном выщелачивании, и непригодность его для руд с высоким содержанием гипса или сульфидов.

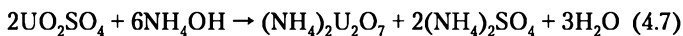
Из щелоков уран осаждается в виде нерастворимых соединений. В карбонатных щелоках уран находится в виде устойчивого комплексного иона $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Осаждение урана может быть проведено путем нейтрализации карбонатных щелоков серной кислотой с последующим осаждением урана аммиаком в виде диураната аммония. Недостатком является большой расход реактивов, так как карбонатные растворы разрушаются в процессе осаждения.

Выщелачивание урана можно осуществлять и карбонатом аммония, который более селективен по отношению к урану, чем сода. Он не реагирует с кремнекислотой, оксидами алюминия и железа. В раствор переходят никель, медь, образующие аммиачные комплексы. При выщелачивании идет следующая реакция:

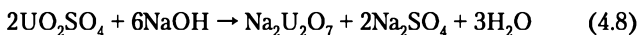


Поскольку кислотное выщелачивание обеспечивает высокую скорость процесса и большую степень извлечения урана, а карбонатное выщелачивание дает более высокую степень обогащения, их объединяют, чтобы использовать достоинства обоих методов.

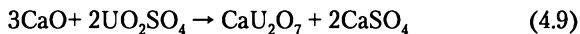
Наиболее простой способ выделения урана из кислых растворов — щелочное осаждение. При использовании аммиачного раствора осаждается диуранат аммония:



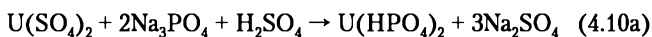
Количественное осаждение урана наблюдается при pH 6. NaOH осаждает полиуранат натрия:



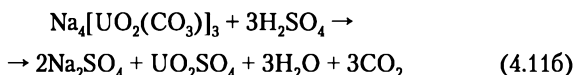
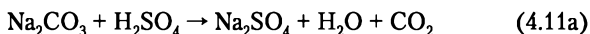
Для осаждения урана можно использовать и более дешевую известь в виде оксида и гидроксида кальция, а также оксид и гидроксид магния. Осаждение ведут при pH = 6–7:



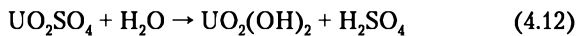
При действии фосфорной кислоты или ее солей на раствор U(IV) осаждается кислый фосфат урана $U(HPO_4)_2 \cdot 6H_2O$:



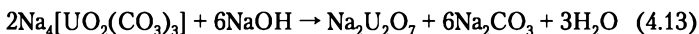
Уран часто приходится осаждать из карбонатных растворов. Аммиак как слабое основание не может разрушить карбонатный комплекс урана. Поэтому сначала нужно удалить из раствора карбонат-ион. Это достигается подкислением раствора до $pH = 3-5$. При действии кислоты на карбонатный раствор происходят следующие процессы:



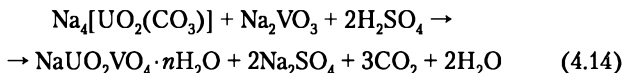
В случае безаммиачного осаждения урана нейтрализацию карбонатного раствора кислотой проводят только до $pH = 5-6$. После разрушения комплекса и удаления углекислоты при длительном кипячении раствора происходит гидролиз:



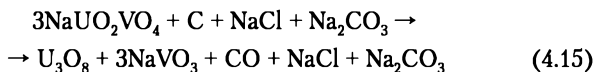
Применение NaOH позволяет осадить уран из карбонатного раствора без предварительного разрушения карбонатного комплекса и избытка соды. В сильно щелочной среде при $pH > 12$ NaOH разрушает комплекс и осаждает уран:



Карбонатный раствор урана и ванадия нейтрализуется H_2SO_4 до $pH = 6$. При этом карбонатный комплекс разрушается и уран осаждается в виде натрийуранилванадата:

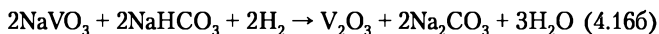
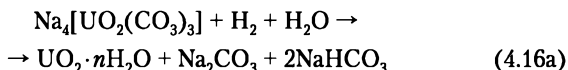


Отфильтрованный «желтый кек» сплавляют с содой, поваренной солью и древесными опилками при температуре $800-900^\circ C$:



Растворимый карбонатный комплекс образует только U(VI). Поэтому при восстановлении урана в карбонатной

среде уран до U(IV) он будет осаждаться в виде гидратированного диоксида. Используют такие восстановители, как дитионит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), цинковая пыль или водород. Восстановление проводится на поверхности катализатора — никелевого порошка, одновременно восстанавливается и ванадий



Другая группа методов выделения урана из растворов основана на ионно-обменной хроматографии. Уран в сернокислых растворах может находиться в виде катиона уранила, недиссоциированной молекулы уранилсульфата и в виде сульфатных комплексных анионов. Поэтому для извлечения урана можно применить как катиониты, которые будут извлекать катион уранила, так и аниониты, которые будут извлекать сульфатные анионные комплексы, например $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$. Обычно используется слабокислотный катионит при $\text{pH} = 2,8-3,5$. Регенерацию ведут 2–5%-ным раствором серной, азотной или соляной кислоты. При проведении цикла «сорбция — десорбция» происходит концентрирование урана в десятки раз и освобождение от большей части примесей.

Для извлечения урана из раствора можно использовать анионит любой основности. Аниониты проявляют большую селективность по отношению к урану, чем катиониты. Регенерация смолы производится путем вытеснения анионных комплексов ионами Cl^- или NO_3^- при повышении их концентрации. Вымывающие растворы — 1М NaCl, подкисленный 0,1М HCl, или 1М NH_4NO_3 , подкисленный 0,1М HNO_3 , или 0,15М H_2SO_4 .

Для извлечения урана широко используются экстракционные методики.

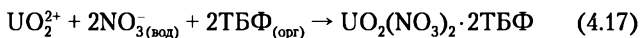
Наибольшей селективностью по отношению к урану обладают нейтральные экстрагенты, например ТБФ, который извлекает уран из азотнокислых сред. Но так как азотная кислота не используется при выщелачивании бедных руд из-за ее большой стоимости, то ТБФ здесь не применяется. Поэтому для извлечения урана из сернокислых растворов используют кислые фосфорорганические соединения и алкиламины. Из первичных эфиров ортофосфорной кислоты распространение получили додецилфосфат ($\text{H}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{PO}_4$) и ди-(2-этил-

гексил)-фосфорная кислота. Алкиламины проявляют более высокую избирательность к урану, чем алкилфосфаты. Для извлечения урана преимущественно используются третичные амины, реже вторичные. В промышленности нашли применение три-н-октиламин $(C_8H_{17})_3N$, дилауриламмин $(C_{12}H_{25})_2HN$ и др.

Экстракция урана аминами проводится из серноокислых водных растворов. Экстракция уменьшается с уменьшением pH и увеличением концентрации иона SO_4^{2-} . Реэкстракцию осуществляют контактированием органических растворов, содержащих уран, водными растворами нитратов или хлоридов щелочных металлов. Реэкстракция растворами нитратов более эффективна, так как нитраты аминов прочнее хлоридов.

При переработке урановой руды происходит отделение основного количества примесей, но обычно требуется более тонкая очистка для достижения ядерной чистоты. Наиболее распространенным методом тонкой очистки является экстракционный аффинаж с применением нейтральных экстрагентов.

При экстракции уранилнитрата ТБФ идет реакция:

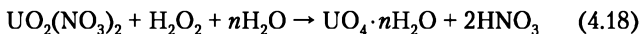


Аффинажное производство начинается с очистки урана от примесей с большим сечением захвата тепловых нейтронов — бора, кадмия, гафния. Их содержание в конечном продукте не должно превышать миллионных долей процента. С этой целью концентрат растворяют в азотной кислоте для получения раствора $UO_2(NO_3)_2$. Это соединение растворимо в органических растворителях: диэтиловом эфире, метилизобутилкетоне (гексоне) и ТБФ, что позволяет его экстрагировать. Из органической фазы уран реэкстрагируют водой. Водный раствор концентрируют и упаривают до $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, который разлагают прокаливанием до UO_3 . По другой технологии производится непосредственное осаждение $UO_4 \cdot H_2O_2$, затем UO_3 или UO_4 восстанавливают до UO_2 водородом или аммиаком. UO_2 используют как ядерное горючее или переводят в UF_4 . В другом варианте процесса UO_2 реагирует с NH_4UF_2 и получается NH_4UF_5 , который разлагают на UF_4 и NH_4F . UF_4 используют для восстановления до металла или переводят в UF_6 обработкой фтором и далее передают на разделение изотопов урана.

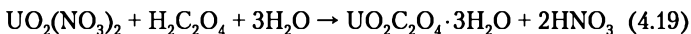
Процесс более прямого приготовления UF_4 из концентрата включает восстановление до UO_2 , фторирование до UF_4

и затем фторирование до UF_6 . На каждой операции реакция между твердым веществом и газом ведется в кипящем слое. Рафинирование достигается фракционной перегонкой UF_6 .

Пероксидный аффинаж основан на осаждении в кислотной среде ($\text{pH} = 1,5-2$) пероксида урана по реакции:



Оксалатный аффинаж предусматривает осаждение оксалатов уранила в сильноокислой среде. При действии щавелевой кислоты на раствор нитрата уранила осаждается тригидрат оксалата уранила:

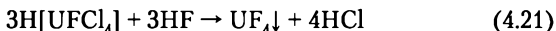


В процессе карбонатного аффинажа урана при взаимодействии растворов солей уранила и карбоната или бикарбоната аммония образуется раствор $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$. При этом от урана отделяются элементы, образующие в карбонатной среде нерастворимые карбонаты и гидроксиды: щелочноземельные элементы, железо, алюминий и РЗЭ.

При фторидном аффинаже урана сначала проводится растворение диоксида урана в смеси соляной и плавиковой кислот:



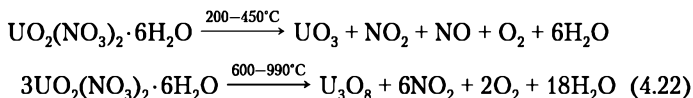
При образовании фторидно-хлоридного комплекса урана фториды РЗЭ, щелочноземельных элементов, свинца, висмута останутся в твердой фазе. После их отделения к комплексному раствору добавляется избыток плавиковой кислоты и производится осаждение тетрафторида урана:



При этом отделяются фториды, хорошо растворимые в кислотах.

В результате аффинажа уран получают в виде уранилнитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, диураната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, пероксида урана, $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или уранилтрикарбонат аммония $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$. Как правило, их переводят в оксиды или фториды урана. Оксиды урана UO_3 , UO_2 и U_3O_8 — важные промежуточные продукты уранового производства при получении фторидов урана и металлического урана. Оксиды урана — промежуточное звено между урановородным, аффинажно-металлургическим и фторидным производствами. В промышленности при получении UO_3 исходным продуктом является раствор уранилнитрата. Технологическая схема получения UO_3 из растворов состоит из двух операций:

1) выпаривание растворов до концентрации, соответствующей $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2) дальнейшее прокаливаниe гексагидрата уранилнитрата. При повышенных температурах идут реакции:



Физические свойства получаемых оксидов зависят от условий прокаливания (температуры, скорости ее подъема, вакуума и т.п.). При низких температурах получается более реакционноспособный UO_3 , легко превращаемый в UO_2 и UF_4 , поэтому процесс термической диссоциации уранилнитрата проводят при температурах, не превышающих 450°C . Обычно процесс осуществляется в печах кипящего слоя.

Оксиды урана часто предпочитают получать из $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, который не содержит в своем составе нелетучих компонентов кроме урана.

Триоксид урана получается термическим разложением полиураната при $250-400^\circ\text{C}$:

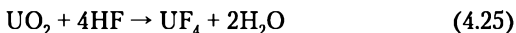


Прокаливание при $600-900^\circ\text{C}$ приводит к образованию U_3O_8 :



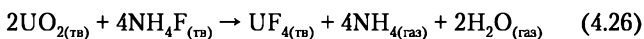
Очищенные соединения урана подвергают фторированию с целью получения UF_4 , который является важнейшим промежуточным продуктом в урановой промышленности. Он используется для производства как металлического урана, так и UF_6 . К UF_4 в соответствии с назначением предъявляются определенные требования по его чистоте, содержанию оксидов урана и уранилфторида, насыпному весу и гранулометрическому составу.

Наибольшее распространение получил сухой метод получения UF_4 гидрофторированием UO_2 газообразным фтористым водородом при 500°C :



Этот метод имеет следующие недостатки: необходимость значительного избытка HF для обеспечения полноты процесса; большой пылеунос; сильная коррозия аппаратуры. Применение фторида и гидрофторида аммония более перспективно, так как они значительно дешевле HF , легко регенируются

и меньше корродируют аппаратуру. Получение UF_4 с использованием NH_4F протекает по реакции:

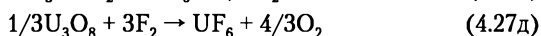
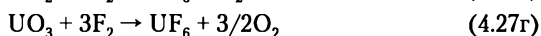
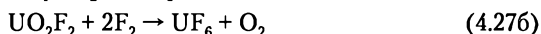


Реакция становится возможной при 110°C .

UF_4 поступает либо на сублиматный завод, где его фторируют до UF_6 , либо на металлургический завод, где его восстанавливают до металла. UF_4 используют также для получения чистых оксидов урана.

К поступившему на обогащение в разделительные заводы UF_6 предъявляются очень высокие требования по ядерной (определяется суммой элементов с высоким сечением поглощения нейтронов) и химической чистоте (определяется по элементам, дающим летучие (Ge, V, W, Mo, P, S, N и др. и нелетучие (Al, Bi, Cd, Cu, Fe и др.) фториды. Наложены ограничения и на изотопный состав урана: по содержанию изотопов ^{232}U , ^{233}U , ^{234}U , ^{236}U , являющихся γ - и α -излучателями.

Известно много методов получения UF_6 , основанных на прямом или косвенном применении элементарного фтора, на реакциях диспропорционирования. Обычно UF_6 получают взаимодействием соединений урана (например UF_4 и оксидов) с F_2 или некоторыми другими фторирующими агентами (ClF_3 , ClF_5 и др.), а затем очищают ректификацией. В промышленности реакцию проводят в пламени смеси H_2 и F_2 . Реакции:



протекают при $T = 1100, 1780, 2165, 2000$ и 2035°C соответственно.

Сублиматный завод производит UF_6 , который служит исходным сырьем для получения ^{235}U . При этом в большом количестве образуется $^{238}\text{UF}_6$, хранение которого экологически небезопасно и экономически нецелесообразно.

4.6. Изотопное обогащение урана

Разделение изотопов сопряжено со значительными трудностями, так как изотопы, представляющие собой мало отличающиеся по массе вариации одного элемента, химически ве-

дуют себя практически одинаково. Но скорость прохождения некоторых реакций отличается в зависимости от изотопа элемента. Кроме того, можно использовать различие в их физических свойствах — например в массе.

Разделение изотопов — *технологический процесс, в котором из материала, состоящего из смеси различных изотопов одного химического элемента, выделяются отдельные изотопы этого элемента.* Основное применение процесса разделения изотопов — производство ядерного топлива, и оружейных радиоактивных материалов. Здесь разделение преследует цель обогащения или обеднения материала определенными радиоактивными изотопами.

Конверсия урана — *химико-технологический процесс превращения урансодержащих материалов (главным образом, оксидов урана) в гексафторид урана.*

Сублиматный завод — *переработка урансодержащих продуктов, в том числе высокообогащенного урана, получение U_3O_8 для ТВЭЛов и сырьевого UF_6 для изотопного обогащения.*

Завод разделения изотопов — *завод по производству обогащенного урана.* Осуществляется разделение (газодиффузионным или центрифужным методом) изотопов урана и получение урана с высокой степенью обогащения по ^{235}U .

Малообогащенный уран (МОУ) имеет концентрацию ^{235}U в пределах 0,9—2%. Он используется как замена топлива на естественном уране в некоторых реакторах, например в канадских реакторах «Канду», что снижает затраты, так как реактор тогда потребляет меньше топлива и требует меньшего числа сборок. МОУ, выделенный из ОЯТ, можно использовать как топливо в реакторах, обычно работающих на естественном уране.

Низкообогащенный уран (НОУ) имеет концентрацию $^{235}U < 20\%$. В топливе энергетических легководных реакторов уран обогащен до 3—5% по изотопу ^{235}U .

Высокообогащенный уран (ВОУ) имеет концентрацию ^{235}U (или ^{233}U) выше 20%. Компоненты ядерного оружия обычно содержат уран, обогащенный ^{235}U выше 85% — оружейный уран. Уран, обогащенный в интервале 20—85%, называется ураном, годным к оружейному использованию, поскольку из него можно изготовить неэффективное, но все же атомное оружие. ВОУ со степенями обогащения более 90% используется для изготовления компонентов ядерного оружия, а со степенями обогащения 50—90% как топливо быстрых реакторов атомных подводных лодок.

Для разделения изотопов урана используются различные технологии: электромагнитное разделение, газовая диффузия, жидкостная термодиффузия, газовое центрифугирование, аэродинамическая сепарация и др. UF_6 является наиболее подходящим химическим соединением для изотопного обогащения природного урана. Связано это с двумя обстоятельствами: 1) фтор имеет один стабильный изотоп (^{19}F), поэтому молекулярная масса UF_6 зависит только от массы изотопов урана; 2) UF_6 переходит в газообразное состояние уже при температуре 56°C при атмосферном давлении.

Электромагнитный метод основан на том, что два иона, имеющие одну и ту же энергию, но различные массы, фокусируются в разных точках плоскости, если они проходят через однородное магнитное поле, перпендикулярное к их траектории. Коллекторы собирают по отдельности изотопы ^{235}U и ^{238}U с довольно большой степенью чистоты. Коэффициент разделения составляет около 100%, но производительность одной установки невелика. Ее повышают увеличением концентрации ^{235}U в исходном продукте.

Первая практически применяемая в промышленных масштабах технология разделения ^{238}U и ^{235}U была основана на газопроницаемости пористых оболочек. В основу метода газовой диффузии положено различие скоростей теплового движения молекул изотопных веществ (UF_6).

Из теории молекулярной диффузии известно, что чем меньше масса молекулы, тем больше ее скорость, выше коэффициент диффузии и часть смеси, прошедшая через фильтр, обогащается легким изотопом. При истечении в вакуум достигается максимальное значение коэффициента разделения изотопных молекул при их диффузии через пористые перегородки:

$$\alpha = \frac{v_2}{v_1} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \quad (4.28)$$

где M_1 и M_2 — молекулярные веса легкой и тяжелой изотопных молекул.

В газодиффузионном методе используется UF_6 , который можно рассматривать как смесь двух газов с очень близкими молекулярными массами — 349 и 352. Коэффициент разделения на одной диффузионной ступени для газов, столь незначительно отличающихся по молекулярной массе, равен всего 1,0043. В реальных условиях эта величина еще меньше. Повысить концентрацию ^{235}U от 0,72 до 99% можно только с помощью 4000 тысяч диффузионных ступеней. Поэтому заводы по раз-

делению изотопов урана занимают территорию в несколько десятков гектаров. Площадь пористых перегородок в разделительных каскадах завода — величина того же порядка.

Эффективность процесса обогащения определяется диаметром и числом пор, приходящихся на единицу площади поверхности мембраны. Скорость диффузии задается длиной свободного пробега молекул и тем, что на него влияет — масса молекул, давление и температура. Чем меньше диаметр пор, тем больше можно повышать рабочее давление газа, достигая высокой степени разделения без увеличения числа газодиффузионных ступеней. Диффузионные фильтры должны эффективно работать длительное время при достаточно высоких давлениях в химически агрессивной среде UF_6 .

Фильтр делается из двух слоев — несущего, который обеспечивает необходимую механическую прочность, и делящего. Сделанный из прессованного никелевого порошка, диффузионный фильтр представляет собой пористую трубку (диаметр пор — порядка 5 мкм) диаметром 15 мм, длиной 550 мм и толщиной стенки 0,15 мм. Нанесенный на поверхность трубки делящий слой толщиной 0,01 мм имеет поры, средний диаметр которых составляет порядка 0,03 мкм. Такие фильтры имеют хорошие разделительные характеристики и могут работать без регенерации более десяти лет.

При комнатной температуре UF_6 — твердое вещество, поэтому процесс разделения проводится при повышенных температурах и давлениях, т.е. условиях, когда UF_6 переходит в газовую фазу. Поскольку тройная точка UF_6 находится при 55°C, то в системе должна поддерживаться температура 70–80°C. UF_6 — термически устойчивое соединение, однако оно чрезвычайно активно взаимодействует с водой, обладает сильным коррозионным воздействием на большинство металлов и несовместимо с органическими материалами, например со смазочными маслами. По этой причине должны применяться специальные смазки, рабочие жидкости для насосов и фторированные материалы для прокладок. Для изготовления оборудования используется никель или алюминий.

В настоящее время доминирующим способом разделения изотопов урана является газовое центрифугирование, в котором газообразный UF_6 под сильным разряжением находится в ультрацентрифуге, которая представляет собой цилиндр и является ротором, т.е. вращается в электромагнитном поле. На дне центрифуги имеется корундовая игла для снижения трения. Во время вращения центрифуга приподнимается

(взлетает) и вращается без соприкосновения с частями кожуха. Скорость вращения достигает 100 тыс. об/мин. Вращение создает центробежную силу, под действием которой более тяжелые газовые молекулы, содержащие ^{238}U , движутся к стенкам сосуда, а более легкие молекулы, содержащие ^{235}U , собираются в центре цилиндра. Поток слегка обогащенного по $^{235}\text{UF}_6$ подается на следующую центрифугу с более высокой степенью обогащения, а поток слегка обедненного вещества подается назад на более низкую ступень обогащения. Процесс обогащения урана использует большое количество вращающихся цилиндров. Включенные последовательно и параллельно, они образуют газоразделительные каскады. Коэффициент разделения зависит от разности масс изотопов и от скорости вращения центрифуги. Степень обогащения на одной центрифуге намного больше, чем на одной диффузионной ячейке ($\alpha = 1,3$ по сравнению с 1,003 для диффузионного способа).

Разделение на одной ультрацентрифуге намного эффективнее, чем на одной диффузионной ступени: для достижения требуемого разделения требуется намного меньше установок, а потребление энергии в 10 раз меньше. Правда, стоимость каждой центрифуги существенно превышает стоимость диффузионного модуля.

При завершении процесса обогащения урана обычно в отходах остается 0,25—0,4% ^{235}U , так как извлекать этот изотоп до конца экономически невыгодно. Обогащенный уран — полезный продукт, а польза от обедненного урана весьма незначительна. Сегодня только 5% производимого в мире обедненного урана находит применение.

Обогащенный изотопом ^{235}U поток UF_6 гидролизуют водными растворами, осаждают и прокаливают осадок либо подвергают восстановительному пирогидролу влажным H_2 до UO_2 или металлического урана. Полученные продукты используют для изготовления компонентов атомных бомб или топлива для промышленных реакторов. Обедненный изотопом $^{235}\text{UF}_6$ восстанавливают до UF_4 и далее до металла либо подвергают пирогидролу до U_3O_8 .

4.7. Металлургия урана

Чем плотнее ядерный материал, тем легче достигается критическая масса атомной бомбы и тем быстрее реализуются критические размеры ядерного реактора. Поэтому ТВЭЛы первых промышленных реакторов изготавливались из металлического урана.

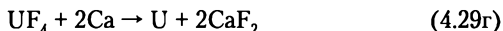
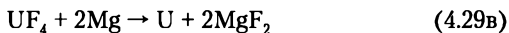
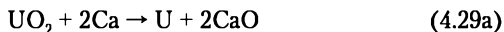
Уран — сильно электроположительный металл и в этом отношении подобен алюминию и магнию. Поэтому соединения урана — трудновосстанавливаемые вещества, так что металлический уран нельзя приготовить восстановлением соединений водородом. Существуют такие методы получения урана, как восстановление оксидов урана кальцием, гидридом кальция, алюминием или углеродом; восстановление UF_4 или UCl_4 литием, натрием, кальцием, магнием; термическое разложение галогенидов урана; электролиз галогидных солей в расплавленных средах (электролиз KUF_5 или UF_4 , растворенных в расплаве $CaCl_2$ и $NaCl$).

Если нужно получить продукт в виде компактного металла, что желательно из-за пирофорности тонкоизмельченного металлического урана, то необходимо, чтобы вся реагирующая смесь находилась в жидком состоянии. UCl_4 очень гигроскопичен и склонен к окислению на воздухе, поэтому используют более устойчивый UF_4 . Восстановителем служит магний. Кальций трудно получить достаточно чистым, а магнием высокой степени чистоты вполне доступен, с ним можно работать на воздухе. Правда у магния хуже термохимические характеристики.

Особая проблема возникает при восстановлении делящихся изотопов урана, например ^{233}U и ^{235}U . Количество этих изотопов, подлежащее восстановлению в одной загрузке, не должно превышать критической массы.

В промышленности основным способом получения урана из UO_2 или UF_4 является его кальций- или магниетермическое восстановление с выходом урана в виде слитков массой до 1,5 т (слитки рафинируются в вакуумных печах).

При этом протекают реакции:



Процесс восстановления UF_4 (рис. 4.10) магнием позволяет организовать в больших масштабах дешевое производство металлического урана с высокой степенью чистоты. Однако в отличие от процесса восстановления кальцием, проводящегося в открытом сосуде, реакция между UF_4 и металлическим магнием проводится в закрытом сосуде.

Существует процесс получения урана высокой степени чистоты электрорафинированием в электролите из UCl_3 или

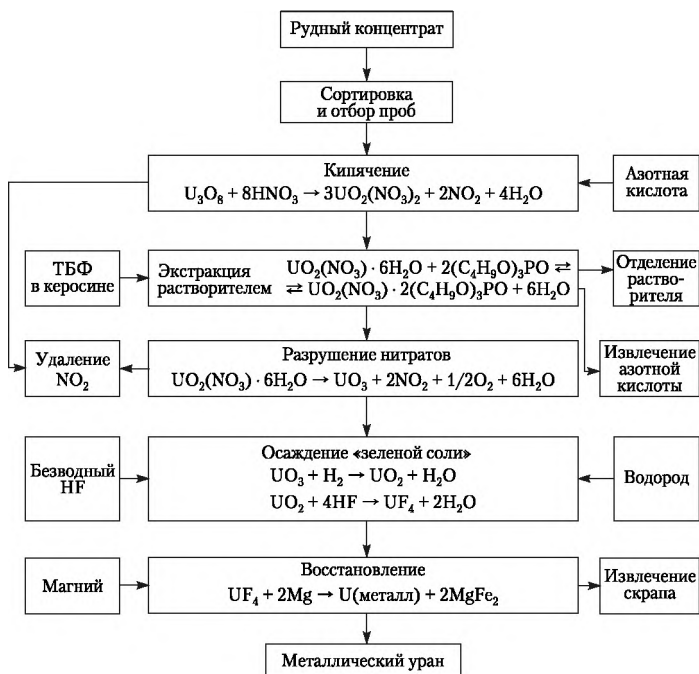


Рис. 4.10. Технологическая схема производства металлического урана путем восстановления UF_4 магнием

UF_4 в эвтектическом расплаве $LiCl-KF$ при $400^\circ C$. Для получения урана высокой степени чистоты применяют термическое разложение йодида на накаливаемой нити. Мелкозернистый порошок урана удобно получать путем обратимого разложения гидрида UH_3 . Металлический уран, получаемый с помощью термического восстановления металлами, является достаточно чистым. Тем не менее его подвергают дальнейшей очистке. Для удаления примесей черновые слитки урана подвергаются рафинировочной плавке в вакуумных индукционных печах при $1450^\circ C$. Реализуются два способа удаления примесей: испарение легко кипящих компонентов и всплытие твердых включений оксокарбонитридов урана в расплаве урана.

При очистке урана методом электролиза расплава солей в качестве электролитов используют расплавы хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. В этих расплавах растворяют UF_4 , UCl_4 и UCl_3 . Очищаемый металл является

анодом, а молибден или вольфрам — катодом; анод и катод разделены диафрагмой из спеченного пористого керамического материала. Средой для электрохимической очистки урана служит эвтектическая смесь 55% KCl + 45% LiCl с температурой плавления 325°C. Электролиз проводят при температуре 430°C. Во время электролиза сначала образуется слой на катоде, а затем в сторону анода растут дендриты. Дендриты отмывают от электролита, ополаскивают разбавленной азотной кислотой, дистиллированной водой, ацетоном и спиртом. Затем проводят вакуумную плавку в тигле из урана и расплав выливают в медную литейную форму, охлаждаемую водой.

Литой уран с крупнозернистой структурой (α -фаза) непригоден для изготовления ТВЭЛов. Большей прочностью обладает β -уран, существующий при 662–769°C. Он обладает мелкокристаллической структурой с достаточной твердостью и способностью к закаливанию. Поскольку γ -уран (769–1130°C) пластичен, то слиток урана нагревают выше 800°C, прокатывают в γ -фазе и закаляют водой в β -фазе. Стержни разрезают ножницами, полученные цилиндры на токарном станке доводят до нужных размеров, закатывают в алюминиевую оболочку и нагревают до 432°C для разрушения UH_3 . Полученный ТВЭЛ направляется на промышленный реактор с целью наработки оружейного плутония.

Для изменения свойств, мешающих использованию металлического урана в виде ядерного горючего, его легируют. Выбор легирующего элемента определяется его ядерными свойствами. Например, легирующие элементы (Al, Zr) должны иметь малые поперечные сечения поглощения нейтронов. Урановые сплавы, подвергнутые термической обработке, отличаются от чистого урана большими пределами прочности и ползучести, а также повышенной коррозионной стойкостью и меньшей склонностью к деформации изделий при колебаниях температуры и под воздействием облучения.

Наибольшее практическое значение имеют двойные и тройные сплавы с Mo, Zr, Al, Nb и Cr. В сплавах, содержащих более 7% (по массе) Mo, фиксируется метастабильная при комнатной температуре γ -фаза, имеющая объемно-центрированную кубическую решетку и изотропные свойства. Zr в количестве 1% приводит к упрочнению урана и понижает скорость ползучести, а добавка 2% Nb повышает радиационную стойкость сплавов U–Zr. Сплавы U–Al используются для изготовления ТВЭЛов дисперсионного типа. Обычно они

содержат менее 35% (по массе) U. Такие сплавы хорошо удерживают газообразные продукты деления и имеют высокую радиационную стойкость.

4.8. Топливо для ядерных реакторов

Материалы, используемые в ядерной индустрии, подразделяются на функциональные и конструкционные. Функциональные материалы непосредственно участвуют в ядерном топливном цикле. К ним относятся: ядерное топливо (и изделия с его использованием — ТВЭЛы, ТВС), замедлители, поглотители и отражатели нейтронов, материалы фильтров, ионно-обменные смолы, адсорбенты, экстрагенты, задействованные в синтезе и очистке промышленных радионуклидов. Задачей ядерного материаловедения является получение сверхчистых материалов, устойчивых к мощным радиационным воздействиям.

Топливо для энергетического реактора выбирается с учетом его ядерных и химических свойств, а также стоимости. К делящимся (топливным) веществам относятся изотопы ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu , способные делиться при взаимодействии с нейтронами любых энергий и, следовательно, поддерживать цепную реакцию деления, а также ^{232}Th и ^{238}U , которые делятся под действием быстрых нейтронов. К сырьевым (воспроизводящим) элементам относится ^{238}U (наработка ^{239}Pu) и ^{232}Th (наработка ^{233}U). ^{235}U , ^{238}U и ^{232}Th относятся к природным изотопам, ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu — к искусственным. Единственный природный изотоп ^{235}U , делящийся под действием нейтронов любых энергий, называется первичным ядерным горючим, остальные 5 изотопов — вторичным. При реакции деления ядер урана выделяется 180 МэВ на один акт деления, что соответствует $7,4 \cdot 10^{10}$ Дж на 1 г горючего.

В качестве ядерного топлива используются различные соединения урана и плутония на их основе.

Керамическое топливо — *ядерное топливо, состоящее из тугоплавких соединений, например, оксидов, карбидов, нитридов урана или плутония.*

Кермет (керамикометаллический материал) — *гетерогенная композиция из металлов и неметаллов (например, оксидов), сочетающая тугоплавкость, твердость и жаростойкость керамики с проводимостью, пластичностью, термостойкостью и другими свойствами металлов. Получают методами порошковой металлургии.*

Смешанное оксидное топливо (МОКС) — ядерное топливо, состоящее из смеси диоксидов урана и плутония.

Ядерное топливо делится на два вида:

- природное урановое, содержащее делящиеся ядра ^{235}U , а также сырье ^{238}U , способное при захвате нейтрона образовывать плутоний ^{239}Pu ;

- вторичное топливо, не встречающееся в природе, например ^{233}U , образующийся при захвате нейтронов ядрами ^{232}Th . По химическому составу ядерное топливо может быть металлическим, включая сплавы и интерметаллиды, оксидным (например, UO_2), керметным, карбидным (например, UC_{1-x}), нитридным или карбонитридным.

Ядерное топливо должно удовлетворять следующим требованиям:

- обогащение по делящемуся изотопу ^{235}U должно обеспечить поддержание самопроизвольной цепной реакции на продолжении кампании с учетом поглощения неделяющимися ядрами активной зоны с максимальной глубиной выгорания;

- оболочки ТВЭЛов должны обладать минимально возможными поглощающими нейтроны свойствами, а также высокой температуростойкостью и выдерживать высокие внутренние и внешние давления, обеспечивая при этом герметичность;

- конструкция сборки ТВЭЛов в составе активной зоны должна обеспечивать эффективный отвод тепла теплоносителем;

- композиция таблетки ядерного делящегося материала должна обеспечивать высокую температуростойкость, прочность, теплопроводность, устойчивость к фазовым изменениям при температурных и радиационных нагрузках;

- при любых режимах эксплуатации, включая аварийные, должно быть обеспечено нераспространение радиоактивных продуктов, возникающих при делении ядер ^{235}U , в пределах ТВЭЛов;

- химическая совместимость топлива с оболочками ТВЭЛов;

- необходима хорошая технологичность производства.

Безопасность реактора требует большой ресурс работы и выгорания топливных элементов, высокую теплопроводность и пластичность топлива, низкий выход продуктов деления, хорошую технологичность и экономичность топлива. Необходимо обеспечить надежную работу топлива при достаточно высоких температурах.

Металлическое ядерное топливо пригодно для применения в газографитовых реакторах, реакторах на быстрых ней-

тронах и в судовых реакторах. Металлический уран редко используют как ядерное топливо в тепловых энергетических реакторах, так как максимальная температура его использования ограничена 660°C . При этой температуре происходит фазовый переход, в котором изменяется кристаллическая структура урана. Переход вызывает увеличение объема урана. При длительном облучении при температурах $200\text{--}500^{\circ}\text{C}$ уран подвержен радиационному росту. Распухание топлива (свеллинг) связано с тем, что при делении ядра образуются два осколка деления, суммарный объем которых больше объема атома урана. Часть продуктов деления являются атомами газов (криптона, ксенона и др.), которые накапливаются в порах урана и создают внутреннее давление, приводящее к его распуханию, что может привести к разрушению оболочки ТВЭЛа.

К хорошим ядерным топливам относятся тугоплавкие соединения урана: оксиды, карбиды и интерметаллические соединения. Можно выделить две группы керамического топлива для энергетических атомных реакторов: 1) керамика на основе оксидов урана, тория или плутония и их смесей друг с другом и с оксидами, не содержащими делящихся изотопов; 2) керамика из карбидов, нитридов, сульфидов, фосфидов и других соединений урана, тория или плутония и их смесей и смесей с неоксидными соединениями, не содержащими делящихся изотопов.

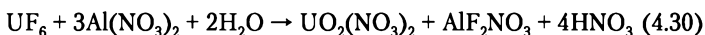
Наиболее широкое применение получила керамика на основе UO_2 . Ее температура плавления равна 2875°C , она обладает химической устойчивостью в широком диапазоне температур по отношению ко многим теплоносителям, замедлителям и т.п. У UO_2 нет фазовых переходов, она менее подвержена распуханию, чем сплавы урана. Это позволяет повысить степень выгорания. UO_2 не взаимодействует с цирконием, ниобием, нержавеющей сталью и другими материалами при высоких температурах.

Основной недостаток керамики UO_2 — низкая теплопроводность — $4,5 \text{ кДж}/(\text{м} \cdot \text{К})$, которая ограничивает удельную мощность реактора по температуре плавления. Так, максимальная плотность теплового потока в реакторах ВВЭР на UO_2 не превышает $1,4 \cdot 10^3 \text{ кВт}/\text{м}^2$, при этом максимальная температура в стержневых ТВЭЛах достигает 2200°C . Кроме того, горячая керамика очень хрупка и может растрескиваться. Недостатком UO_2 также является низкая плотность ($10,2 \text{ г}/\text{см}^3$), что требует повышения обогащения топлива с целью увели-

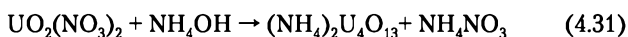
чения его кампании. Эти недостатки оксидного топлива ограничивают возможности повышения эффективности топливного цикла и безопасности АЭС.

Как уже упоминалось, обогащенный уран выходит с сублиматного завода в виде UF_6 . В оксид урана его перерабатывают либо водными (гидролиз с нитратом алюминия, аммонийдиуранатный процесс), либо безводными методами (восстановление водородом).

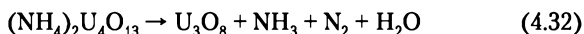
При гидролизе UF_6 с использованием нитрата алюминия протекает реакция:



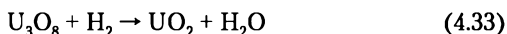
Из полученных растворов осаждают полиуранат аммония:



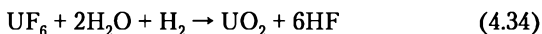
Прокаливанием его при $690-730^\circ C$ получают U_3O_8 :



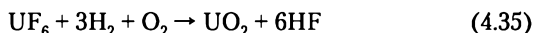
U_3O_8 восстанавливают водородом при $650-750^\circ C$:



В газовых методах UF_6 обрабатывают H_2 и H_2O при температурах $200-700^\circ C$:



UO_2 часто получают реакцией в кислородно-водородном пламени:



Для получения таблеток исходный порошок UO_2 прессуют, измельчают брикет, просеивают и снова прессуют образовавшийся порошок (часто с пластификатором — поливиниловым спиртом, полиэтиленгликолем, камфорой, парафином) при давлении 500 МПа. Спекание таблеток в восстановительной водородной атмосфере ведут при $1700^\circ C$. После спекания размер частиц в структуре составляет 18–32 мкм, остаточная пористость составляет менее 5%. Добавки снижают температуру спекания на несколько сот градусов. Спеченные таблетки подвергают мокрой шлифовке. Наличие сквозного отверстия в таблетке снижает максимальную температуру топлива до $1300^\circ C$. При этом сохраняется структурная однородность, возрастает геометрическая стабильность топлива и способность сохранять в твердом растворе и закрытых порах радиоактивные осколочные газы.

Керамика на основе UO_2 не деформируются в течение рабочего цикла выгорания топлива. UO_2 не реагирует с водой, поэтому в случае разгерметизации оболочки ТВЭЛа радиоактивные элементы не попадают в теплоноситель. Плотность UO_2 близка к плотности урана, что обеспечивает нужный поток нейтронов в активной зоне. Качество оксидного топлива улучшают путем его легирования оксидами металлов. Так, добавка оксида хрома в UO_2 увеличивает размеры кристаллических зерен, что позволяет уменьшить выход газообразных продуктов деления и скорость распухания топлива.

Перспективным считается дисперсионное топливо на основе высокоплотного топлива U-Mo , U-Nb-Zr , U_3Si с матрицей из циркониевых сплавов. Его преимущество — высокое содержание урана (от 15 до 50% и более по сравнению со стандартным таблеточным топливом из UO_2), низкие рабочие температуры топлива менее 550°C , что соответствует критерию «холодное» ядерное топливо, высокое максимальное выгорание ($100 \text{ МВт} \cdot \text{сут/кг U}$) и работоспособность ТВЭЛов в режиме переменных нагрузок. Как результат — увеличение экономической эффективности и снижение стоимости электроэнергии, отпускаемой потребителю.

Хорошими свойствами обладают дисперсионные топлива, в которых мелкие частицы UO_2 , UC , PuO_2 и других соединений U и Pu размещают гетерогенно в металлической матрице из Al , Mo , нержавеющей стали и др. Материал матрицы и определяет высокую радиационную стойкость и теплопроводность топлива. В некоторых ТВЭЛах на основе дисперсионного ядерного горючего частицы расщепляющегося материала равномерно распределены в объеме матрицы сердечника из Al , Be , Mg , Zr , Nb , W , сплавов и керамических материалов, причем материал оболочки ТВЭЛа по основным физическим параметрам соответствует материалу матрицы. Дисперсионное топливо высокой плотности, состоящее из 30% UN с Mo , Nb или нихромом, получают холодным прессованием смеси порошков при 7,85 МПа, спеканием заготовок в вакууме при 1200°C и последующей горячей ковкой с отжигом при 1200°C . При получении дисперсий $\text{UO}_2\text{—Al}$ порошок алюминия с частицами размером менее 60 мкм смешивают с частицами UO_2 размером 75–150 мкм, прессуют смесь и уплотняют заготовки горячей прокаткой с объемным обжатием до 30%.

Перспективное направление совершенствования легководных реакторов связано с внедрением керметного (т.е. керамическо-металлического) микро топлива.

Гранулированное микросферическое топливо обеспечивает создание автоматизированного дистанционно-управляемого технологического процесса приготовления топлива из актинидов. К его преимуществам относится отсутствие пылеобразующих операций по сравнению с порошковой технологией; применяется более удобная, чем порошки, форма материала, что сокращает длительность виброуплотнения; микросферы имеют размеры от нескольких микрон до 3 мм; микросферы смешанных оксидов актинидов спекаются до высокой плотности при температуре на 200°С ниже, чем температура спекания таблеток. Микросферы обладают пористостью 10–30% при высокой механической прочности. При производстве микросферического топлива в качестве исходных продуктов применяются водные растворы солей делящихся и воспроизводящих материалов.

Керметное топливо — *микрочастицы диоксида урана в циркониевой матрице*. Предназначено для реакторов малой и средней мощности и исследовательских реакторов.

Керметное топливо представляет собой сферы из обогащенного керамического UO_2 , покрытого герметичной оболочкой из циркониевого сплава. При этом гомогенно перемешанные в силумине гранулы диаметром 0,5 мм располагаются таким образом, что исключается касание любых двух соседних гранул. Керметно-топливная композиция заполняет весь объем оболочки ТВЭЛа без зазоров и пустот. Такая конструкция обеспечивает наибольшую теплопроводность от топлива теплоносителю, снижая максимальную температуру внутри ТВЭЛа до 600°С. Создается дополнительный барьер безопасности на пути распространения продуктов деления в виде герметичной и прочной оболочки микроТВЭЛа, что улучшает сохранность оболочек микроТВЭЛов, предотвращая выход продуктов деления при разгерметизации оболочки. Максимальная глубина выгорания повышается вдвое — до 120 МВт·сут/кг UO_2 .

В настоящее время рассматриваются перспективы внедрения в атомную энергетику нитридного (UN) и карбонитридного топлива.

UN имеет преимущества перед UO_2 как топливо для реакторов на быстрых нейтронах и транспортных реакторов. Основное ограничение в применении мононитрида — его низкая термическая стойкость (разлагается при температуре более 1600°С). Хорошие характеристики продемонстрировал циркониевый карбонитрид урана — U-Zr-C-N (КНТ), который

по всем теплофизическим параметрам превосходит UO_2 . Высокое содержание урана в КНТ важно с точки зрения нераспространения ядерного оружия, так как чем выше содержание урана в топливе, тем ниже может быть обогащение урана по изотопу ^{235}U .

Недостаток керамического топлива — хрупкость урановых композиций. Методами нанотехнологий удастся снизить хрупкость карбонитридной и диоксидной топливных композиций. Наноструктурирование композиций повышает теплофизические и прочностные характеристики: прочность топлива (UO_2) повышается в 5 раз; теплопроводность (UO_2) возрастает в 1,5 раза; хрупкость карбидных (UC) и карбонитридных (UZrCN) композиций снижается в 20 раз, вязкость — в 5 раз.

Плохие механические и химические свойства плутония не позволяют использовать металлический плутоний как ядерное горючее. Однако из сплавов Pu с Al , Mn , Fe , Co , Ni ТВЭЛы удастся изготовить. Перспективен сплав U-Pu-Zr (содержание Zr 10–15 вес.%).

МОКС-топливо (*Mixed-Oxide fuel*) — ядерное топливо, содержащее несколько оксидов делящихся материалов. В основном термин применяется для смеси оксидов плутония и природного урана, обогащенного или обедненного урана. Такая смесь ведет себя сходно с оксидом низкообогащенного урана (топлива реакторов АЭС).

Смешанное МОКС-топливо $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$ получило широкое распространение как горючее на основе PuO_2 в смеси с UO_2 . Данный вид топлива представляет собой тройную систему $\text{UO}_2\text{—PuO}_2\text{—Pu}_2\text{O}_3$. В топливе для реакторов на тепловых нейтронах содержание Pu составляет $\approx 5\%$, а для реакторов на быстрых нейтронах — 10% . Диоксид плутония PuO_2 идет на изготовление керамических и дисперсных ТВЭЛов, так как он устойчив на воздухе до 2000°C .

МОКС-топливо изготавливается в основном из оружейного плутония, но в последнее время в этот процесс все чаще вовлекают реакторный плутоний.

По сухой технологии компоненты топлива готовят отдельно. После получения PuO_2 и UO_2 оба порошка смешиваются в шаровой мельнице до гомогенизации. Этот способ применяют при утилизации оружейного плутония. Из полученного порошка прессуются таблетки, которые загружают в молибденовые тигли и сначала выдерживают в атмосфере $\text{Ar} + 8\% \text{H}_2$ при температуре 800°C , а затем температуру поднимают до 1675°C .

Мокрая технология получения МОКС-топлива применяется при использовании реакторного плутония. После экстракционного разделения раствора ОЯТ плутоний находится в растворе в виде нитрата. Его не выделяют, а соосаждают с ураном. Применяя метод прямой денитрации или золь-процесс, получают смесь оксидов. Существуют различные варианты соосаждения: аммиачное осаждение (уран осаждают в виде диураната аммония, плутоний в виде гидроксида); карбонатное осаждение (осаждают аммоний-уранил (плутанил) карбонат); соосаждение в виде пероксидов или в виде оксалатов. После совместного осаждения полученные порошки прокаливают в атмосфере водорода.

Производство МОКС-топлива позволяет повторно использовать образованные из урана делящиеся изотопы для выделения энергии и тем самым сократить потребление уранового топлива. Плутоний-содержащее топливо обладает высоким потенциалом: 1 ТВЭЛ с МОКС-топливом заменяет 8 ТВЭЛов с традиционным урановым топливом. ЯТЦ с МОКС-топливом предотвращает накопление больших запасов ОЯТ; в 5 раз уменьшается количество высокорadioактивных отходов и в 10 раз их токсичность. Производство МОКС-топлива — полностью автоматизированный процесс.

МОКС-топливу, однако, присущи недостатки, которые не позволяют обеспечить получение ряда показателей, важных с точки зрения повышения нейтронно-физических характеристик и безопасности АЭС. Поэтому в качестве основных перспективных топливных композиций рассматриваются нитридное или металлическое топливо. Такое горючее обладает высокой теплопроводностью и плотностью по сравнению с оксидным топливом.

Перспективным считается **TRISO-топливо** в виде сфер диаметром 6 см, состоящих из центрального ядра (UO_2), покрытого четырьмя слоями из трех разных изотропных материалов (рис. 4.11). Первый слой, покрывающий ядро, — пористый углеродистый буферный слой, следующий слой — пиролитический углерод (PyC), за которым следует слой керамического карбида кремния, предназначенный для удержания продуктов деления и упрочнения сферы. Внешний слой изготовлен из PyC . **TRISO-топливо** не разрушается ни давлением газообразных продуктов деления, ни высокой температурой (до 1600°C). В результате вероятность аварии с разрушением топлива резко уменьшается.

В настоящее время для компенсации избыточной реактивности в топливную композицию таблетки включают са-

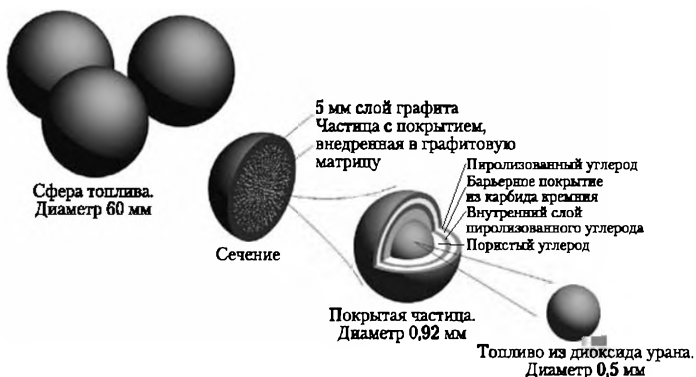


Рис. 4.11. Топливный элемент (TRISO-топливо) для высокотемпературного реактора с гранулированным насыпным слоем

мовыгорающий поглотитель. Цель его использования заключается не только в компенсации начальной избыточной реактивности, увеличении начального обогащения и тем самым глубины выгорания ядерного топлива, но и в избавлении от установки дополнительного поглотителя, который в реакторе является источником образования ненужных радиоактивных отходов. Широко используется топливо с обогащением 2,6% по ^{235}U с добавкой диоксида эрбия в количестве 0,41%.

При применении топлива с эрбием снижаются максимальные нагрузки на ТВЭЛы и увеличиваются запасы по теплотехническим параметрам, что благоприятно сказывается на его надежности. Эрбий обладает высокой поглощающей способностью для нейтронов с энергией выше тепловой, и в случае перегрева ядерного топлива в аварийной ситуации он поглощает нейтроны, снижая тем самым энерговыделение. Это уменьшает паровой коэффициент реактивности и увеличивает тепловую мощность установки.

Перспективные топлива для быстрых реакторов основаны на твердых растворах $\text{UO}_2\text{—ThO}_2$, которые позволяют вовлечь в топливный цикл большие запасы природного тория в результате образования из него делящегося изотопа ^{233}U . Подобное горючее можно получать электролизом галогенидных солевых расплавов (электролитом, например, может служить $\text{NaCl—KCl—UO}_2\text{Cl}_2\text{—ThCl}_4$). В будущем возможно использование ядерного горючего состава $(\text{Am}_{0,024}\text{Pu}_{0,311}\text{U}_{0,665})\text{O}_{2-x}$ и $(\text{Am}_{0,01}\text{Np}_{0,12}\text{Pu}_{0,29}\text{U}_{0,58})\text{O}_{2-x}$.

4.9. Реакторная стадия ядерного топливного цикла

Активная зона ядерного реактора включает топливо в виде ТВЭЛов, собранных в ТВС, управляющих стержней, замедлителя и теплоносителя. Реакторный цикл сводится к сжиганию исходного уранового топлива (и накапливающихся в нем делящихся актинидов) в условиях устойчивого функционирования реактора.

Необходимым условием осуществления цепной реакции деления является наличие критической массы делящейся среды. Вторым условием является возможность управления цепной реакцией деления, что обеспечивается наличием запаздывающих нейтронов. Процесс управления цепной реакцией сводится к изменению коэффициента размножения нейтронов k . При увеличении коэффициента размножения k говорят о внесенной положительной реактивности ρ , при уменьшении — о внесенной отрицательной реактивности. Эта величина определяет темп разгона реактора при $\rho > 0$. При безопасной работе реактора увеличение реактивности в реакторе не превышает долю запаздывающих нейтронов. При выполнении условия $k > 1$, необходимого для пуска реактора, дальнейшее управление работой реактора обеспечивается изменением доли нейтронов, поглощаемой ураном, путем вывода или ввода в систему управляющих стержней, содержащих поглотители тепловых нейтронов.

Если в некоторый момент времени реактивность скачком изменилась от нуля до $\rho \ll 1$, тогда мощность реактора возрастет по закону:

$$P(t) = P_0 e^{\frac{\rho}{\tau} t} = P_0 e^{\frac{t}{T}}, \quad (4.36)$$

где P_0 — мощность реактора при времени $t = 0$; τ — среднее время жизни поколения нейтронов в реакторе.

Величину $T = \tau/\rho$ называют периодом реактора.

Период реактора — время, в течение которого мощность изменяется в e раз ($e = 2,718$).

По правилам безопасности при нормальной работе реактора его период не должен быть менее 15 с.

Во время работы реактора состав активной зоны изменяется, появляются продукты деления, образуется плутоний и минорные актиниды. Выгорание влияет на продолжительность кампании, т.е. на время непрерывной работы ТВЭЛа в активной зоне. Экономически выгодно высокое выгорание ядерного топлива. Это снижает годовой расход ТВЭЛов и их

химическую переработку. Так, повышение выгорания с 0,25 до 1% увеличивает кампанию реактора в четыре раза. В такое же число раз уменьшается годовой расход ТВЭЛОВ. Выгорание топлива в энергетических реакторах не превышает 1–3%.

Продукты деления по-разному влияют на работу реактора: 1) вызывают физическое повреждение топлива, скорость которого зависит от состава топлива; 2) продукты деления поглощают нейтроны, в результате чего при увеличении времени работы реактора увеличивается и число нейтронов, захваченных нейтронными ядами. Это увеличение поглощения нейтронов влияет на нейтронный баланс в реакторе и может привести его в подкритическое состояние, при котором цепная реакция прекратится.

Во время работы реактора часть ^{238}U перерабатывается в ^{239}Pu , что влияет на реактивность реактора. Чем меньше обогащение ^{235}U , тем больше ^{238}U в активной зоне и тем больше его атомов превращается в ^{239}Pu . Образование ^{239}Pu повышает реактивность реактора и тем сильнее, чем больше коэффициент воспроизводства. Начиная с $\text{KB} > 0,8$, плутоний не только компенсирует выгорание ^{235}U , но и пополняет запас реактивности, что значительно удлиняет кампанию реактора. В некоторых типах реакторов $\text{KB} = 1,8$, т.е. в конце кампании на каждый килограмм выгоревшего топлива накапливается 1,8 кг плутония. Отметим, что в реакторе нарабатывается не чистый ^{239}Pu , а изотопная смесь ^{239}Pu и ^{240}Pu . Изотоп ^{240}Pu относится к резонансным поглотителям нейтронов, как и ^{238}U .

Эффективность работы конкретного реактора описывается такими параметрами, как коэффициент использования мощности, коэффициент готовности и т.п. При этом важнейшими характеристиками являются кампания топлива и кампания реактора.

Кампания топлива — *время работы топлива в пересчете на полную мощность реактора*. Время, в течение которого топливо находится в реакторе, определяется как календарный срок работы (обычно составляет несколько лет).

Кампания реактора — *время работы реактора на номинальной мощности без перегрузки (перемещения) топлива*. Эта величина также определяется режимом перегрузки. При одновременной перегрузке всего топлива кампания реактора совпадает с кампанией топлива, при режиме частичных перегрузок она в n раз меньше кампании топлива (n — число перегрузок).

От продолжительности кампании зависит стоимость вырабатываемой электроэнергии (и окупаемость АЭС), а также

качественный и количественный состав нарабатываемых радионуклидов.

При облучении топлива нейтронами ^{235}U выгорает, часть ^{238}U переходит в нептуний, плутоний и более тяжелые актиниды, образуются многочисленные продукты деления, часть из которых эффективно захватывают нейтроны. Накопление некоторых короткоживущих радионуклидов с высоким сечением поглощения нейтронов приводит к отравлению реактора, что существенно усложняет его управление. Накопление тяжелых инертных газов в топливе приводит к его распуханию (свеллингу), что может вызвать разрывы топливных стержней и загрязнение теплоносителя радионуклидами.

Из-за рассмотренных выше процессов ОЯТ следует своевременно удалять из ядерного реактора. Через определенный интервал времени (кампания реактора) отработанные топливные стержни заменяют свежими. При этом обычно заменяется треть ТВЭЛов. Поскольку топливо выгорает неравномерно, то возникает сложная проблема оптимальной перегрузки топлива.

ОЯТ удаляется из реактора и направляется на временное хранение.

4.10. Обращение с отработавшим топливом

Реакторный цикл заключается в использовании ядерного топлива в качестве горючего в течение всей кампании реактора. После достижения заданной степени выгорания делящегося компонента ОЯТ направляется на хранение или переработку.

Начальная стадия послереакторного этапа ЯТЦ включает в себя извлечение ОЯТ из реактора, хранение его в пристанционном бассейне («мокрое» хранение в бассейнах выдержки под водой) в течение нескольких лет и транспортировку к заводу переработки или в долговременное хранилище. В открытом варианте ЯТЦ ОЯТ помещают в хранилища («сухое» хранение в среде инертного газа или воздуха в контейнерах), где его выдерживают в течение нескольких десятилетий, затем перерабатывают в форму, предотвращающую хищение радионуклидов и подготавливают к окончательному захоронению (в настоящее время ТВЭЛы нигде в мире не захоранивают). В закрытом варианте ЯТЦ ОЯТ поступает на радиохимический завод, где перерабатывается с целью извлечения делящихся ядерных материалов.

Обработавшее ядерное топливо (ОЯТ) — *извлеченные из активной зоны тепловыделяющие элементы или их группы.*

Энергетическое ОЯТ относят к высокоактивным отходам, если не подвергают дальнейшей переработке, или к ценному энергетическому сырью, если подвергают переработке. В России часть ОЯТ относится к радиоактивным отходам, часть используется для переработки на радиохимических заводах.

ОЯТ всегда содержит три компонента: 1) невыгоревший уран; 2) продукты деления урана; 3) трансурановые элементы.

Если КПД энергетического реактора 30%, то для обеспечения электрической мощности 1000 МВт в течение одного года должно выгореть 1,3 т ^{235}U . В реальных условиях уранового топливного цикла выгорание ниже, так как существенное влияние в выработке энергии оказывает образующийся при работе реактора ^{239}Pu . При обычных режимах работы реакторов на тепловых нейтронах примерно половина всех актов ядерного деления приходится на долю ^{239}Pu . Плутоний — полноценное топливо даже при загрузке в реактор чистого уранового топлива. Вклад плутония в вырабатываемую на АЭС энергию составляет порядка 50%. С учетом деления ^{239}Pu в реактор мощностью 1000 МВт (эл.) необходимо загрузить 670 кг/год ^{235}U , что при 3%-ном обогащении примерно равно 22 т U. При продолжительности кампании, равной трем годам, загрузка составляет 66 т U.

Из легководного реактора мощностью 1000 МВт (эл.) выгружается и поступает на переработку 20–30 т U в год. Реактор ВВЭР-1000 при загрузке 66 т U с обогащением 3,3–4,4% рассчитан на выгорание топлива 27 000–40 000 МВт·сут/т U. ОЯТ имеет значительную радиоактивность за счет содержания продуктов деления (для реакторов ВВЭР примерно составляет по 300 000 Ки в каждом ТВЭЛе).

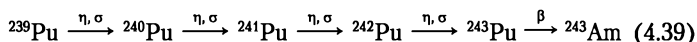
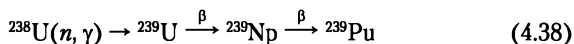
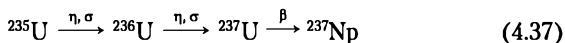
Выгорание ядерного топлива — *снижение концентрации любого нуклида в ядерном топливе вследствие ядерных превращений этого нуклида при работе реактора.*

Глубина выгорания топлива — *выраженная в процентах доля первоначального количества ядер данного типа, которые испытали ядерное превращение в реакторе при воздействии нейтронов.*

Кроме выгорания ^{235}U в реакторах, работающих на уране, происходит образование нового делящегося нуклида — ^{239}Pu , как следствие радиационного захвата нейтронов ядрами ^{238}U .

Затем, в результате реакций на ^{239}Pu , образуются также ядра ^{240}Pu , ^{241}Pu и ^{242}Pu . Коэффициент воспроизводства для ВВЭР — 0,5; количество ^{238}U , переработанного в ^{239}Pu , — 3%. Примерный изотопный состав плутония при достижении максимального выгорания топлива (ВВЭР) — 60% ^{239}Pu , 24% ^{240}Pu , 12% ^{241}Pu и 4% ^{242}Pu . Кроме изотопов плутония при работе реактора в топливе накапливаются изотопы минорных актинидов, многие из которых способны к делению под действием тепловых нейтронов.

В реакторе на 100 тепловых нейтронов, взаимодействующих с ядром ^{235}U , только 85 вызывают акт деления. Остальные 15 претерпевают радиационный захват, приводящий к образованию ^{236}U — вредного поглотителя нейтронов. Реакции захвата нейтронов ядрами $^{235}, ^{238}\text{U}$ приводят к генерации нептуния, плутония и более тяжелых актинидов:



При глубоком выгорании в топливе также накапливаются высшие актиниды — $^{241}, ^{242}, ^{243}\text{Am}$, $^{243}, ^{244}, ^{245}\text{Cm}$, Bk, Cf. Спонтанное деление и α -распад этих элементов вносят значительный вклад в активность ОЯТ несмотря на их небольшое количество (порядка 1 кг/т).

Помимо изотопов урана, плутония и минорных актинидов ОЯТ содержит многочисленные продукты деления. Как уже упоминалось, деление тяжелых ядер тепловыми нейтронами несимметрично: соотношения масс продуктов деления составляет приблизительно 2:3. Для ^{235}U кривые симметричны по отношению к $A = 117$. В результате деления образуются две группы элементов: легкие с $A = 72-110$ и тяжелые с $A = 125-161$.

Только немногие продукты деления стабильны, остальные нестабильны и являются β -излучателями. Часто их распад сопровождается интенсивным γ -излучением. Периоды полураспада начальных ядер продуктов деления в большинстве случаев коротки. По мере распада последующие ядра становятся все более устойчивыми, т.е. их периоды полураспада возрастают. Обычно продукты деления дают начало радиоактивным цепочкам β -распада. В среднем каждая пара новых элементов, образующихся при делении, испытывая в среднем

5 β -распадов, приводит к возникновению 5–6 радиоактивных ядер с периодом полураспада, меньшим нескольких недель. В результате деления ядер и последующего распада осколков в ядерном топливе образуется примерно 180 радиоактивных нуклидов. Периоды полураспада продуктов деления очень различны: от тысячных долей секунды до миллионов лет.

Общая радиоактивность ежегодно выгружаемого из энергетических реакторов ОЯТ (глубина выгорания составляет порядка 25 000–30 000 МВ сут/т) составляет десятки миллионов кюри. Сразу после реактора ТВЭЛы обладают большой активностью. При хранении ОЯТ в пристанционном хранилище, его активность монотонно уменьшается (на порядок за 10 лет). Когда активность упадет до норм, определяющих безопасность транспортировки ОЯТ по железной дороге, его извлекают из хранилища при АЭС и перемещают либо в долговременное хранилище, либо на завод по переработке и утилизации топлива.

Изотопные составы топлива ВВЭР до и после облучения в реакторе представлены в табл. 4.2, а удельные активности продуктов деления, образовавшиеся в ОЯТ ВВЭР, — в табл. 4.3.

Одни короткоживущие радиоактивные нуклиды почти полностью распадаются к концу первого месяца, другие значительно медленнее снижают свою активность. В течение нескольких лет уменьшается активность таких нуклидов, как ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{144}Ce , ^{144}Pr , ^{106}Ru , ^{106}Rh . На десятилетия сохраняется высокий уровень долгоживущих изотопов: ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{137}Cs , ^{85}Kr , ^{147}Pr и ^3H . Продукты деления, в частности Cs, Sr и PЗЭ, доминируют в качестве основного источника радиоактивности и тепла примерно 70 лет после удаления из реактора. Че-

Таблица 4.2

Изотопный состав свежего и ОЯТ реактора ВВЭР-1000

Изотоп	Свежее топливо, %	ОЯТ после выгрузки из реактора, вес. %
^{235}U	3,3	0,80
^{236}U	—	0,46
^{238}U	96,7	94,30
Продукты деления	—	3,50
Pu	—	0,89
Другие трансурановые изотопы	—	0,05

Примечание. Время выдержки ОЯТ — 3 года для легководных реакторов и 150 суток для реакторов на быстрых нейтронах.

Таблица 4.3

**Удельная активность основных продуктов деления ВВЭР-1000,
ГБк/т U**

Нуклид	Период полураспада, лет	Выдержка ОЯТ	
		1 год	10 лет
⁸⁵ Kr	10,74	542 000	303 000
⁹⁰ Sr	28,5	3 430 000	2 750 000
¹⁰⁹ Ru	1,0	1 190 000	24 600
^{110m} Ag	0,686	69 200	7,78
¹²⁵ Sb	2,77	225 000	23 600
¹³⁴ Cs	2,062	3 300 000	160 000
¹³⁷ Cs	30,17	4 580 000	3 730 000
¹⁴⁴ Ce	0,778	22 400 000	7430
¹⁴⁷ Pm	2,62	5 680 000	526 000
¹⁵⁴ Eu	8,5	454 000	218 000

Примечание. Суммарная активность продуктов деления, содержащихся в 1 т ОЯТ ВВЭР-1000 после трех лет пребывания в бассейне выдержки, составляет 790000 Ки.

рез 300 лет ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²³⁸Pu, ²⁴¹Am, ¹⁵¹Sm, ²³⁷Np и ⁹⁹Tc являются основными источниками радиоактивности. После 10 000 лет радионуклидами, вызывающими озабоченность, являются ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ⁹⁹Tc, ²³⁷Np и ²⁴³Am, а после 100 000 лет — ²³⁷Np, ²⁴²Pu, ⁹⁹Tc, ²³⁴, ²³⁵, ²³⁸U и продукты их распада.

После остановки реактора и прекращения цепной реакции деления в топливе продолжает происходить тепловыделение благодаря β-распаду продуктов деления. На момент остановки реактора на нагрев идет 7% от мощности, на которой работал реактор, спустя 1 час — 1,5%, через день — 0,4%, через неделю 0,2%, затем медленно падает.

Каждый ТВЭЛ выделяет энергию примерно 100 кВт. За счет этой энергии ОЯТ саморазогревается до больших температур и является высокорadioактивным, поэтому его хранят в бассейне, расположенным в непосредственной близости от реактора, с определенным температурным режимом, под слоем воды, защищающем персонал от ионизирующего излучения продуктов распада урана. Вода в бассейне активно циркулирует через теплообменники.

Извлеченное из активной зоны энергетического реактора ТВС с ОЯТ хранят в бассейне выдержки на АЭС (рис. 4.12) в течение 5–10 лет для снижения в них тепловыделения

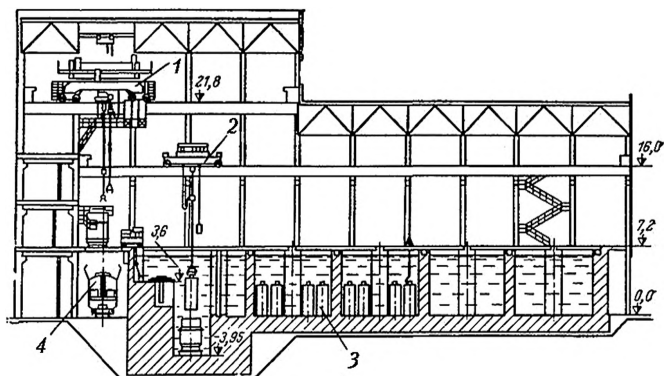


Рис. 4.12. Хранилище отработавшего топлива ВВЭР-440:

1 — кран мостовой грузоподъемностью 125/20 т; 2 — кран мостовой грузоподъемностью 15 т; 3 — чехол с ТВС; 4 — транспортный вагон-контейнер

и распада короткоживущих радионуклидов. Отметим, что в 1 кг ОЯТ АЭС в первый день после его выгрузки из реактора содержится от 26 до $1,80 \cdot 10^5$ Ки радиоактивности. Через год активность 1 кг ОЯТ снижается до 1000 Ки, через 30 л — до 260 Ки. Через год после выемки ОЯТ сокращается в 12 раз, а через 30 лет — в 200 раз и постепенно уменьшается в течение сотен лет.

Перегрузка ОЯТ в приреакторный бассейн выдержки производится на остановленном реакторе через бассейн перегрузки, который функционирует только в период остановки реактора; перед началом плановой перегрузки ТВС бассейн перегрузки заполняется борированной водой и соединяется с бассейном хранения и реактором.

ОЯТ выдерживается в хранилищах в течение времени, достаточного для распада основного количества короткоживущих радионуклидов. Это значительно облегчает организацию биологической защиты, снижает радиационное воздействие на химические реагенты и растворители в процессе переработки ОЯТ и уменьшает набор элементов, от которых должны быть очищены основные продукты.

Транспортировка радиоактивных веществ и ядерных делящихся материалов — важный компонент ЯТЦ. Перевозятся урановая руда, оксиды и фториды урана (в том числе — высокообогащенные по ^{235}U), ТВЭЛы и ТВС, ОЯТ, РАО и некоторые радиоактивные элементы. Поскольку АЭС построены во многих странах, а изготавливают новое топливо

и перерабатывают ОЯТ только некоторые, то топливо перемещается на большие расстояния.

Обеспечение безопасности транспортирования радиоактивных веществ, ядерных делящихся материалов, изделий на их основе важно в связи с риском нанесения ущерба людям, окружающей среде и имуществу в процессе их перевозки, выполнения погрузочно-разгрузочных операций и промежуточного хранения.

Наличие такого риска обусловлено возможностью аварии транспортного или погрузочного средства, воздействием на упаковку разрушающих механических и тепловых нагрузок, которые могут привести к попаданию радиоактивных веществ в окружающую среду и облучению персонала сверх установленных норм.

Для уменьшения рисков при транспортировке радиоактивных материалов используются специальные контейнеры, которые обеспечивают целостность груза при нормальной транспортировке и при аварии. Контейнер должен выдерживать падение с высоты 1 м на стальной стержень диаметром 15 см, 30-минутное воздействие открытым огнем ($T = 800^{\circ}\text{C}$) и 8-часовое погружение в воду на глубину 0,8 м. Упаковка должна оставаться неповрежденной при погружении в течение 1 ч на глубину 200 м.

К перевозчику предъявляются такие требования, как следование только по утвержденному маршруту, наличие вооруженной охраны, координация погрузочных работ с правоохранительными органами и извещение государств, через которые осуществляются поставки. Ядерные отходы никогда не перевозятся вместе с горючими или взрывоопасными материалами.

4.11. Радиохимическая переработка ОЯТ

Концепция по обращению с ОЯТ энергетических реакторов включает такие приоритеты, как ядерная, радиационная и экологическая безопасность, физическая защита и сохранность делящихся материалов, а также исключение чрезмерного бремени по накоплению и хранению ОЯТ на будущие поколения. Переработка ОЯТ направлена на экологически приемлемое обращение с продуктами деления и на возврат в ЯТЦ регенерированных ядерных материалов. Замыкание ЯТЦ обеспечивает более полное использование природного ядерного топлива и делящихся материалов, образующихся при работе ядерных реакторов, минимизацию образования высо-

коактивных отходов и окончательную их изоляцию (захоронение).

Переработку ОЯТ проводят с целью извлечения из него делящихся радионуклидов (прежде всего ^{233}U , ^{235}U и ^{239}Pu), очистки урана от поглощающих нейтроны примесей, выделения некоторых трансурановых элементов, получения изотопов для промышленных, научных или медицинских целей, удаления и последующей трансмутации экологически опасных радионуклидов для упрощения захоронения ВАО. Выделение делящихся нейтронами любых энергий изотопов U, Pu и минорных актинидов (нептуния, америция и кюрия) и возвращение их в топливный цикл позволяет в 60 раз увеличить утилизируемую энергию.

Радиохимическая переработка ОЯТ (рециклинг) — основная стадия закрытого варианта ЯТЦ.

В России на заводе регенерации топлива (РТ-1) ФГУП ПО «Маяк» осуществляется переработка ОЯТ энергетических реакторов (легководных и на быстрых нейтронах), реакторов судовых установок ледокольного флота, атомных подводных лодок и военных надводных кораблей, промышленных реакторов, исследовательских реакторов, использующих высокообогащенное топливо.

Регенерация ядерного топлива (репроцессинг) — совокупность радиохимических и химико-металлургических процессов переработки отработавшего ядерного топлива с целью его очистки от радиоактивных продуктов деления и извлечения неиспользованной части топлива (например, урана), а также вновь образовавшегося ядерного топлива (например, плутония).

Технологические процессы включают такие стадии, как промежуточное хранение ОЯТ в бассейне при радиохимическом заводе под водой, отрезка холостых концов, механическое измельчение активных зон, растворение топлива, осветление раствора, экстракционное выделение и очистка (рис. 4.13).

На радиохимическом заводе выводимыми из технологического процесса продуктами являются:

- PuO_2 , получаемый путем оксалатного осаждения и последующей проковки осадка, с содержанием ^{239}Pu 65–70% масс (поступает на временное хранение с перспективой переработки в МОКС-топливо);

- сплав $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с содержанием ^{235}U до 3,1%, получаемый путем упаривания азотнокислого раствора урана (направляется на изготовление топлива реактора РБМК);

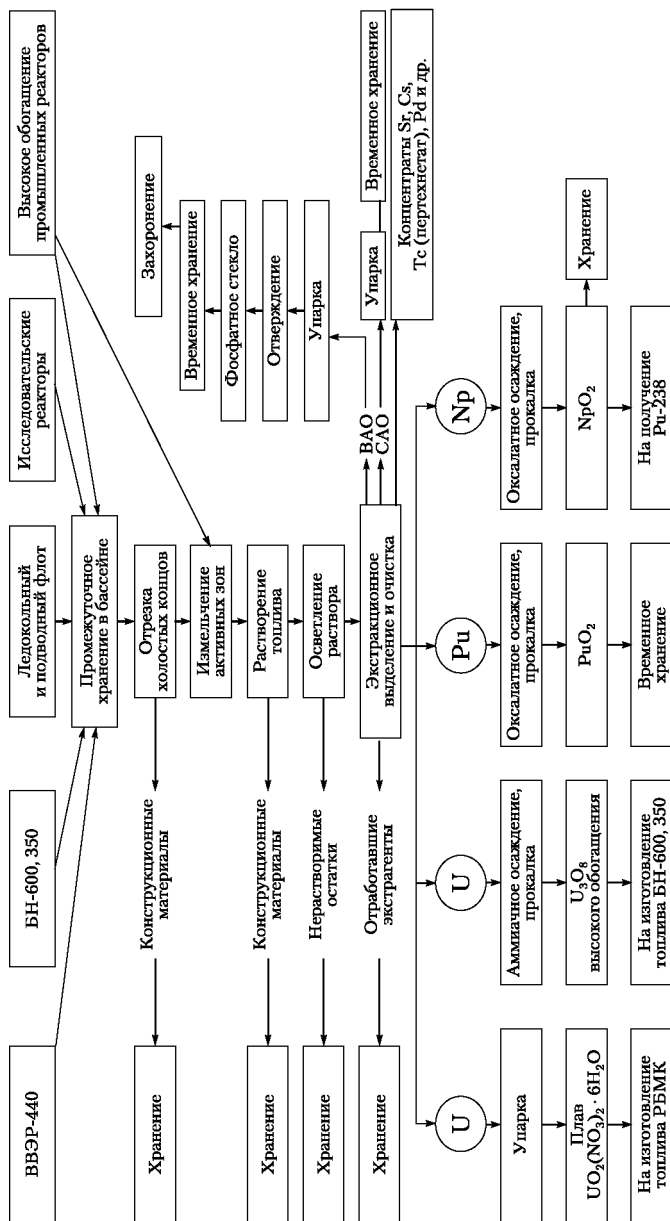


Рис. 4.13. Технологическая схема завода регенерации топлива (PUREX-процесс)

• U_3O_8 среднего и высокого обогащения по ^{235}U (10–76%), получаемый путем аммиачного осаждения и последующей прокалки осадка (поступает на склад и используется для изготовления топлива для энергетических реакторов);

• $^{237}NpO_2$ для реакторного получения ^{239}Pu ;

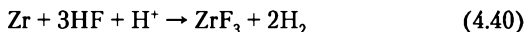
• концентраты Sr, Cs, Tc, Pd, Kг, Am, Pг и др. (периодическая наработка для технических и исследовательских целей).

Технологическая схема завода предусматривает выделение нептуния и радиоактивного йода. Регенерированный уран используется для производства ядерного топлива для АЭС. Радиохимический завод организует безопасное обращение с РАО.

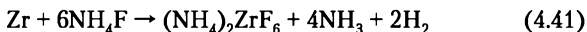
Вскрытие отработавших ТВЭЛов является первой операцией технологического процесса переработки топлива.

Отделение материала оболочки ТВЭЛов от топливной оболочки — одна из наиболее сложных в техническом отношении задач процесса регенерации ОЯТ. Существующие методы можно разделить на две группы: методы вскрытия с разделением материалов оболочки и сердечника ТВЭЛов и методы вскрытия без отделения материалов оболочки от материала сердечника.

Селективное растворение оболочек ТВЭЛов ведут в сильноагрессивных средах. Циркаловая оболочка содержит несколько процентов Sn и Nb, алюминиевая оболочка — Si, а нержавеющую сталь — Fe, 18% Cr и 8% Ni. Оболочка быстрого реактора состоит из Fe и Cr с примесью Ni. При обработке энергетического оксидного ОЯТ циркалой удаляется механическим измельчением топливных стержней на сегменты, а затем растворением ОЯТ в азотной кислоте. Циркалой также может быть отделен от металлического топлива азотной и плавиковой кислотами. Реакция растворения циркония в плавиковой кислоте с большим избытком щавелевой или азотной кислоты протекает по реакции:



Другой способ основан на растворении циркония в растворе фторида аммония:



Оболочку из нержавеющей стали сдирают и растворяют оксидное топливо в HNO_3 . Затем стальную оболочку в твердом виде направляют на окончательное захоронение.

Чтобы уменьшить объем отходов от разрушения оболочек и получить эти отходы сразу в твердом состоянии, пригод-

ном для хранения, реализуют процессы разрушения оболочек под воздействием неводных реагентов при повышенной температуре (пирохимические методы). Оболочку из циркония снимают безводным хлористым водородом в псевдоожиженном слое Al_2O_3 при 350—800°С. Цирконий превращается при этом в летучий ZrCl_4 и отделяется от материала сердечника сублимацией, а затем гидролизуеться, образуя твердый ZrO_2 . Пирометаллургические методы основаны на прямом оплавлении оболочек или растворении их в расплавах других металлов. Эти методы используют различие в температурах плавления материалов оболочки и сердечника или различие их растворимости в расплавленных металлах или солях.

Вскрытие ТВЭЛов может проводиться без отделения материалов оболочки от материала сердечника. При реализации водно-химических методов оболочку и сердечник растворяют в одном и том же растворителе с получением общего раствора. Совместное растворение целесообразно при переработке топлива с высоким содержанием ценных компонентов (^{235}U и ^{239}Pu) или когда на одном заводе перерабатывают разные виды топлива, причем ТВЭЛы различаются размером и конфигурацией.

Еще один метод вскрытия с совместным разрушением оболочки и сердечника — метод «рубка-выщелачивание», пригоден для переработки ТВЭЛов в оболочках, нерастворимых в азотной кислоте. Целые сборки ТВЭЛов разделяются на мелкие куски, освобожденный сердечник ТВЭЛа становится доступным действию химических реагентов и растворяется в азотной кислоте. Нерастворившиеся оболочки ТВЭЛов отмывают от остатков задержавшегося в них раствора и удаляют в виде скрапа.

В отработанных ТВЭЛах накапливается большое количество газообразных радиоактивных продуктов, которые представляют серьезную биологическую опасность: тритий, йод и криптон. В процессе растворения ОЯТ они в основном выделяются и уходят с газовыми потоками, но частично остаются в растворе, а затем распределяются в продуктах по всей цепочке переработки. Особо вреден тритий, образующий тритированную воду, которую затем трудно отделить от обычной воды. Поэтому на стадии подготовки топлива к растворению вводят дополнительные операции, позволяющие освободить топливо от основной массы радиоактивных газов, сосредоточив их в небольших объемах сбросных продуктов. Криптон и ксенон удаляют из смеси отходящих газов

криогенным абсорбционным методом. Йод может быть химически захвачен из газовой фазы при растворении ОЯТ. Процесс отделения летучих оксидов рутения или технеция включают в момент первоначального растворения ОЯТ.

В процессе предварительной обработки топлива, получившем название «волоксидация» (окислительная перекристаллизация, объемное окисление), куски оксидного топлива подвергают окислительной обработке при температуре 450°С. Обработку ведут смесью O_2 с N_2 (чередую процессы окисления-восстановления) или O_3 . При перестройке структуры решетки оксидного топлива в связи с переходом UO_2 (или UO_3) $\rightarrow U_3O_8$ происходит выделение газообразных продуктов деления: трития, йода, ^{14}C , Tc, Ru и радиоактивных благородных газов. Степень выделения РБГ и йода в газовую фазу составляет 40—70% для Kг и 25—40% для ^{129}I . Волоксидация также разбивает топливо на куски или увеличивает его площадь поверхности, облегчая проникновение реагентов на последующих стадиях переработки. Разрыхление топливного материала при выделении газообразных продуктов, а также при переходе UO_2 в U_3O_8 , способствует ускорению последующего растворения топливных материалов в азотной кислоте.

Выбор метода перевода ОЯТ в раствор зависит от химической формы топливной композиции, способа предварительной подготовки топлива, необходимости обеспечения определенной производительности.

Химическая форма топливной композиции определяет выбор растворителя. Например, топливо из металлического урана или из оксидов урана и плутония растворяется в HNO_3 . Сплавы урана с цирконием или нержавеющей сталью требуют или использования более агрессивных сред, или проведения электрохимического растворения.

Для растворения ТВЭЛов должна быть обеспечена:

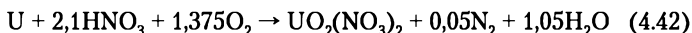
- высокая степень полноты растворения топливной композиции, чтобы не допустить потери делящихся материалов с нерастворимым остатком;
- полнота растворения не должна приводить к сильному разбавлению растворов и получению большого объема разбавленных растворов;
- получение максимально концентрированных растворов не должно создавать опасности возникновения цепной ядерной реакции, т.е. условия проведения процесса должны обеспечивать ядерную безопасность;

- полученные растворы должны быть устойчивыми во времени, т.е. в них не должны происходить химические процессы (например, гидролиз), приводящие к выпадению в осадок ценных компонентов;

- материал аппаратуры должен быть коррозионно устойчив по отношению к применяемым компонентам;

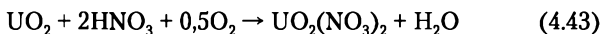
- используемые реагенты не должны отрицательно влиять на последующие стадии химической переработки.

Металлический уран растворяют в кипящей 8–11М HNO_3 . Лучше растворение проводить в присутствии кислорода. В этом случае процесс протекает без выделения газов по уравнению:

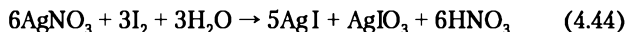


Реакция проходит с большим выделением тепла и при концентрации азотной кислоты более 60% реакционная смесь сама поддерживается при температуре кипения.

Диоксид урана растворяют в 6–8М HNO_3 при $T \approx 90^\circ\text{C}$:



Разрушение топливной композиции при растворении приводит к освобождению всех радиоактивных продуктов деления, в том числе газообразных (^{85}Kr , ^{129}I , ^3H , и др.). Газообразные продукты деления и аэрозоли попадают в систему сброса отходящих газов. Для улавливания йода применяются хроматографические колонны с насадкой, содержащей AgNO_3 :



Степень очистки от йода составляет 99,9%. Оптимальная температура колонны 200°C . ^{85}Kr отделяют низкотемпературной ректификацией или адсорбцией на активированном угле.

Большая часть негазообразных продуктов деления растворяется в азотной кислоте с образованием нитратов соответствующих элементов. Однако при высокой степени выгорания топлива, когда количества образующихся продуктов деления достигают 30 кг на 1 т U, часть труднорастворимых осколочных элементов (рутений и молибден) полностью в раствор не переходит и образует нерастворимые взвеси. В состав взвесей входят продукты коррозии оболочек и аппаратуры, кремнекислота, тонкодисперсный графит (частицы замедлителя нейтронов в реакторах типа РБМК) и некоторое количество урана.

Полученный в процессе растворения азотнокислый раствор ОЯТ, содержащий продукты деления, конструкционные материалы и примеси, направляют на дальнейшую переработку. Эффективность процесса экстракции и бесперебойная работа экстракционного оборудования, достижение запланированных коэффициентов очистки ценных компонентов от продуктов деления и получение высоких коэффициентов разделения урана и плутония зависит от состава раствора, поступающего на экстракцию. При этом помимо таких факторов, как общая концентрация солей в растворе, концентрация кислоты, окислителей, восстановителей, комплексообразователей и т.д., на ход экстракционных процессов влияют присутствующие в растворе взвеси и коллоиды.

В процессе подготовки азотнокислых растворов к первому циклу экстракции и при упаривании высокоактивного рафината 1-го цикла экстракционного выделения U и Pu могут образовываться осадки переменного состава на основе молибдата циркония. Присутствие растворимых пор этого соединения способствует образованию «третьей фазы» в процессе экстракции и тем самым оказывает негативное влияние на выделение урана и плутония в первом экстракционном цикле процесса переработки.

В процессе экстракции взвеси концентрируются на границе раздела фаз, образуя пленки, стабилизирующие капли эмульсии и уменьшающие скорость расслаивания фаз. При значительном накоплении взвесей в зоне расслаивания образуется объемный осадок, который нарушает режим работы экстракционных аппаратов. Поэтому на стадии подготовки растворов к последующей экстракции проводят их осветление. Для осветления растворов и снижения количества твердых примесей до менее 5 мг/л применяют центрифугирование с использованием коагулянтов или фильтрацию через металлокерамические патронные фильтры. Осветление растворов предусматривает удаление не только нерастворенных взвешенных частиц, но и содержащихся в растворе веществ, таких как кремниевая кислота, цирконий, молибден и другие компоненты. Процесс осветления растворов способствует снижению общей активности раствора и повышению коэффициентов очистки ценных компонентов.

Окончательную подготовку исходного раствора ОЯТ к экстракции проводят в аппаратах для корректировки кислотности и состава раствора. Аппараты снабжены нагревателем и используются для упаривания. Стадия корректировки

исходного раствора включает стабилизацию плутония и нептуния в экстрагируемом четырех- и шестивалентном состоянии, которую проводят нитритом натрия или оксидами азота. В случае переработки топлива с высоким содержанием плутония осуществляют его электрохимическое окисление, чтобы избежать попадания в раствор большого количества солеобразующих веществ, увеличивающих объем ВАО.

Для перевода труднорастворимых видов ТВЭЛов в раствор с помощью азотной кислоты используют методы электрохимического растворения. Электрохимическое анодное растворение приводит практически к полному растворению материалов сердечника и оболочек, нерастворенными остаются лишь графит и цирконий. Электрохимический процесс позволяет производить дифференциальное растворение: одновременно растворять оболочку и сердечник, либо отдельно растворять оболочку, а затем сердечник, либо растворять только сердечник.

В настоящее время химическую переработку ОЯТ проводят методом жидкостной ионообменной экстракции (жидкость — жидкость).

Технологии фракционирования ОЯТ классифицируются по типу используемого экстрагента:

- экстракция актинидов нейтральными фосфорорганическими соединениями (*PUREX*-, *TRUEX*-, *TRPO*-процесс и др.);
- экстракция актинидов амидами (*DIAMEX*-процесс и др.);
- экстракция радионуклидов кислыми фосфоорганическими соединениями (*DIDRA*-, *CTH*-, *SuperPUREX* и др.);
- экстракция радионуклидов макроциклическими соединениями (*CSEX*-процесс, *SREX*-процесс);
- экстракция радионуклидов органическими катионообменниками и их смесями с экстрагентами различных классов (*DDC*-, *PEGPH*-, *UNEX*-процессы и др.).

В настоящее время основной радиохимической методикой переработки ОЯТ является пурекс-процесс, основанный на использовании в качестве экстрагента трибутилфосфата (ТБФ).

Пурекс-процесс (Plutonium URanium EXtraction, PUREX) — стандартный экстракционный метод переработки ОЯТ. Он состоит из трех стадий: 1) растворение топливных сборок; 2) подготовка азотнокислых растворов к экстракции (органические флокулянты и фильтрование); 3) экстракционное выделение U, Pu, Np 30%-ным раствором ТБФ в углеводородном растворителе (например, в керосине); 4) экстрак-

ционное разделение выделенных элементов. Первоначально разработанная для оружейных программ, данная технология была адаптирована для нужд тепловой и электроэнергетики.

Экстракция радионуклидов может осуществляться различными экстрагентами (рис. 4.14), но практически все современные экстракционные технологические схемы переработки ОЯТ предусматривают применение ТБФ в качестве экстрагента для извлечения целевых компонентов. Экстракционная система с ТБФ может быть применена для переработки любых видов ТВЭЛов.

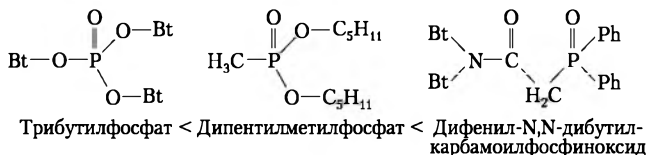
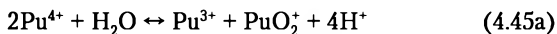


Рис. 4.14. Некоторые соединения, применяемые как экстрагенты в переработке ОЯТ (Bt – C₄H₉; Ph – C₆H₅)

Трибутилфосфат (ТБФ) — три-н-бутиловый эфир орто-фосфорной кислоты (C₄H₉O)₃PO, плотность 0,9766, T_{кип} = 289°C (с разл.), T_{всп} = 160°C, бесцветная жидкость, плохо растворима в воде, хорошо — в органических растворителях.

Распределение плутония между водной и органической фазами существенно зависит от его окислительного состояния. Так, Pu(IV) в 3М HNO₃ хорошо экстрагируется ТБФ, тогда как Pu(III) экстрагируется слабо.

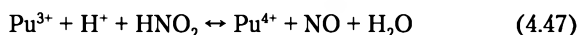
В производственных условиях ОЯТ растворяется в 3М HNO₃ при температуре 100°C. Здесь имеют место реакции диспропорционирования:



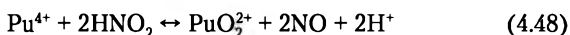
в результате которых в водной фазе одновременно существуют ионы Pu(III), Pu(IV) и Pu(VI), концентрации (соотношения) со временем изменяются:



Pu(III) довольно быстро окисляется и переходит в Pu(IV):



В результате в растворе остаются ионы Pu(IV) и Pu(VI)



По мере выдержки плутония в растворе HNO_3 при 100°C количество ионов Pu(IV) монотонно уменьшается (в 2 раза за 9 часов), а ионов Pu(VI) увеличивается. Очевидно, что валентное состояние плутония в кислом растворе следует тщательно контролировать с целью повышения эффективности последующей экстракции ТБФ, учитывая, что при экстракции 30%-ным раствором ТБФ в додекане из азотнокислого водного раствора в органической фазе плутоний находится в виде двух Pu(IV) -комплексов: $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4](\text{ТБФ})_2$ и $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4](\text{ТБФ})_3$.

ТБФ достаточно хорошо отвечает технологическим требованиям: малая растворимость в воде, отличная от воды плотность, высокая точка кипения, устойчивость к радиации и химическим реагентам, легкая регенерируемость. К сожалению, при переработке высокоактивных видов топлива под действием излучения, обусловленного высоким содержанием в растворе радионуклидов, ТБФ разлагается с образованием дибутилфосфорной кислоты, затем монобутилфосфорной кислоты и фосфорной кислоты. Дибутилфосфорная кислота образует с цирконием комплексы, частично реэкстрагирующиеся из органической фазы вместе с ураном и плутонием, что приводит к их загрязнению. В результате взаимодействия плутония с продуктами разложения ТБФ образуются трудно реэкстрагируемые из органической фазы соединения, что ведет к потерям плутония. Эти недостатки преодолевают путем сокращения времени контакта фаз, использования пульсационных колонн или центробежных экстракторов, введением эффективной системы очистки экстрагента и разбавителя от продуктов их радиолиза, введением агентов, образующих комплексы с цирконием, например фторид-ионов, оптимизацией процесса экстракции путем подбора концентрации HNO_3 , соотношения потоков органической и водной фаз, изменением степени насыщения экстрагента ураном и т.п.

ТБФ используют с различными разбавителями в различных концентрациях.

В современных вариантах пурекс-процесса используют как легкие углеводородные разбавители с плотностью менее 1 г/см^3 (керосин, додекан, синтин), так и тяжелые — хлорированные углеводороды (например, CCl_4), в том числе гексахлорбутилен, имеющий плотность $1,68 \text{ г/см}^3$. Часто выбор разбавителя определяется его радиационной стойкостью.

Концентрация ТБФ в растворе экстрагента зависит от степени обогащения урана. Для природного и низкообогат-

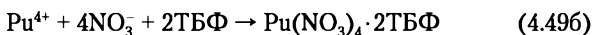
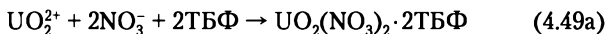
щенного урана принята 30%-ная концентрация. В случае переработки высокообогащенного по ^{235}U топлива или топлива с высоким содержанием плутония концентрацию ТБФ снижают до 2,5–5%, чтобы избежать образования опасных концентраций делящихся нуклидов в экстракте.

Процесс экстракционной очистки состоит из трех основных стадий: экстракции, промывок и реэкстракции. Коэффициенты очистки урана и плутония, потери ценных компонентов с водным раствором, образование межфазных осадков и их эмульгирование существенно зависят от степени насыщения экстрагента и кислотности питающего и промывочного растворов. Повышение степени насыщения экстрагента ураном способствует повышению коэффициентов очистки урана и плутония от осколочных элементов (от цезия, рутения и циркония), оказывая на них вытесняющее действие.

Первая ступень экстракции направлена на извлечение урана и плутония из водного раствора, образовавшегося после растворения ОЯТ в 1–4М HNO_3 . Она включает совместную экстракцию U(VI) и Pu(IV, VI) 30%-ным раствором ТБФ в керосине. При этом происходит сброс основной массы продуктов деления (ПД), которые остаются в водном растворе. Уран, плутоний, нептуний и небольшие количества некоторых ПД оказываются в органической фазе.

После растворения ОЯТ в HNO_3 , Pu(III) и Pu(VI) добавлением HNO_2 переводят в Pu(IV) .

Основные химические реакции экстракции:



В первом экстракционном цикле в органическую фазу извлекаются U , Pu , Np , актиниды Am , Cm и ряд осколочных элементов (PЗЭ , Ru , Zr , Nb и др.). В процессе экстракции U переходит в органическую фазу в виде комплекса $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ (Pu образует аналогичный комплекс и тоже переходит в органическую фазу).

В экстракторе кислый водный раствор поступает в среднюю часть колонны и стекает вниз, органический растворитель поступает снизу и всплывает наверх. Скорость движения растворов и концентрация солей регулируются таким образом, что U и Pu экстрагируются почти количественно,

а продукты деления, минорные актиниды (МА)¹ и другие примеси остаются в водной среде. После извлечения U и Pu органическая фаза, которая насыщена U, промывается в верхней части колонны азотной кислотой для удаления ПД. Из колонны выходит раствор U и Pu в ТБФ, очищенный от ПД. Общая очистка U и Pu от ПД $1 \cdot 10^9$. Фактор разделения U и Pu составляет более $7 \cdot 10^5$. Потери U, Pu и Np не превышают 0,01, 0,025, 0,5% соответственно.

Процессом отделения U, Pu и Np от осколков деления управляют путем изменения концентрации HNO_3 и высаливающего агента. Его стараются проводить при возможно более низкой кислотности, чтобы повысить степень очистки. Однако кислотность должна быть достаточно высокой, чтобы предотвратить гидролиз и полимеризацию плутония.

При глубине выгорания топлива до 30 МВт·сут/кг и сроках охлаждения ТВЭЛов 2–3 года активность исходного водного раствора, поступающего на первый цикл экстракции, составляет 100–250 Ки/л. За один цикл экстракции органическая фаза получает дозу облучения порядка 10^3 Гр, при этом в ней появляется заметное количество продуктов радиолиза. Чтобы эффективность экстракционной переработки не ухудшалась, органическую фазу промывают раствором щелочи или соды (20%-ный раствор Na_2CO_3).

Традиционный способ очистки экстрагента от продуктов радиолиза и их соединений с продуктами деления заключается в промывке его водными растворами Na_2CO_3 , NaOH или их смесью. Лучшие результаты дает промывка отработанного экстрагента водным раствором гидрата гидразина в области концентрации 0,1–1 М при температуре 20–75°C.

Полученный в первом экстракционном цикле смешанный раствор делят на урановый и плутониевый.

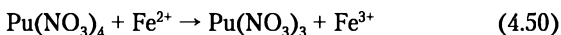
На второй ступени пурекс-процесса разделение урана и плутония осуществляют селективной восстановительной рекстракцией. Для этой цели плутоний переводят из экстрагируемого Pu(IV) состояния в неэкстрагируемое Pu(III) с помощью противоточной промывки экстракта, содержащего U и Pu, водным раствором разбавленной азотной кислоты, к которой добавлен восстановитель. В качестве восстановителя Pu используют гидразин, гидроксиламин, ион Fe(II), добавляемый в виде сульфата, нитрата или ацетата, нитрат U(IV), аскорбиновую кислоту или водород.

¹ К минорным актинидам относятся нептуний, америций и кюрий.

Ионы Pu(III), Pu(IV) и Np(V) в растворе HNO₃ неустойчивы, окисляются до Pu(IV), Pu(VI) и Np(VI). Окислительное действие HNO₃ обусловлено присутствием в ней продукта ее разложения — HNO₂. Для нейтрализации действия HNO₂ в раствор вводятся соединения (стабилизаторы), содержащие в своем составе аминогруппу NH₂ и реагирующие с HNO₂ быстрее, чем Pu(III), Pu(IV) и Np(V). Обычно в качестве стабилизатора используют нитрат гидразина N₂H₄NO₃, сейчас его пытаются заменить на карбогидразид (NH₂NH)₂CO.

Плутоний восстанавливают гидразином (NH₂OH) до Pu(III), а уран — до U(IV). Водный раствор содержит 0,025M сульфамата Fe(II), 0,3N-гидразина (гидразин создает восстановительную среду) и 0,2M HNO₃. Избыток восстановителя необходим для полноты восстановления Pu и зависит от концентрации Pu в растворе, концентрации нитрат-иона, общей кислотности и времени пребывания раствора в аппарате. Сульфамат придает устойчивость ионам Fe в растворе HNO₃, разрушая HNO₂, способную окислить ионы Fe. Сульфамат Fe(II) достаточно стабилен в азотнокислых растворах. С помощью этого восстановителя в противоточном экстракторе удается получить коэффициенты очистки Pu от U и U от Pu, равные 1 · 10⁶ и 1 · 10⁴ соответственно.

Восстановление плутония идет по реакции:



Селективную восстановительную реэкстракцию Pu(III) проводят разбавленной азотной кислотой. Уран и четырехвалентные продукты деления переходят в органическую фазу. Плутоний Pu(III) экстрагируется плохо и переходит в водную фазу. Оставшийся в органической фазе уран реэкстрагируют разбавленным раствором азотной кислоты. Дальнейшую очистку проводят отдельно в урановой и плутониевых ветвях с помощью повторных циклов экстракции или с привлечением сорбционных процессов.

С целью очистки урана от примесей его реэкстрагируют из органической фазы в водную и проводят второй цикл очистки при более высоком насыщении экстрагента ураном (до 92—96%) и низкой кислотности. В этих условиях повышается очистка от Np, а также Am и Cm, которые попадают преимущественно в водные сбросные растворы. Для улучшения очистки от Pu и Np добавляют азотную кислоту (предпочтительно в виде NO₂).

Проведение двух циклов экстракционной очистки U раствором ТБФ в CCl₄ обеспечивает отделение Np от U на 99%;

Pu от U на 97—98%; коэффициент очистки U от Zr составляет $2 \cdot 10^3$, от Ru около $5 \cdot 10^3$, от РЗЭ — более 10^4 , от Tc — порядка 2.

Окончательную очистку урана от продуктов деления проводят с помощью сорбции в колонне с силикагелем. Для этого органическую фазу после второго цикла очистки U подают в сорбционную колонну, в верхней части которой собираются все нерастворимые примеси. Десорбирующим раствором служит щавелевая кислота, хорошо смывающая Zr и Nb. Уран после сорбционной очистки реэкстрагируют в водный раствор, который анализируют на чистоту, содержание урана и степень обогащения по ^{235}U .

Завершающая стадия аффинажа урана предназначена для перевода его в оксиды урана. Превращение водных растворов уранилнитрата в оксиды возможно либо осаждением в виде перекиси уранила, оксалата уранила или ураната аммония с последующим их прокаливанием, либо прямым термическим разложением гексагидрата уранилнитрата.

Денитрацию растворов уранилнитрата проводят упариванием раствора уранилнитрата с получением гексагидрата уранилнитрата с последующей термической обработкой при 400°C упаренного на 70% продукта до UO_3 .

Плутоний после отделения от основной массы урана подвергают очистке от продуктов деления, урана и других актиноидов до собственного фона по γ - и β -активности.

Первый цикл экстракции в плутониевой ветви проводят с использованием в качестве экстрагента 30%-ного ТБФ в инертном разбавителе, керосине или н-додекане. Плутоний в реэкстракте после отделения от урана находится в виде Pu(III), поэтому перед проведением следующего цикла экстракции его окисляют либо нитритом натрия NaNO_2 , либо газообразными оксидами азота, пропуская их противотоком в насадочной абсорбционной колонне, либо электрохимически.

Водный раствор окисленного плутония поступает на экстракционный цикл, осуществляемый в трех экстракционных блоках: в первом идет экстракция плутония ТБФ и промывка, во втором — восстановительная реэкстракция плутония, в третьем — промывка плутониевого водного раствора ТБФ. В качестве восстановителя используют нитрат U(IV), нитрат гидразина или нитрат гидроксилamina. Очистку плутония от нептуния можно улучшить добавлением азотистой кислоты.

После того как с помощью азотной кислоты устанавливается необходимая степень высаливания, Pu(IV) вновь экс-

трагируется ТБФ. С повышением концентрации HNO_3 степень высаливания для Pu(IV) быстро увеличивается. Из органической фазы (после промывки HNO_3 для удаления ПД) плутоний вымывается водой. Концентрирование Pu происходит на ионообменной колонке. Полученный на второй ступени реэкстракт Pu(III) содержит значительное количество U . Отмывка реэкстракта Pu(III) от урана проводится свежим ТБФ. В результате остаточная концентрация U в плутониевом реэкстракте обычно не превышает 10–20 мг/л. Дальнейшая очистка Pu от основной массы U осуществляется на стадии аффинажа. В результате аффинажной очистки получают концентрированный раствор Pu (до 100 г/л), из которого в дальнейшем получают чистый PuO_2 . Np при данных схемах переработки концентрируется в двух потоках (с U и Pu) и в дальнейшем отделяется на стадии аффинажа.

Эффективным методом концентрирования плутония является ионный обмен, так как кроме концентрирования плутония он обеспечивает дополнительную очистку продукта. Используют сильноосновные аниониты (Дауэкс-1, А-17). Однако радиационная нестойкость ионообменных смол позволяет их использовать только в том случае, если радиоактивность раствора не слишком велика.

Технология окончательной очистки и концентрирования плутония основывается на проведении последовательных циклов экстракции или ионного обмена и дополнительной аффинажной операции осаждения плутония с последующим термическим превращением его в PuO_2 . Завершающая стадия плутониевой ветви — денитрация растворов плутония, осуществляемая осаждением оксалатов или термической денитрацией.

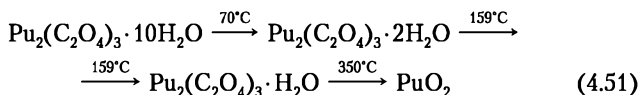
PuO_2 получают осаждением пероксида Pu(III) или оксалата Pu(III) и Pu(IV) с последующим прокаливанием этих соединений. Оксалатное осаждение — наиболее распространенный способ денитрации плутония. Удельная поверхность порошка PuO_2 сильно зависит от удельной поверхности осадка оксалата плутония, поэтому при его осаждении контролируют кислотность исходного раствора, концентрацию щавелевой кислоты и скорость ее добавления, скорость перемешивания, валентность плутония, продолжительность и температуру процесса осаждения.

Осаждение оксалата Pu(IV) осуществляется при температуре 50°С добавлением в раствор $\text{Pu(NO}_3)_4$ щавелевой кислоты. Кислотность раствора и валентности плутония корректи-

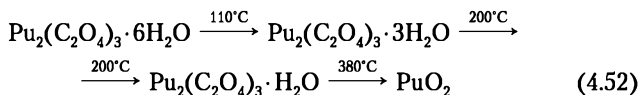
руют добавлением азотной кислоты, воды и перекиси водорода к исходному раствору. Образовавшийся оксалат плутония промывают и фильтруют на вращающихся вакуумных фильтрах. Маточные растворы, в которых содержится плутоний, концентрируют и возвращают в цикл (в аппарат корректировки). Суспензию оксалата плутония $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ с фильтра направляют на сушку и прокаливание. Прокаливание осуществляют при температуре 300–400°С в шнековой печи.

Термическое разложение оксалатов плутония происходит по схемам:

- для $\text{Pu}(\text{III})$



- для $\text{Pu}(\text{IV})$



Оптимальная температура прокаливания 750°С, при этом удельная поверхность возрастает до 35 м²/г. PuO_2 поступает в установку кондиционирования, где его подвергают прокаливанию, дроблению, просеиванию и упаковке.

Для изготовления смешанного U-Pu топлива целесообразен метод химического соосаждения U и Pu, позволяющий достичь полной гомогенности топлива. Такой процесс не требует разделения урана и плутония при переработке отработавшего топлива. В этом случае смешанные растворы получают при частичном разделении U и Pu вытеснительной рекстракций. Таким способом можно получать (U, Pu) O_2 для легководных ядерных реакторов на тепловых нейтронах с содержанием PuO_2 около 3%, а также для реакторов на быстрых нейтронах с содержанием PuO_2 около 20%.

Значение, которое имеет ^{237}Np как исходный материал для получения ^{238}Pu , используемого в космической технике, в малой энергетике и в медицине, обуславливает необходимость извлечения Np при переработке ОЯТ. В выгоревшем оксидном топливе легководных реакторов содержится 230–430 г/т ^{237}Np . В окислительно-восстановительных циклах процесса Np ведет себя иначе, чем U и Pu, из-за существенного различия стойкости этих элементов в одинаковых окислительных состояниях.

В исходном растворе топлива нептуний присутствует в состояниях Np(IV) , Np(V) и Np(VI) . Экстрагируемость ТБФ для различных валентных форм имеет последовательность:

$$K_{\text{Np(IV)}} > K_{\text{Np(VI)}} \gg K_{\text{Np(V)}} > K_{\text{Np(III)}} \quad (4.53)$$

Для разделения смеси Np , Pu и PЗЭ проводят окисление Pu и Np горячим раствором бромата калия до Pu(VI) и Np(VI) в присутствии нитрата кальция и алюминия в качестве высаливателей, а затем в присутствии высаливателей (нитратов кальция и алюминия) их экстрагируют метилизобутилкетон. Затем Np и Pu реэкстрагируют раствором нитрита натрия, осаждают в виде гидроксида и растворяют их в азотной кислоте. С помощью сульфата Fe(II) Pu переводят в Pu(III) и Np отделяют от него повторной экстракцией метилизобутилкетон, содержащим трибутиламин.

Разделение Np и Pu может осуществляться хроматографией на анионитах из солянокислых растворов, содержащих Np(IV) и Pu(III) . Последний не адсорбируется анионом. Восстановление плутония до Pu(III) достигается добавлением к солянокислому раствору I^- . Выделение ^{239}Np из облученной UO_2 осуществляют растворением мишени в 8M HNO_3 , сорбцией на анионите, с последующей десорбцией $0,1\text{M HNO}_3$.

Хлорирование смеси оксидов Np и Pu посредством CCl_4 при 650°C приводит к возгонке нептуния в виде NpCl_4 , в то время как менее летучие хлориды плутония почти не возгоняются.

В производстве в первом цикле совместной очистки U и Pu от продуктов деления Np процесс осуществляется так, что основная их часть попадает в поток с U и затем, в урановой ветви — в водный рафинат. Окислительно-восстановительным агентом служит азотистая кислота. При ее использовании окислительное состояние Np и его поведение в экстракционных циклах определяет отношение $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$.

Существуют два варианта извлечения нептуния.

Первый вариант — нептуний полностью экстрагируется в первом цикле совместно с U и Pu и затем отделяется в рафинаты в циклах экстракционной очистки U и (или) Pu . В этом варианте используют закливание Np в целях его концентрирования в экстракционном цикле с последующим его выводом. Np переводят в экстрагируемое ТБФ состояние Np(VI) добавлением азотистой кислоты и направляют в экстракционно-промывной блок первого цикла с повышением

концентрации азотной кислоты до 3–4М. Азотистая кислота служит автокатализатором окисления Np(V) азотной кислотой. Np вместе с U и Pu переходит в органическую фазу. Затем в эту фазу добавляют гидразин, переводящий Np(VI) в Np(V) , и проводят реэкстракцию. Np переходит в водную фазу. Очищенный раствор нептуния поступает на осаждение оксалата, которое проводят при 50°C из 1–4М HNO_3 в присутствии аскорбиновой кислоты и гидразина, стабилизирующих Np(IV) . Высушенный на воздухе оксалат нептуния прокаливают, постепенно повышая температуру от 150 до 550°C . Конечный продукт — NpO_2 .

В настоящее время пурекс-процесс существенно модернизируется. Прежде всего это связано с тем, что имеет место тенденция к росту выгорания перерабатываемого топлива. Так, выгорание ОЯТ ВВЭР-440 возросло с 20 до 50 ГВт·сут/т U . Рост выгорания затрудняет переработку ОЯТ ввиду увеличивающегося количества продуктов деления урана, поступающего на экстракционные операции. Как уже упоминалось, ключевой является операция по разделению U(VI) и Pu(IV) , осуществляемая путем перевода последнего в неэкстрагируемое состояние при помощи восстановителя (например, U(IV) + гидразин). В качестве стабилизатора восстановленных форм разделяемых трансурановых элементов (ТУЭ) в растворы дополнительно вводят комплексон, например, диэтилтриаминапентауксусную кислоту (ДТПА). Этим операциям мешает ^{99}Tc — один из экстрагируемых ПД. Выход Tc на 1 т урана в ОЯТ достигает килограммовых количеств, что позволяет рассматривать этот элемент уже как один из макрокомпонентов экстракционной системы. В присутствии Tc протекают реакции каталитического окисления U(IV) и гидразина, ввиду чего эти реагенты приходится вводить в технологический процесс в многократном избытке по отношению к стехиометрическим количествам. Однако даже такие меры не обеспечивают стабильной работы восстановительной операции: иногда наблюдается развитие интенсивных окислительных процессов, приводящих к разложению гидразина, быстрому окислению U(IV) и к изменению экстракционного поведения Pu — его обратному переходу в органическую фазу; создаются условия для прекращения выхода плутония из аппарата-реэкстрактора и его накопления в экстракционных ступенях. Протекание таких процессов также сопровождается нежелательным увеличением температуры растворов. Кроме того, на стадии реэкстракции плу-

тония отмечается присутствие осадков и межфазных образований. Указанные образования могут отрицательно влиять на безопасность и экономичность переработки ОЯТ, обуславливать снижение коэффициентов очистки конечных продуктов.

Внесение в гиразин-содержащие системы таких реагентов, как β -оксиэтилгидразин, нитрат гидроксиламина и ацетгидроксаметовая кислота с концентрациями примерно 0,05 моль/л, препятствует развитию каталитических взаимодействий между гидразином и Тс, фиксирует последний в восстановленном состоянии, что применительно к процессам экстракционной переработки ОЯТ, способствует проведению восстановительной реэкстракции плутония в более стабильном режиме.

Более важная причина современной модернизации пурекс-процесса связана с проблемой нераспространения оружия массового поражения.

Как уже упоминалось, основная особенность пурекс-процесса — раздельное извлечение урана, плутония и нептуния из смеси и отделение их от продуктов деления. Раздельное выделение урана и плутония в эпоху создания атомного оружия считалось большим преимуществом, однако сейчас в связи с необходимостью наработки МОКС-топлива, перспективным считается совместное выделение урана и плутония и направление неразделенной смеси этих элементов на изготовление нового топлива. Здесь ни на каком этапе плутоний в чистом виде не присутствует, что существенно уменьшает угрозу распространения оружейных материалов.

В связи с необходимостью производства МОКС-топлива, снижения террористической угрозы и необходимости удаления из отходов наиболее опасных радионуклидов в настоящее время пурекс-процесс модернизируется. Например, в строящемся горно-химическом комбинате (г. Железнодорожный Красноярского края) планируется переход на новый вариант пурекс-процесса, в котором плутоний в чистом виде не выделяется ни на одной стадии процесса и поступает на производство МОКС-топлива в виде смеси Pu-U; другим продуктом является переработанный уран.

Разрабатываемые в настоящее время методики переработки ОЯТ направлены на снижение долговременной радиотоксичности РАО. При этом особое внимание уделяется минорным актинидам. Сегодня U и Pu извлекаются в пурекс-процессе, оставляя МА совместно с основными продуктами деления в потоке высокоактивных жидких отходов (высокоактивный

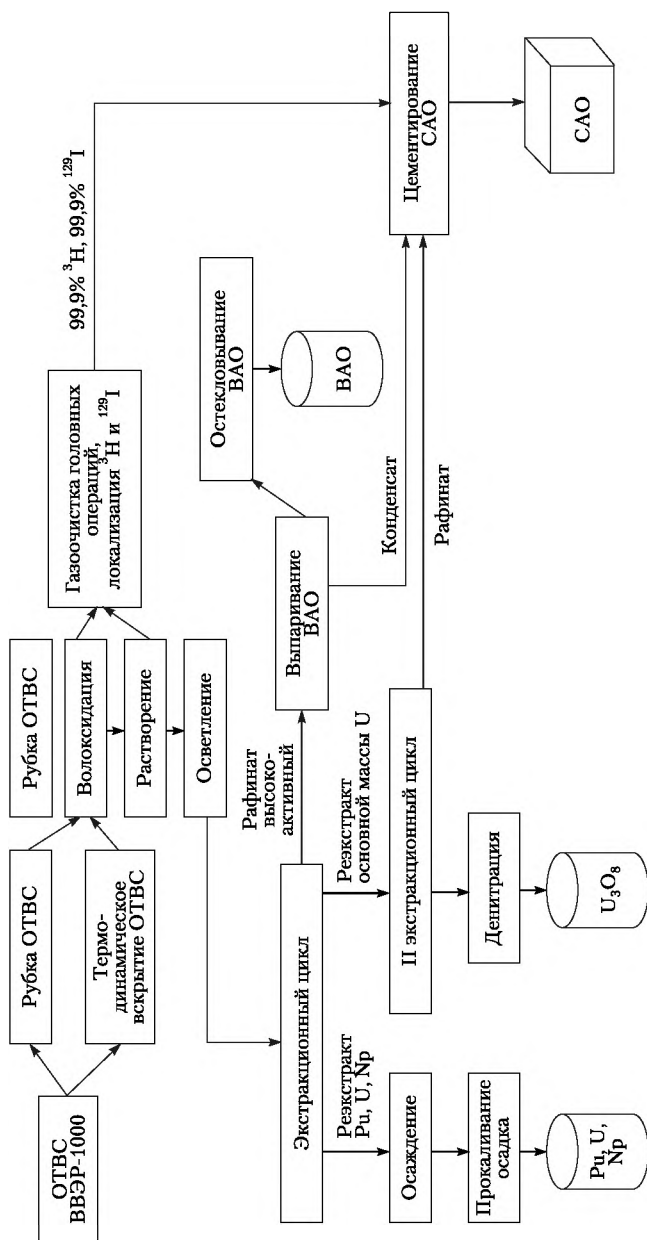
рафинат). Путем удаления МА можно снизить долгоживущую радиотоксичность и существенно облегчить обращение с РАО, так как в этом случае их захоронение возможно в дешевых траншеях. В дальнейшем выделенные из рафината (раствора, оставшегося после пурекс-процесса) наиболее опасные радионуклиды подвергают трансмутации в короткоживущие или стабильные изотопы. В некоторых случаях отдельно выделяют уран, чтобы уменьшить объем захораниваемых отходов. Некоторые радионуклиды извлекают для научных, медицинских и технических целей.

В ходе переработки рафината из него выделяют различные фракции, одна из которых — долгоживущие α -излучающие нуклиды, главным образом трансплутониевые, которые могут быть выделены как отдельно, так и в смеси с РЗЭ, в зависимости от путей дальнейшего обращения с данными фракциями. Новые технологии переработки рафината (рис. 4.15) предполагается внедрять в сочетании с реакторами на быстрых нейтронах, позволяющими сжигать все долгоживущие актиниды.

Рассмотрим некоторые жидко-экстракционные процессы, которые считаются перспективными с точки зрения замены пурекс-процесса.

COEX-процесс (**CO-EXtraction**) — соэкстракция и соосаждение U, Pu и Np с получением чистого U. В этом способе переработки ОЯТ не происходит выделения Pu ни на одной стадии процесса, так как Pu постоянно смешан с U, так что конечным продуктом является твердый раствор (U, Pu)O₂. Исходный раствор, содержащий смесь U + Pu + Np + ПД, разделяется на три потока: 1) поток ПД (удаляются из системы); 2) поток U + Np который в U цикле разделяется на поток U и поток Np; 3) поток Pu + U. Поток 3 концентрируется и продукт в виде порошка подается на мокрое хранение. Порошок смешивают с UO₂ и направляют на производство МОКС-топлива. Этот процесс спроектирован с учетом применения реактора-дожигателя на быстрых нейтронах. Он совместим с возможной совместной конверсией Np и Am и производством Np-Pu-U-оксидного топлива.

DIAMEX-процесс предназначен для извлечения ТУЭ из растворов в HNO₃. В нем в качестве экстрагента используется раствор амида метандикарбоновой кислоты **DMDBDMA** в одном из алканов. Преимущество этого экстрагента — очень низкая растворимость в HNO₃, хорошее извлечение ионов металлов, отсутствие третьей фазы, и высокая терми-



ческая и радиационная стойкость. В нем отсутствуют какие-либо элементы, кроме углерода, водорода, азота и кислорода. Сжигание органических отходов экстракции происходит полностью и не приводит к возникновению токсичного смога, как при сгорании фосфорсодержащих экстрагентов.

SANEX-процесс (*Se*lective *Acti*Nide *Ex*traction) направлен на удаление РЗЭ из рафината с тем, чтобы минорные актиниды (МА) можно было бы использовать в качестве источников ионизирующего излучения или как топливо для реакторов. Поскольку некоторые РЗЭ имеют высокие сечения захвата нейтронов, то их присутствие в новом топливе нежелательно. Одновременно полностью удаляются Am и Cm. В качестве экстрагента используется бис-триазилил пиридин или дитиофосфиновая кислота. В схеме, сочетающей *DIAMEX*- и *SANEX*-процессы, актиниды Am(III) и Cm(III) совместно выделяются с РЗЭ в процессе *DIAMEX* и затем Am и Cm отделяют от РЗЭ в процессе *SANEX*. Водная фракция подвергается процессу разделения Am/Cm с целью рециклирования и трансмутации Am и Cm.

TRUEX-процесс (*TR*ans *U*ranic *Ex*traction) предназначен для удаления Np, Pu, Am и Cm из водных нитрат- или хлорсодержащих отходов, образующихся при операциях выделения и очистки плутония. Этот процесс направлен на удаление 3, 4 и 6-валентных актинидов из водных растворов посредством HNO_3 или HCl . Здесь используется тот факт, что наилучшими экстрагентами для извлечения актинидов и РЗЭ из кислых растворов являются бидентатные (т.е. включающие лиганды, занимающие два координационных места) нейтральные фосфорорганические соединения, содержащие карбамоильный фрагмент. Среди карбамоилметилфосфиноксидов (КМФО) наибольшей эффективностью обладает дифенил(N,N-ди-н-бутилкарбамоилметил) фосфиноксид. Здесь совместно с ТБФ используется второй экстрагент — октил(фенил)-N,N-диизобутилкарбамоилметилфосфин-оксид. Это мощный экстрагент, гораздо более эффективно экстрагирующий Am(III) , чем ТБФ. Первая стадия *TRUEX* идентична первой экстракционной стадии пурекс-процесса. Процесс направлен на удаление из отходов α -излучающих радионуклидов (Am и Pu), а также ^{137}Cs и ^{90}Sr , что существенно облегчает переработку и захоронение отходов. Кроме того, удаляются ^{107}Pd , ^{99}Tc , ^{79}Se , ^{106}Ru и Tc.

UNEX (*UN*iversal *EX*traction) предназначен для полного удаления наиболее биологически опасных (долгоживущих)

радионуклидов (Sr, Cs, MA) и РЗЭ из рафината I пурекс-процесса (кислый раствор), оставшегося после извлечения U и Pu из ОЯТ. Процесс основан на взаимодействии Cs и Sr с полиэтиленгликолем, а кобальта с карборановым анионом. Актиниды экстрагируются раствором КМФО в нитробензоле. Экстрагент *UNEX*-процесса включает в себя карбамоилметиле-нофосфиноксид (КМФО), хлорированный дикарболил кобальта (ХДК) и полиэтиленгликоль (ПЭГ) в полярном разбавителе. При оптимальном составе смеси: [ХДК]:[КМФО]:[ПЭГ] 5:1:1 все долгоживущие радионуклиды извлекаются одновременно. Извлекается 99,6% Cs, 99,99% Sr, 99,96% актинидов и лантанидов. Это позволяет за один цикл получить рафинат, представляющий собой низкорadioактивные отходы. Недостатки *UNEX*-экстрагента — высокая стоимость КМФО и сложное влияние компонентов экстрагента на извлечение целевых радионуклидов. Лучшие результаты дает экстрагент, содержащий ХДК, полиэтиленгликоль и дибутилфосфорную кислоту в полярном разбавителе — метанитробензотрифториде (МНБТФ). Он позволяет извлекать из азотнокислых высокоактивных отходов Cs, Sr, ТПЭ и РЗЭ.

UREX (URanium EXtraction) — процесс, предназначенный для рециклирования актинидов и извлечения продуктов деления с целью повышения безопасности захоронения отходов. Уменьшение объема ВАО, направляемых на захоронение, достигается удалением из отходов всего урана, поскольку именно он образует основной объем и массу отходов. U и Tc экстрагируют из азотнокислого раствора ОЯТ, используя ТБФ в углеводородном растворителе. Здесь Pu в чистом виде не извлекается, что достигается путем добавления в раствор восстановителя Pu перед началом его извлечения. В *UREX*-процессе около 99,9%U и 95% Tc отделяются друг от друга и от остальных продуктов деления и актинидов. Добавка ацетогидроксамовой кислоты снижает экстракцию Pu и Np, понижая вероятность распространения оружейных нуклидов. В пурекс-процессе извлекаются только U и Tc, а трансурановые элементы вместе с продуктами деления отправляются в водный рафинат. Раствор U, полученный в этом процессе, выпаривают, осадок прокаливают с получением UO_3 , который затем обрабатывают пирохимически, отделяя ТУЭ от ПД. Рафинат также можно направить на другие процессы, которые приводят к совместному выделению Np и Pu, а также Cs, Sr и Tc, причем Tc перемещается в мишень для трансмутации.

Процессы, входящие в группу *UREX*, созданы для различных применений. Так, *UREX+1* и *UREX+1a* позволяют получать смеси ТУЭ, которые затем направляются в быстрые реакторы для сжигания. Методики *UREX+3* и *UREX+4* обеспечивают рециклирование Pu и Np, причем они реализуются в перчаточных боксах (нет нужды в горячих камерах). Они способны выдавать Pu-Np топливо. В *UREX+4* выделяется чистый Am, который направляют на выжигание. Получаемые в ходе методик *UREX* продукты деления имеют сравнительно низкую радиоактивность и тепловыделение, что позволяет их в больших концентрациях переводить в керамическую форму.

UREX+1a и *TRUEX* — процесс, разрабатываемый в США для целей переработки ОЯТ энергетических реакторов. В целом он основан на экстракции, но некоторые стадии используют ионно-обменную хроматографию. В частности, это имеет место при выделении Am и Cm из растворов, содержащих высокие концентрации лантанидов. Эффективными считаются ионно-обменники на основе пилларовых металл(IV) — фосфат-фосфонат гибридных материалов, например $M(IV)[O_3P(C_6H_4)_nPO_3]_{1-x/2}(HPO_4)_x$, где $n = 1, 2, 3$, $M = Zr$ или Sn.

С точки зрения захоронения отходов определенную проблему создает нептуний. Хотя его концентрация в ОЯТ относительно невелика, она увеличивается во времени как результат распада ^{241}Am (432,2 лет). Поэтому ^{237}Np ($2,14 \cdot 10^6$ лет) становится основным загрязнителем среды спустя 1000 лет после захоронения отходов. Реализованное в *UREX* выделение ^{241}Am и ^{237}Np из рафината переработки ОЯТ существенно уменьшает долгоживущую радиотоксичность отходов.

Важное направление усовершенствования водной технологии переработки ОЯТ — поиск новых эффективных реагентов для проведения окислительно-восстановительных процессов с участием ионов Pu и Np. Карбогидразид $(NH_2NH)_2CO$ — один из возможных реагентов для восстановления Pu и Np. К его достоинствам относят высокую скорость взаимодействия с Pu(IV) и Np(VI) в водном растворе, устойчивость к окислению в среде HNO_3 и отсутствие HN_3 среди продуктов его реакций с HNO_3 и HNO_2 . Благодаря высокой скорости реакции с HNO_2 применение карбогидразида не требует введения какого-либо антинитритного реагента (гидразина) для стабилизации низших валентных форм U, Pu и Np. Pu эффективно реэкстрагируется карбогидразидом

из 30%-ных растворов ТБФ. Другое применение карбогидрида — очистка U от Tc путем восстановления Tc(VII) до неэкстрагируемого Tc(IV) на заключительной стадии экстракционной переработки ОЯТ, поскольку именно ^{99}Tc (наряду с ^{106}Ru) является тем нуклидом, который определяет чистоту конечного уранового продукта.

Перевод атомной энергетики на использование реакторов на быстрых нейтронах, использующих плотное топливо и замыкание ЯТЦ, требует пересмотра технологии переработки ОЯТ. Высокие значения выгорания топлива быстрых реакторов приводят к значительному увеличению содержания плутония, минорных актинидов и продуктов деления в ОЯТ, поступающего на переработку. Согласно новым технологическим схемам более 99,9%Pu, поступающего на переработку, следует возвращать в ядерный топливный цикл, а МА и ПД (например, ^{99}Tc) — выделять из потоков переработки ОЯТ в виде высокоустойчивых химических форм для долговременного хранения или трансмутации.

В настоящее время разрабатываются пирометаллургические методы переработки ОЯТ: дистилляция, экстракция солями и экстракция расплавленными металлами.

Пирометаллургические методы для перевода в раствор твердых веществ используют не водные или органические растворители, а расплавы солей (например, $\text{LiCl} + \text{KCl}$, $\text{LiF} + \text{CaF}_2$ и др.) и металлов (Cd, Bi, Mg и др.). Перспективно их применение для переработки ОЯТ с высокой степенью выгорания. Такое топливо можно начинать перерабатывать практически сразу после извлечения из реактора, в горячем состоянии, т.е. его не надо подвергать длительному хранению и остыванию с последующим нагревом. Пирометаллургические методы не используют растворители, содержащие водород и углерод, т.е. элементы — замедлители нейтронов. К преимуществам также относится то, что данным способом из ОЯТ можно удалить 99% трития. Оборудование компактно, что позволяет осуществить переработку прямо на АЭС, избежав транспортировку ОЯТ и связанных с ней проблем безопасности. Объем высокоактивных отходов здесь существенно меньше, чем в водных методах.

На первом этапе переработки ОЯТ пирометаллургическим методом нагрев отработанного оксидного топлива в инертной атмосфере или вакууме при температурах 700–1000°С удаляют несколько летучих элементов. Особенно важным является извлечение цезия, поскольку половина тепла выделяемого ОЯТ в течение 100 лет хранения генерируется изо-

топом ^{137}Cs ; большая часть второй половины выделяемого тепла связана с ^{90}Sr , который прогревом не удаляется.

На втором этапе ОЯТ обрабатывают фтором, который активно взаимодействует с оксидами, причем выделение тепла при реакции способствует развитию химических процессов. Уран переходит в летучий UF_6 . Технеций — основной продукт деления урана — также переходит в летучий фторид. Летучие фториды отделяют от избытка фтора методом конденсации, после чего фториды разделяют фракционной перегонкой. Плутоний и часть урана оседают; образующаяся $\text{U}-\text{Pu}$ смесь годится для изготовления МОКС-топлива. Дальнейшее фторирование осадка отгоняет весь U , Np и Pu в виде летучих фторидов, а минорные актиниды и благородные металлы не образуют летучие фториды и остаются в осадке. Перегонка остатка при более высоких температурах разделяет низкокипящие фториды переходных и щелочных (Cs , Rb) металлов от высококипящих фторидов лантанидов, щелочно-земельных металлов (Sr , Ba) и иттрия.

Электрохимический процесс разделения топлива основан на селективном электроаффинировании урана, плутония и минорных актинидов в расплавленном кадмии (анод). С этой целью ОЯТ размещают в анодной секции (анодное растворение) и погружают в электролит, представляющий собой расплавленную соль. Подается электрический ток, в результате чего металлический уран откладывается на твердом металлическом катоде, тогда как другие актиниды и РЗЭ поглощаются жидким кадмиевым анодом. Многие из продуктов деления (например, Cs , Zr и Sr) остаются в соли. В качестве альтернативы расплавленному кадмиевому электроду можно использовать расплавленный катод из висмута или твердый катод из алюминия.

4.12. Управление радиоактивными отходами

Надежное, безопасное и эффективное обращение с радиоактивными отходами на конечной стадии топливного цикла — необходимый компонент ядерной индустрии. С проблемой радиоактивных отходов также приходится сталкиваться в различных областях науки, промышленности и медицины, где используются радионуклиды.

Стандарты обращения с РАО включают такие требования, как защита здоровья населения, защита окружающей среды, учет возможного воздействия на здоровье и окружающую

среду вне национальных границ, предотвращение чрезмерной нагрузки на будущие поколения, обеспечение соответствующими нормативно-правовыми актами, минимизация объемов образующихся РАО, учет взаимозависимости различных этапов обращения с отходами, безопасность работы установок по обращению с отходами.

Радиоактивные отходы (РАО) — не подлежащие дальнейшему использованию изделия, материалы и вещества, содержащие радионуклиды в количествах, превышающих значения, установленные действующими нормами радиационной безопасности.

Радиоактивные отходы делятся:

- на низкоактивные (НАО);
- среднеактивные (САО);
- высокоактивные (ВАО).

При классификации РАО учитывается не только тип распада и уровень радиоактивности (табл. 4.4 и 4.5), но и тепловыделение. У НАО тепловыделение чрезвычайно мало, у САО оно существенно, но активный отвод тепла не требуется, у ВАО тепловыделение настолько велико, что они требуют активного охлаждения. РАО содержат продукты деления, испускающие β - и γ -излучения, α -излучающие актиниды

Таблица 4.4

**Классификация жидких и твердых РАО
по удельной активности (ОСПОРБ 99/2010)**

Категория отходов	Удельная (объемная) активность, Бк/кг (Бк/л)		
	β^- -, γ -излучающие нуклиды	α -излучающие нуклиды (исключая трансурановые)	Трансурановые радионуклиды
Низкоактивные	Менее $1 \cdot 10^6$	Менее $1 \cdot 10^5$	Менее $1 \cdot 10^4$
Среднеактивные	От $1 \cdot 10^6$ до $1 \cdot 10^{10}$	От $1 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^{10}$	От $1 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^8$
Высокоактивные	Более $1 \cdot 10^{10}$	Более $1 \cdot 10^9$	Более $1 \cdot 10^8$

Таблица 4.5

Классификация газообразных радиоактивных отходов

Категории РАО	Объемная активность, Ки/м ³
Низкоактивные	Ниже $1 \cdot 10^{-10}$
Среднеактивные	От $1 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-6}$
Высокоактивные	Выше $1 \cdot 10^{-6}$

(^{234}U , ^{237}Np , ^{238}Pu , ^{241}Am и др.), а также некоторые изотопы (например, ^{252}Cf) склонные к самопроизвольному делению (источники нейтронов).

РАО образуются при работе АЭС, но основные проблемы с отходами возникают на радиохимических заводах, осущест­вляющих замкнутый топливный цикл.

Типовой последовательностью операций по обращению с отходами является сбор, разделение, определение характеристик, обработка, кондиционирование, перевозка, хранение и захоронение. Продуктами переработки являются вещества и элементы, направляемые на повторное использование, малоактивные отходы, освобожденные от контроля, и РАО, предназначенные для захоронения. Некоторые изотопы, извлекаемые из РАО (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{99}Tc и др.), являются коммерческими и после выделения и очистки поступают в торговую сеть.

Жидкие отходы с высоким уровнем радиоактивности (более 10^{-7} Ки/мл) подвергаются обработке упариванием, осаждением или адсорбцией. При этом достигается значительное сокращение объема растворов. Жидкие РАО с низким уровнем радиоактивности (менее 10^{-7} Ки/мл) перерабатываются с помощью разбавления при добавке стабильных изотопов путем адсорбции, ионообменным способом, посредством биологической очистки (окисление аэробными бактериями) или другими методами. Для очистки сбросных растворов при производстве плутония используется метод осаждения на взвеси гидроксида железа. Этот метод позволяет совместить очистку от плутония с очисткой от продуктов деления.

Перед захоронением ВАО из них желатель­но извлечь долгоживущие ТУЭ, которые являются α -излучателями, а некоторые способны к самопроизвольному делению. С этой целью ТУЭ, РЗЭ и щелочноземельные элементы осаждают из раствора в виде оксалатов добавлением щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, после чего отфильтрованные оксалаты переводят в хлориды. Затем хлориды подвергают электролизу в расплаве $\text{KCl}-\text{LiCl}$. На катоде выделяется более 99,9% трансурано­вых элементов.

Фракционирование РАО — *выделение одной или нескольких групп радионуклидов с целью последующей раздельной переработки.*

Для уменьшения количества отходов и обеспечения их последующей витрификации используют установку фракционирования РАО, которая помимо уменьшения отходов позво-

ляет извлекать из них Cs и Sr для производства радиоизотопных источников.

Для снижения объема твердых РАО в зависимости от их состава применяется прессование или сжигание. Для снижения объема жидких РАО их подвергают коагуляции, упаривают, пропускают через механические или ионообменные фильтры, мембраны. Газообразные РАО очищают на тканевых или волоконных фильтрах, скрубберах и т.п. После снижения объема РАО следует этап их иммобилизации – помещение в прочную матрицу из цемента, битума, стекла или керамики, что позволяет снизить вероятность выхода радиоактивных веществ в окружающую среду.

Кондиционирование РАО состоит из таких операций, в процессе которых РАО придают форму, приемлемую для перемещения, перевозки, хранения и захоронения. Кондиционирование включает в себя переработку отходов. Кондиционирование проводит иммобилизацию РАО, помещение их в контейнеры и обеспечение дополнительной упаковки. Кондиционированные отходы поступают на долговременное хранение.

Методы кондиционирования РАО выбираются с учетом характеристики отходов, технологических и экономических показателей процесса, а также с учетом условий и продолжительности временного хранения упаковок, условий транспортирования и захоронения отходов. Долговременное хранение РАО требует консервации отходов в форме, которая не будет вступать в реакции и разрушаться на протяжении долгого периода времени. Так, химическая устойчивость (скорость выщелачивания) для ^{137}Cs и ^{90}Sr не должна превышать $1 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2/\text{дн}$, а для Pu должна быть не более $1 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2/\text{дн}$. Форма должна обеспечивать температурную (отсутствие изменений структуры и химического состава при температурах выше 559°C) и радиационную устойчивость (неизменность показателей при действии β - и γ -излучения $1 \cdot 10^8 \text{ Гр}$, а также α -излучения $1 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19} \text{ расп/г}$). Газовыделение из отвержденных форм РАО недопустимо.

Одним из способов достижения подобного состояния является витрификация (остеклование), которая основана на предварительном выпаривании растворов и последующем смешивании сухого остатка с расплавленным стеклом. Остеклование является наиболее безопасным и долговечным методом утилизации отходов, но связано с большими энергетическими затратами на выпаривание. Оксиды металлов лег-

ко внедряются в стекловидную матрицу, так как стекло, будучи нестехиометрическим соединением, при нагревании способно растворять, а при последующем охлаждении — прочно удерживать сложную смесь продуктов деления. Получаемый продукт обладает высокой химической и радиационной стойкостью, является изотропным, непористым.

Часто при витрификации в РАО добавляют сахар (он подавляет неустойчивость некоторых компонентов и предотвращает образование летучего RuO_4), затем с целью испарения влаги пропускают через нагретую вращающуюся трубу, далее высушенный порошок (25% отходов и 75% измельченного стекла) помещают в индукционную печь. Расплавленную смесь заливают в контейнеры из нержавеющей стали, которые тщательно обмывают водой под высоким давлением. После осмотра контейнеры помещают в подземное хранилище. Там отходы остаются неизменными в течение многих тысяч лет.

Перспективность использования стекла в качестве иммобилизирующей матрицы обусловлена:

- его высокой способностью включать в свой состав элементы независимо от заряда и размера их атомов;
- стойкостью к радиационному повреждению, так как их собственный беспорядок допускает большое число атомных перемещений;
- относительной легкостью и дешевизной изготовления, так как не требует сложного оборудования;
- отработанностью технологии производства, литья, формовки и отжига.

Для отверждения РАО используют многокомпонентные стекла на оксидной основе: силикатные, боросиликатные, алюмо/железо/фосфатные и борофосфатные стекла. В России предпочитают натрийалюмофосфатное стекло. Количество продуктов деления в стекле должно быть ограничено, так как некоторые элементы (Pd , металлы платиновой группы и Tc) стремятся образовать собственные металлические фазы.

Основой силикатных стекол служит SiO_2 . Оксиды, способные находиться в стеклообразном состоянии, например B_2O_3 , P_2O_5 , составляют вместе с кремнеземом основу сложных по составу стекол. Понятие аморфности предполагает отсутствие дальнего порядка в расположении тетраэдра SiO_4 . Трехмерный каркас, хаотически составленный из тетраэдров SiO_4^{4-} , структурного элемента кремнезема, легко включает в свои пустоты оксиды, называемые модификаторами.

Процесс включения отходов в стекло заключается в до-
бавлении оксидов (например, в виде кальцинированного по-
рошка или шлама) к стеклообразующим материалам и после-
дующем плавлении полученной смеси для образования
гомогенной структуры. При включении в малощелочное бо-
росиликатное стекло 10–35% отходов по массе большинство
радионуклидов растворяется в его структуре, участвуя в об-
разовании решетки или перемещаясь внутри нее. При превы-
шении пределов растворимости определенные элементы об-
разуют вторичную фазу (дисперсные частицы).

Боросиликатное стекло — *стекло обычного состава, в ко-
тором заменяют щелочные компоненты в исходном сырье на
окись бора (B_2O_3)*. Этим достигается повышенная химичес-
кая стойкость и малый коэффициент температурного расши-
рения — до $3,3 \cdot 10^{-6}$ при 20°C .

Реальные составы застеклованных РАО зависят от исход-
ного состава отходов и особенностей применяемой техноло-
гии остеклования: способа денитрации отходов, применяе-
мого устройства для их кальцинирования, способа нагрева,
режима процессов отверждения и т.п.

Существуют два способа остеклования жидких РАО: двух
и одностадийные процессы. При одностадийном процессе
операции сушки, кальцинации и плавки проводят в одном
аппарате — электропечи. При реализации двухстадийного
процесса обезвоживание и кальцинацию отходов проводят
при температуре 600°C в аппарате с кипящим слоем мелко-
зернистого материала, а плавление стекла — в керамическом
тигле при температуре до 1200°C . Хорошие результаты дает
двухстадийная технология витрификации РАО с использо-
ванием холодного тигля с индукционным нагревом в качест-
ве плавителя.

Наряду с остеклованием ВАО развивают и другие методы
отверждения отходов, предназначенные для получения тер-
модинамически более стойких, чем стекло, материалов, спо-
собных сохранять длительное время механическую проч-
ность и химическую стойкость. К таким материалам
относятся стеклокерамика, керметы, витромет и различные
виды минералоподобной керамики — суперкальцинаты, син-
рок и др.

Идея иммобилизации различных РАО в керамику осно-
вана на использовании устойчивых в земной коре минера-
лов. При получении керамической формы используется
прессование при высокой температуре кальцинатов отходов,

при котором происходит синтез кристаллических соединений. Ионы радионуклидов включаются в кристаллическую решетку в виде твердых растворов; в таком виде они термодинамически стабильны в условиях захоронения. При иммобилизации отходов в однофазные керамики в качестве матриц применяют радиологически инертные материалы: кремнезем, глинозем, α -кварц, рутил, цеолит, полевой шпат, апатит и др. ТУЭ включают в титановую керамику, в которой главным компонентом является TiO_2 с меньшими количествами других оксидов (обычно комбинация CaO , ZrO_2 , Al_2O_3 и BaO), добавляемых для поддержания кристаллизации фаз, содержащих радиоактивные элементы.

Широкое распространение получила многофазная керамика «синрок» (что означает искусственная скала). Основными кристаллическими фазами этой керамики, включающими радиоактивные элементы, являются: голландит ($\text{Ba}_{1,14}\text{Al}_{2,28}\text{Ti}_{5,71}\text{O}_{16}$ гексагональной структуры), перовскит (CaTiO_3 с примесями Nb, Th, Fe, Na, Sr, Al, моноклинной сингонии и каркасной структуры), цирконолит ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ моноклинной сингонии) и сфен (CaTiSiO_5 островной структуры). Цирконолит и перовскит связывают актиниды. Перовскит нейтрализует Sr и Ba, голландит — Cs. Если продукты переработки ОЯТ содержат большие количества фосфатов, то удобной формой иммобилизации урана, плутония и минорных актинидов является монацитоподобная керамика состава LnPO_4 , где $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$. Керамические формы позволяют включать в них до 50—65% отходов по массе, что значительно больше, чем в случае образования стекла. Гидротермальная и радиационная стойкость минеральных фаз обеспечивают долговременную стойкость керамической формы отходов. Так, в отношении выщелачиваемости актинидов керамика «синрок» по стойкости на несколько порядков превышает стойкость боросиликатного стекла.

Актиниды нередко включают в кристаллические фазы со структурой флюоритового типа и ее производными: гранат, пироклор (например, состава $^{241}\text{Gd}_{1,7}\text{Am}_{0,3}\text{Zr}_2\text{O}_7$), цирконолит, муратаит. Кубический диоксид циркония, стабилизированный РЗЭ, а также цирконаты РЗЭ с пироклоровой структурой характеризуются чрезвычайно высокой устойчивостью к аморфизации под действием излучения актинидов. Для технеция лучше использовать титанаты со структурой рутила, пироклора, шпинеля. Для совместной иммобилизации этих нуклидов можно использовать их фиксацию разными

фазами полифазной композиции, либо включать все элементы в одну фазу. Примером служит пироклор состава $\text{Ln}_2\text{Tc}_2\text{O}_7$, где $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$. Благодаря близости кристаллохимических свойств трехвалентных лантанидов и актинидов в эту матрицу можно включить РЗЭ-актинидную фракцию, в которой главную роль играют лантаниды от La до Sm, а среди актинидов — Am и Cm.

Одна из проблем при изготовлении матрицы для Тс-содержащих отходов — летучесть соединений Тс при нагревании. Для подавления испарения синтез выполняют в герметичных контейнерах, что усложняет процесс. В настоящее время разрабатываются способы использования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для инкорпорации летучих элементов. Такой синтез протекает при высоких температурах, но за очень короткое время, что обеспечивает завершенность реакций и позволяет избежать улетучивания элементов.

Сравнение двух методов кондиционирования РАО (витрификации и керамизации) показывает, что преимуществом остеклованной формы является одноэтапность технологического режима приготовления. Энергоемкость и сложность технологии керамики делает ее приготовление более дорогостоящим. Однако высокая степень включения отходов в керамику, превышающая таковую для стекла в 3 раза, является явным преимуществом с точки зрения последующего захоронения. Достоинством керамики является ее термодинамическая стабильность и более высокая гидротермальная и радиационная стойкость. Перспективна стеклокерамическая форма отходов, позволяющая понизить температуру отверждения, повысить гибкость формы к изменениям в составе отходов, сохранив при этом высокую стойкость.

Для разных радионуклидов оптимальными являются различные формы отверждения. Так, в отношении цезия лучшими характеристиками обладает стекло с высоким содержанием кремнезема, а в отношении урана — керамика. Цементы лучше удерживают кремний, а стеклокерамика — кальций.

Недостатком методов витрификации и керамизации РАО является низкая их эффективность при отверждении летучих компонентов (ртуть, мышьяк, сурьма и т.п.), которые при температурах плавления стекла (и тем более керамики) выделяются из расплавов и распределяются по всему объему печи. Для фиксации летучих РАО используют химически и адсорбционно-активные фильтры, например на основе вы-

щелоченных базальтовых волокон (ткани, вата, войлок). Материал таких фильтров состоит из тонких (диаметр порядка 0,1 мкм) волокон, что обеспечивает низкое динамическое сопротивление фильтра и гарантирует участие всего объема адсорбента в поглощении радионуклида. Выщелоченные базальтовые волокна имеют бипористую структуру: транспортные поры довольно больших размеров и микропоры — адсорбционные центры. Часто в порах размещают молекулы органических веществ, содержащие специальные группы, вступающие в химические реакции с извлекаемым из раствора ионом. При пропускании через такой фильтр жидких РАО, происходит селективное поглощение требуемого радионуклида. При отжиге фильтра при сравнительно низких температурах ($\approx 350^{\circ}\text{C}$) происходит обрушение пористой структуры волокна и радионуклид оказывается прочно замурованным в матрице кремниевого стекла. Для получения блока отходов, волокна спекают при высоких температурах. Однако теперь иммобилизованные летучие радионуклиды не улетучиваются и полностью переходят в отвержденную форму отходов.

Концентраты, полученные в результате очистки НАО и САО (шламы после фильтрации, отработавшие ионообменные смолы, кубовые остатки и т.п.), отверждают с помощью методов битумирования, цементирования и полимеризации. Преимущество битумов: непроницаемость, пластичность, химическая инертность, невысокая стоимость, незначительное воздействие со стороны микроорганизмов. Недостатки битумирования — горючесть битума (температура воспламенения 400°C) ограничивает возможность включения нитрит-нитратных отходов. Сравнительно низкая теплопроводность битумных продуктов заставляет уменьшать объемную активность до 10 Ки/л, хотя чаще концентрирование отходов лимитируется содержанием, а не активностью.

Простым процессом отверждения отходов является смешение твердых РАО с цементом (обычно — портланд-цементом). Смесь твердеет в емкостях, и полученные монолитные блоки направляют на захоронение. Предложены различные варианты изменения составов неорганической матрицы и цементов добавкой различных глин, полимерных материалов и др. Технологический цикл включает выделение радионуклидов из жидких отходов с локализацией токсичных концентратов в минимальном объеме. Удаление балластных (нерадиоактивных) солей уменьшает затраты материалов при цементировании.

При хранении РАО радионуклиды должны находиться в форме, удобной для переработки их будущими поколениями. Поэтому они представляют собой ненарушенные сборки (например, отработанные ТВЭЛы ядерных реакторов, либо находящиеся в легко перерабатываемой отвержденной форме. Основные проблемы здесь — предотвращение перегрева хранимых объектов из-за собственного излучения, а также разрушение из-за термодинамической нестабильности или коррозии со стороны внешних факторов.

Захоронение состоит в том, что РАО помещаются в установку для захоронения без намерения их изъятия и без обеспечения долгосрочного наблюдения за хранилищем и технического обслуживания. Безопасность в основном достигается посредством концентрации и удержания, что предусматривает изоляцию концентрированных РАО в могильнике.

Согласно сложившейся практике НАО и САО с $T_{1/2}$ менее 30 л отправляют на приповерхностное захоронение, САО и ВАО с $T_{1/2}$ более 30 л — в глубокое геологическое захоронение, тепловыделяющие ВАО с $T_{1/2}$ менее 30 л либо хранят с вентиляцией или захоранивают.

Окончательное захоронение РАО обеспечивает многобарьерная система изоляции радиоактивных отходов (рис. 4.16), базирующаяся на двух принципах:

- связывание радиоэлементов в соответствующих матрицах и окружение их постоянными барьерами для удержания (контейнеры и транспортная тара);
- контроль возможной утечки остаточной радиоактивности в окружающую среду, который достигается путем тщательного выбора геологической вмещающей среды и благодаря надлежащим образом спроектированным установкам для захоронения.

Основой комплексного подхода к локализации отходов является концепция создания многобарьерной системы их изоляции.

Включенные в матрицу отходы упаковывают в металлические контейнеры и помещают в скважины, пробуренные в геологической породе. Здесь матрица и геологическая формация являются основными компонентами системы. Дополнительными барьерами против загрязнения среды радионуклидами служат контейнер из нержавеющей стали и его защитное покрытие из коррозионно-стойких материалов, а также материал засыпки, располагаемый между контейнером с отходами и основной породой хранилища. Материал засыпки (глина

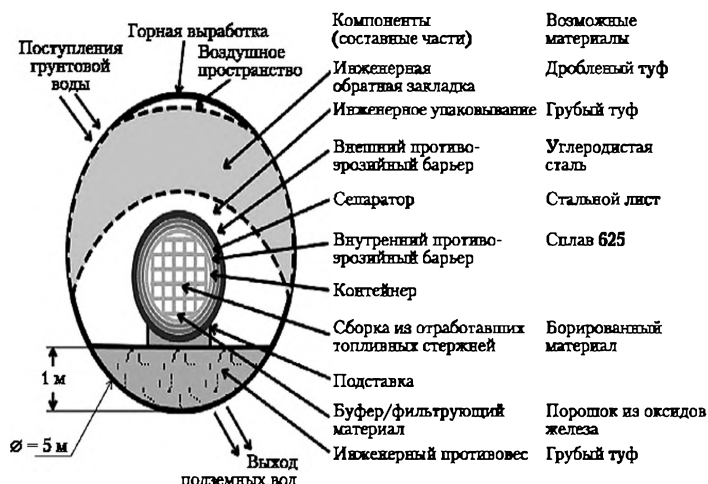


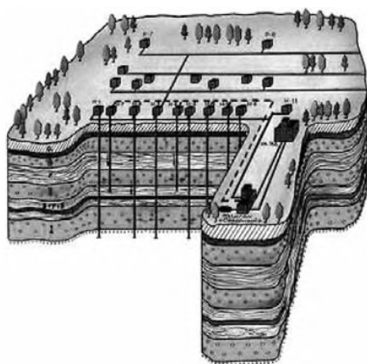
Рис. 4.16. Схема захоронения ОЯТ и высокорadioактивных РАО

и ее смеси с другими материалами) служит сорбирующей средой и способствует передаче тепла и нагрузки.

Совместимости компонентов способствует подбор состава смеси засыпного и буферного материалов, необходимого для поддержания химических условий, обуславливающих скорость водного транспорта в системе. Сохранность многобарьерной системы изоляции рассчитана на 1000 лет.

В многобарьерной системе изоляции РАО при захоронении в глубокозалегающие слабопроницаемые горные породы важны инженерные барьеры, к которым относят упаковки РАО, материалы гидроизолирующей засыпки, забивки и элементов конструкций хранилища. Удерживающая способность отдельных элементов барьерных материалов относительно радионуклидов после нарушения герметичности упаковок в процессе деградации хранилища и возникновения контакта отвержденных отходов с подземными водами определяется их сорбционной способностью. Компоненты инженерных барьеров (продуктов коррозии стали, цемента, кварцевого песка, глины) обладают различной сорбционной способностью относительно радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am , ^{238}Pu и ^{237}Np . Следует добиваться, чтобы компоненты деградированных инженерных барьеров обладали достаточно значимой величиной удержания радионуклидов.

Способ захоронения РАО в грунт (рис. 4.17) наиболее экономичен, но он может быть применен только для обезвре-



**Рис. 4.17. Разрез полигона по захоронению жидких РАО
в пласты-коллекторы**

живания слабоактивных вод. Для решения вопроса о допустимости захоронения в грунт необходимо точно знать химический и радиохимический состав сбросных растворов, эффективность захвата радиоактивных изотопов слоем грунта, лежащим выше уровня грунтовых вод, прочность захвата, уровень грунтовых вод. Метод основан на адсорбции радиоактивных изотопов грунтом, обычно представляющим собой чередующиеся слои песка, глины разных типов и суглинков.

Наиболее эффективным и безопасным решением проблемы РАО является их захоронение в могильниках на глубине не менее 300—500 м в геологических формациях с соблюдением принципа многобарьерной защиты и обязательным переводом жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в отвержденное состояние. Пригодными являются такие формации, как соляные залежи, безводный гипс, осадочные породы — сланцы и глины, кристаллические горные породы типа гранитов, вулканические породы.

Предпочтение отдают участкам, сложенным водоупорными глинистыми породами, поскольку глина обладает высокой способностью сорбировать радионуклиды и рассеивать тепло, генерируемое при радиоактивном распаде внутри формы отходов. При поиске места захоронения ВАО проводят комплексное определение характеристик региона захоронения в отношении геологии, гидрогеологии, водосодержания и изоляции от подземных циркулирующих вод, определения пластичности, теплопроводности, сорбционной способности и емкости к радионуклидам вмещающей породы, пределов сохранения или изменения физико-химических ее свойств

под действием тепловых нагрузок. К важным критериям относятся также сейсмичность района, возможные трассы утечек активности к поверхности, климатические изменения, характер взаимодействия окружающей породы с материалом контейнера и отходами, возможность разработок минеральных месторождений в отдаленном будущем.

При создании хранилищ отвержденных РАО в геологических формациях необходимо обеспечить максимальную локализацию радионуклидов в пределах хранилища. С этой целью предусматривается многобарьерная защита биосферы от попадания радионуклидов. При этом требуется получение радионуклидов в твердой форме, распределение их в прочной матрице, стеклообразной или керамической, заключение ее в контейнер из нержавеющей стали, размещение в скважине, облицованной защитным материалом, окружение скважины специальными глинами типа бентонитов и, наконец, замуровывание хранилища в устойчивые геологические формации. В хранилищах отвержденных отходов важным элементом защиты является инженерный барьер, который создается между отходами и стенками хранилища. Наиболее перспективным барьерным материалом считаются модифицированные бентонитные глины, сочетающие в себе гидроизолирующие и сорбционные свойства относительно долгоживущих продуктов деления: ^{90}Sr и ^{137}Cs .

4.13. Трансмутация радионуклидов

Сложные вопросы, связанные с обеспечением достаточной степени изоляции отходов, при которой не происходило бы серьезного загрязнения окружающей среды, сделали выбор участков под хранилища научной и политической проблемой. Возникшие здесь трудности побудили обратиться к технологии трансмутации долгоживущих радионуклидов в короткоживущие как к возможному решению проблемы обращения с РАО. Трансмутация осуществляется путем инициализации различных видов ядерных реакций на ядрах долгоживущих радионуклидов. Предполагается, что программа по трансмутации переведет проблему долгосрочной изоляции отходов в разряд значительно более простых задач — хранения отходов в течение нескольких десятилетий или сотен лет.

Трансмутация — процесс преобразования одного радионуклида в другой (или другие). Трансмутация направлена на сокращение периода полураспада долгоживущих изотопов

(и даже превращение их в стабильные нуклиды) с целью уменьшения долгосрочного риска радиоактивного заражения и сокращения времени хранения РАО.

Обычно трансмутацию осуществляют на радиохимическом заводе, где сначала отделяют долгоживущие радионуклиды от прочих, а затем преобразуют их в короткоживущие путем обработки в ядерном реакторе. Внешними источниками нейтронов могут быть ускорители или установки (с бланкетами) для управляемого термоядерного синтеза.

Трансмутация под действием нейтронов включает в себя ядерные реакции, осуществляющие превращения долгоживущего радионуклида в короткоживущий или стабильный изотоп.

Известны два способа уменьшения опасности радионуклидов:

- трансмутация опасных радионуклидов непосредственно в ТВЭЛах реактора без их вскрытия (реакторная трансмутация);
- химическая переработка ТВЭЛов, разделение радионуклидов на отдельные группы и трансмутация этих групп в отдельных установках.

Под реакторной трансмутацией понимают «пережигание» наиболее опасных радионуклидов в поле интенсивного нейтронного облучения. При этом уничтожаемые элементы не обязательно вводить в топливо, достаточно через реактор пропустить трубу, по которой направить компоненты перерабатываемого ТВЭЛа или пульпу РАО. Способ подходит лишь для радионуклидов с высоким сечением захвата нейтронов. Однако существуют изотопы, которые принципиально нельзя переработать данным методом (например, делящиеся радионуклиды).

Трансмутация многих элементов проводится с использованием радиохимических методов для выделения требуемого нуклида и его очистки.

Задача уменьшения ВАО и общего времени жизни РАО требует удаления из РАО (радиохимическая переработка отходов) и последующего уничтожения (метод трансмутации) актинидов (Np, Am и Cm), а также продуктов деления ^{129}I , ^{99}Tc , ^{135}Cs и ^{90}Sr . Выделяемые элементы перед трансмутацией должны быть хорошо очищены. Если мишени для трансмутации не будут обладать высокой чистотой, то результаты трансмутации будут неопределенными. В частности, наличие ^{238}U в мишени для трансмутации медленными нейтронами

будет генерировать новые радиотоксичные трансурановые изотопы по реакциям захвата нейтрона. Чтобы отсортировать радионуклиды, подлежащие трансмутации, и отделить их от других, требуется осуществить репроцессинг, т.е. переработку ОЯТ с выделением опасных нуклидов в виде чистых соединений с последующим преобразованием долгоживущих радионуклидов в короткоживущие при облучении их в реакторе.

Из долгоживущих радионуклидов изготавливаются мишени, которые затем направляются в трансмутационную установку, состоящую из реактора или системы: ускоритель — мишень с РАО — подкритичный реактор. Ядерные реакции на нейтронах превращают долгоживущие продукты деления в короткоживущие (рис. 4.18); кроме того, они расщепляют актиниды, образуя новые продукты деления. Большинство продуктов деления — короткоживущие. Однако некоторые актиниды, поглощая нейтроны, образуют актиниды с более высокими массами. Кроме того, не все актиниды успевают трансмутировать за время облучения. Поэтому для превращения большей части долгоживущих радионуклидов, требуется несколько прогонов через этапы репроцессинга, изготовления мишени и реакторную установку.

Очевидно, что даже сложные схемы трансмутации не могут преобразовать все долгоживущие радионуклиды в короткоживущие. Трансмутация урана, который составляет примерно 94 мас.% состава ОЯТ легководного реактора и период полураспада которого велик, только ухудшит положение, так как ^{238}U перейдет в ^{239}Pu .

Реальными считаются два пути трансмутации: сжигание нежелательных нуклидов в быстрых реакторах при условии повышения жесткости нейтронного спектра по сравнению

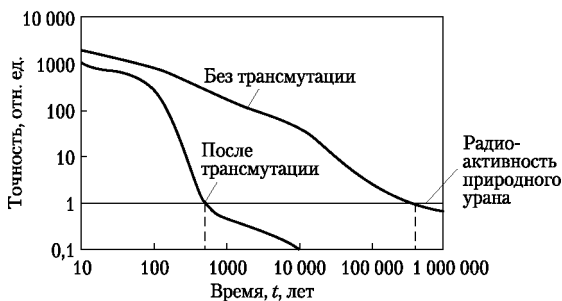


Рис. 4.18. Изменение относительной токсичности РАО в хранилище во времени без трансмутации и после трансмутации

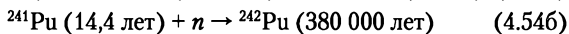
с энергетическими или создание устройств с высокой плотностью потока тепловых нейтронов. Первый вариант более прост и экономически выгоден, так как основан на использовании уже существующих быстрых реакторов. Привлекательность же высокопоточных тепловых выжигателей состоит в возможности попутной трансмутации ряда долгоживущих продуктов деления (^{99}Tc и ^{129}I).

Сжигание и трансмутация плутония, минорных актинидов и долгоживущих продуктов деления также возможны в жидко-солевом реакторе с использованием расплавленных фторидных систем, например LiF-BeF_2 , LiF-NaF-KF и т.п.

Превращение изотопов плутония и долгоживущих актинидов в короткоживущие радионуклиды или даже в стабильные изотопы посредством облучения в реакторе или на ускорителе возможно позволит решить проблему их обезвреживания. Для этого необходимо разработать способ извлечения из ВАО фракции актинидов и иметь в наличии высокопоточный реактор или ускоритель. Иногда можно вообще отказаться от каких-либо процессов выделения, в том числе — процесса химического отделения плутония. Известны быстрые реакторы, которые выжигают топливо, включая ^{238}U , на 50—60% без его переработки. Существует процедура, когда отделяется легкая часть топлива, а тяжелая — без разбивки на компоненты — вновь возвращается в активную зону реактора. В непрерывном режиме на вход подается ^{238}U , а на выходе возникает выгоревшее более чем на половину топливо. В замкнутом цикле нет выброса в окружающую среду минорных актинидов и нет выделения плутония в чистом виде.

Хотя метод трансмутации принципиально осуществим, современный уровень техники недостаточен для его успешной реализации. В существующих ядерных реакторах полностью осуществить трансмутацию трудно, так как наряду с процессами деления протекают и процессы захвата нейтронов с образованием тяжелых элементов с большими периодами полураспада. Подобный способ обезвреживания α -излучателей из отходов мог бы стать целесообразным при облучении в реакторе с плотностью потока нейтронов $1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17}$ н/(см²/с). Однако таких реакторов пока нет.

Облучение плутония нейтронами может привести к образованию его долгоживущего изотопа по реакции:



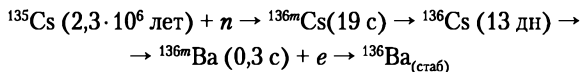
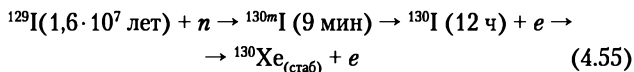
В результате этих реакций возникает изотоп плутония более долгоживущий, чем исходный. Поэтому ядерные реакции трансмутации требуют тщательного контроля, с тем чтобы полное превращение долгоживущих радионуклидов в короткоживущие шло без образования новых долгоживущих радионуклидов.

Заметим также, что захват нейтрона ^{239}Pu и ^{240}Pu не решил бы проблемы устранения долгоживущих радионуклидов, даже если бы весь плутоний был преобразован в короткоживущий ^{241}Pu . Это объясняется тем, что с ^{241}Pu связана целая цепочка полураспадов. Он распадается на ^{241}Am ($T_{1/2} = 430$ лет). ^{241}Am в свою очередь распадается на ^{237}Np с $T_{1/2} > 2 \cdot 10^6$ лет. Следовательно, чтобы добиться значительного снижения долгоживущих актинидов, таких как плутоний, обычно требуется реакция деления ядра.

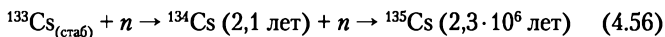
В результате трансмутации посредством реакций деления образуются преимущественно короткоживущие продукты деления, которые распадаются на устойчивые элементы, но некоторые из этих короткоживущих ПД могут также распасться на долгоживущие. Например, при делении ^{239}Pu образуются короткоживущие ^{135}Te ($T_{1/2} = 19$ с) и ^{102}Mo ($T_{1/2} = 11$ мин). Оба они претерпевают серию β -распадов. Цепочка распадов ^{102}Mo состоит из короткоживущих радионуклидов до тех пор, пока не образуется стабильный ^{102}Ru . Теллур распадается до долгоживущего ^{135}Cs ($T_{1/2} = 2,3 \cdot 10^6$ лет).

В схемах переработки РАО трансмутация используется для превращения особо опасных радионуклидов в короткоживущие. Нейтронно-физические методы позволяют обезвреживать долгоживущие радиоактивные ПД, такие как ^{99}Tc , ^{129}I , ^{135}Cs , ^{126}Sn , ^{126}Sn , ^{79}Se , ^{93}Zr , ^{107}Pd , ^{90}Sr и др.

При уничтожении ^{129}I и ^{135}Cs протекают следующие реакции взаимодействия с нейтронами:



Однако захват нейтрона может также привести к созданию долгоживущего радионуклида, что противоречит цели трансмутации, как было бы в случае с ^{133}Cs .



Экологически наиболее опасным считается ^{99}Tc (β -излучатель, $T_{1/2} = 2,12 \cdot 10^5$ лет), который в больших количествах присутствует в РАО. Технеций может быть обезврежен путем трансмутации в стабильные нуклиды при нейтронном облучении по реакции $^{99}\text{Tc}(n, \gamma)^{100}\text{Tc}$. Облучение нейтронами ^{99}Tc (в виде металлической мишени) переводит его в короткоживущий изотоп ^{100}Tc ($T_{1/2} = 16$ с), который быстро распадается на стабильный ^{100}Ru . ^{99}Tc имеет высокие сечения захвата тепловых нейтронов, поэтому тепловые реакторы, обычно имеющие достаточную жесткость спектра нейтронов, считаются перспективными для «сжигания» этого радионуклида.

В указанной области энергий нейтронов схема процесса такова:



Вклад остальных ядерных реакций незначителен. Продукты трансмутации технеция: ^{100}Ru , ^{101}Ru , ^{102}Ru являются стабильными, а ^{103}Ru ($T_{1/2} = 39,3$ дн) распадается до стабильного ^{103}Rh . Следовательно, после выделения невыгоревшего Тс из облученной технециевой мишени полученный продукт будет представлять собой стабильный рутений с примесями родия и палладия. Подходящими формами Тс для трансмутации являются металлический технеций или его карбид ТсС.

Трансмутация долгоживущих нуклидов в современных реакторах требует создания в них условий для формирования подходящего нейтронного спектра и (или) увеличения плотности потока нейтронов. В легководных реакторах эта задача практически неразрешима, а в быстрых реакторах периоды полусжигания ^{99}Tc составляют 25–28 лет при загрузке 3,5–4,0 т и скорости трансмутации 140 кг/год. Такие времена полусжигания близки к половине срока эксплуатации реактора. К тому же кроме технеция необходимо сжигать и другие радионуклиды: Np, Am и Cm. Использование существующих реакторов для решения данной проблемы трансмутации нецелесообразно.

Для сжигания ^{99}Tc необходимо создание специализированных высокопоточных устройств, обеспечивающих высокую скорость его превращения в стабильные ядра. Возможно, что после постройки мощных источников нейтронов трансмутация станет не только методом ликвидации технеция, но и способом получения из него рутения (^{100}Ru менее активизируется нейтронами по сравнению с природным рутением).

На практике, однако, этот подход пока не реализован, так как сечение реакции взаимодействия нейтронов с ^{99}Tc очень низко. Мишень не должна содержать элементов, способных к делению (таких как Am и Cm), так как это приведет к образованию многочисленных радиоактивных фрагментов и, следовательно, к сильному увеличению радиоактивности получаемого продукта. Кроме того, при облучении ^{99}Tc образуется ^{106}Ru , что также увеличивает радиоактивность получаемого рутения и требует длительного хранения получаемого вещества.

Большинство схем трансмутации предполагает использование комбинации реакторов и связанных с этим технологий репроцессинга. Например, в одной схеме топливом легководных реакторов должно быть МОКС-топливо. Отработанное МОКС-топливо затем подвергнется репроцессингу, и из него будут извлечены трансурановые актиниды, которые послужат топливом для реактора на быстрых нейтронах. В свою очередь, топливо реактора-размножителя будет подвергнуто репроцессингу, и оставшаяся часть актинидов будет служить топливом подкритического реактора на базе ускорителя.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Назовите основные стадии ядерного топливного цикла.
2. Какие типы атомных реакторов функционируют в настоящее время?
3. Перечислите преимущества и недостатки реакторов на тепловых и быстрых нейтронах.
4. Какие вещества чаще всего используются как замедлители нейтронов и почему?
5. Что такое тепловыделяющий элемент и тепловыделяющая сборка?
6. В чем заключается отличие промышленного реактора от энергетического?
7. В чем сходство и различие между реактором-конвертером и реактором-размножителем?
8. Что такое топливный (делящийся) и воспроизводящий нуклид?
9. Какие вещества используются в быстром реакторе как теплоносители?
10. Из каких производств состоит ядерный топливный цикл?
11. В чем состоят преимущества и недостатки открытого и замкнутого топливного цикла?
12. Перечислите особенности уранового, плутониевого и ториевого топливных циклов.

13. Назовите основные этапы уран-плутониевого топливного цикла.
14. Перечислите способы добычи, переработки и обогащения урановой руды.
15. Назовите особенности шахтного, кучного и скважинного выщелачивания.
16. Как осуществляется аффинаж, рафинирование и металлургия урана?
17. Что такое изотопные эффекты и от каких факторов они зависят?
18. Назовите современные промышленные способы разделения изотопов урана.
19. Какие виды топлива используются в атомной энергетике?
20. В чем заключается преимущество керамического топлива и кермета по сравнению с металлическим и оксидным урановым топливом?
21. Что такое смешанное оксидное топливо (МОКС-топливо)? Как оно изготавливается и каковы его свойства?
22. Как осуществляется реакторная стадия ядерного топливного цикла?
23. Перечислите основные характеристики отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) энергетического реактора.
24. Перечислите основные этапы переработки ОЯТ.
25. Перечислите основные элементы технологической схемы радиохимического завода.
26. Как осуществляется вскрытие отработанных ТВЭЛов?
27. Какие методы экстракции используются в радиохимической промышленности?
28. Почему трибутилфосфат (ТБФ) широко используется при экстракционной переработке ОЯТ?
29. Перечислите преимущества и недостатки пурекс-процесса.
30. Как осуществляется извлечение урана, плутония и непутия в пурекс-процессе?
31. Какие экстракционные процессы приходят на смену пурекс-процессу?
32. Какие вещества относят к радиоактивным отходам?
33. Перечислите основные методы переработки РАО.
34. Как и с какой целью осуществляется фракционирование РАО?
35. Какими методами в настоящее время осуществляется отверждение РАО?
36. Перечислите преимущества и недостатки методов витрификации и стеклования РАО.
37. Что такое многобарьерная концепция захоронения РАО?
38. Как осуществляется захоронение жидких РАО?
39. Каким образом планируется использование методов трансмутации радионуклидов для переработки РАО?

Глава 5

ПРИКЛАДНАЯ РАДИОХИМИЯ

В результате изучения данной главы и выполнения необходимого объема самостоятельных работ студент будет:

знать

- способы промышленного производства широко применяемых в науке и технике радиоактивных изотопов;
- принципы изотопной датировки, активационного анализа, методы меченых атомов;

уметь

- выбирать оптимальные методы синтеза радиоактивных изотопов;
- определять возраст геологических и археологических объектов изотопными методами, методами активационного анализа;
- осуществлять качественный и количественный анализ элементов в природных и техногенных объектах;
- проводить направленный синтез меченых соединений;

владеть

- навыками использования методов радиоактивных индикаторов в технике, химии и медико-биологических исследованиях.
-

Прикладная радиохимия разрабатывает способы применения радионуклидов в науке, технике, сельском хозяйстве и медицине. Она включает: определение возраста космогенных, геологических или археологических объектов, синтез меченых соединений и их применение в различных вариантах метода радиоактивных индикаторов, используемого для проведения качественного и количественного анализа примесей в различных материалах, для диагностики функциональных и конструкционных материалов и т.п.

5.1. Производство радиоактивных изотопов

Производство изотопов (как стабильных, так и радиоактивных) — важное направление ядерной индустрии. Потребителями изотопов являются предприятия военно-промышленного комплекса, энергетики и металлургии; значительная

часть их идет на фундаментальные научные исследования и в медицину.

Синтез техногенных изотопов часто осуществляется путем облучения мишени потоком нейтронов (как быстрых, так и тепловых). Широко распространены ампульные источники нейтронов, которые представляют собой однородную спрессованную смесь α -активного вещества, обычно с порошком бериллия, бора, лития, углерода и т.д. α -Излучателями служат ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{241}Am , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{248}Cm и ^{252}Cf . В источнике происходит ядерная реакция:



Преимущество радиевого источника — большой срок службы ($T_{\text{Ra}} = 1600$ лет), недостаток — интенсивное сопутствующее γ -излучение, требующее мощной защиты. Преимущество полониевых источников состоит в том, что они имеют менее интенсивное γ -излучение (1 γ -квант/нейтрон), чем радиевые источники (10^4 γ -квант/нейтрон). Основным недостатком — небольшой срок службы (^{210}Po $T_{1/2} = 138,4$ дн). Однако этот недостаток можно рассматривать как преимущество. В связи с относительно небольшим периодом полураспада при использовании ^{210}Po в изделиях практически не возникает проблемы долговременного хранения радиоактивных отходов. Еще один тип радионуклидного источника нейтронов строится на калифорний-бериллиевой смеси. У ^{252}Cf ($T_{1/2} = 2,6$ л) самопроизвольно делится 3% всех атомов, и при каждом делении выделяется четыре нейтрона, так что 1 г ^{252}Cf в 1 с выделяет $2,4 \cdot 10^{12}$ нейтронов, что соответствует нейтронному потоку среднего ядерного реактора. Если бы такое нейтронное излучение попытались получить из радиево-бериллиевого источника, то для этого потребовалось бы 200 кг ^{226}Ra . Даже такое малое количество, как 1 мкг ^{252}Cf , дает более $2 \cdot 10^6$ н/с. Поэтому ^{252}Cf используют в медицине в качестве точечного источника нейтронов с большой плотностью потока для локальной обработки злокачественных опухолей.

В фотонейтронных источниках нейтроны получают по реакции (γ, n). Радиоактивные изотопы как источники γ -излучения не испускают обычно γ -квантов с энергией, большей 3 МэВ, поэтому в радиоактивных фотонейтронных источниках используются в виде мишеней только бериллий и дейтерий. Здесь используются радиоактивные изотопы ^{24}Na , ^{56}Mn , ^{72}Ga , ^{88}Y , ^{116}La , ^{140}La и ^{228}Th в равновесии с основными дочерними продуктами распада. Выход нейтронов по реакции (γ, n)

меньше, чем источников по реакции (α, n). Диапазон энергий нейтронов: 0,2—0,8 МэВ.

Существуют генераторы нейтронов, использующие ускорение заряженных частиц по реакциям (p, n) и (d, n). Широкое распространение получили реакции ускоренных до 1 МэВ дейтронов с мишенью из тяжелой воды для получения нейтронов с энергией 4 МэВ или ускоренных до 15 КэВ дейтронов с мишенью из трития для получения нейтронов с энергией 14,9 МэВ. Генераторы выдают нейтроны со средней энергией 14 МэВ (по $^2\text{H}-\text{H}$ реакции) и 2,5 МэВ (по $^2\text{H}-^2\text{H}$ реакции). Портативные нейтронные генераторы не обладают радиационной опасностью в выключенном состоянии.

Более мощными источниками нейтронов являются ядерные реакторы, установки для термоядерного синтеза и ускорители.

Ядерные реакторы, основанные на использовании энергии деления тяжелых ядер, являются мощными источниками γ -излучения и нейтронов. Источником нейтронов деления могут служить урановые мишени-конверторы, облучаемые потоком тепловых нейтронов. Широкое применение для синтеза радиоактивных изотопов нашли импульсные реакторы, как самогасящиеся реакторы взрывного действия, так и периодические дисковые реакторы. Периодический импульсный реактор работает в режиме периодически повторяющихся импульсов мощности, которые иницируются и гасятся за счет периодического движения части активной зоны, части отражателя либо замедлителя.

Как уже упоминалось, оружейные изотопы нарабатывались в промышленных ядерных реакторах, специально сконструированных для этих целей. Затем они были реконструированы с целью производства на них коммерческих изотопов, в первую очередь — медицинского назначения. Не только военные реакторы можно приспособить для производства коммерческих изотопов. Их можно производить и на некоторых типах энергетических реакторов. В частности, для этой цели подходят каналные уран-графитовые реакторы типа РБМК.

Основной ядерной реакцией, используемой при получении радионуклидов в реакторе является (n, γ)-реакция, по которой обычно получают изотопы с избытком нейтронов (β -излучатели, а при больших массах — α -излучатели). К реакторным изотопам относятся ^{60}Co , ^{238}Pu , ^3H , ^{14}C , ^{35}S , ^{45}Ca , ^{46}Sc , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{75}Se , ^{86}Rb , ^{99}Mo , ^{113}Sn , $^{114\text{m}}\text{In}$,

^{124}Sb , $^{125\text{m}}\text{Te}$, ^{125}I , ^{145}Sm , ^{147}Nd , ^{153}Gd , ^{182}Ta , ^{185}W , ^{192}Y , ^{203}Hg и др. При их получении основная проблема — низкая удельная активность продуктов.

При облучении элементов в реакторе тепловыми нейтронами обычно образуются нейтрон-обогащенные изотопы, на циклотроне — протон-обогащенные, а в ядерных реакциях с высокоэнергетичными протонами (выше 100 МэВ) — как нейтрон-, так и протон-обогащенные.

Облученные в нейтронном потоке реактора мишени направляются на специализированные предприятия для радиохимической переработки. Целевые радионуклиды выделяются в элементарном состоянии или в виде растворов неорганических соединений, которые в дальнейшем используются для приготовления радиофармпрепаратов (РФП), меченых органических соединений или источников ионизирующих излучений.

Далеко не все изотопы можно получать в атомных реакторах по ядерным реакциям с участием нейтронов. Многие радионуклиды синтезируют на ускорителях элементарных частиц.

Ускорители позволяют получить пучки заряженных частиц (электронов, протонов, ионов), ускоренных до больших энергий с помощью электрического поля. Частицы движутся в вакуумной камере; управление их движением производится магнитным полем. По характеру траекторий частиц различают циклические и линейные ускорители, а по характеру ускоряющего электрического поля — резонансные и нерезонансные ускорители. К циклическим относятся ускорители электронов: бетатрон, микротрон, синхротрон и ускорители тяжелых частиц (протонов и др.): циклотрон, фазотрон и протонный синхротрон. Все циклические ускорители, за исключением бетатрона, — резонансные. Ускорители элементарных частиц также часто являются источниками мощного тормозного рентгеновского и γ -излучения.

Ускорители электронов дают пучок электронов строго фиксированной энергии, причем и поток и энергия электронов могут варьироваться в широких интервалах. В настоящее время в промышленности используется 1100 ускорителей с энергией электронов (0,4—5) МэВ и мощностью (10—200 кВт).

Пучки ускоренных электронов редко используются для синтеза изотопов, обычно они направляются на мишень из тяжелого и тугоплавкого металла. При торможении электронов в поле тяжелых ядер возникают потоки электромагнит-

ного излучения рентгеновского или гамма-диапазонов. Тормозное излучение используется для синтеза изотопов через фотоядерные реакции (с использованием гигантского резонанса). Источниками мощного рентгеновского излучения являются накопительные кольца синхротрона на энергию 0,6–1 ГэВ.

Линейный ускоритель — ускоритель заряженных частиц, в котором траектории частиц близки к прямым линиям. Максимальная энергия электронов, достигаемая на линейном ускорителе, 20 ГэВ, протонов — до 800 МэВ.

Синхротрон — ускоритель электронов с орбитой постоянного радиуса, растущим во времени магнитным полем, определяющим этот радиус, и постоянной частотой ускоряющего электрического поля. В синхротроне достигнуты энергии 20 ГэВ.

Циклотрон — резонансный циклический ускоритель нерелятивистских тяжелых заряженных частиц (протонов, ионов), в котором частицы движутся в постоянном и однородном магнитном поле, а для их ускорения используется высокочастотное электрическое поле неизменной частоты.

Синтез изотопов по ядерным реакциям с легкими ядрами (H^+ , D^+ , T^+ , 3He , 4He и др.) обычно осуществляют на циклотроне (рис. 5.1). Предельная энергия для протонов в циклотронах составляет порядка 20 МэВ при поле около 2 Тесла и частоте ускоряющего поля 30 МГц. В ядерных реакциях под действием заряженных частиц обычно синтезируются радионуклиды с избытком протонов в ядре, которые предпо-

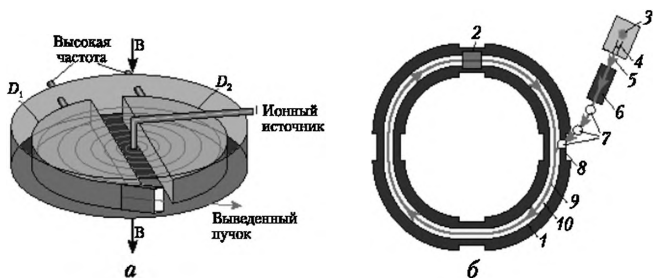


Рис. 5.1. Схема циклотрона:

а — общий вид ускорительной камеры циклотрона с двумя ускоряющими секторами (дуантами) (D_1 , D_2); б — схема синхротрона: 1 — вакуумная камера; 2 — ускоряющий электрод; 3 — источник ионов; 4, 5 — предускорители; 6 — линейный ускоритель; 7 — ахроматический магнитный дефлектор; 8 — электростатический дефлектор; 9 — инжектированный пучок ионов; 10 — круговая траектория, на которой ионы удерживаются магнитным полем

читают распадаться по механизму *K*-захвата или с испусканием позитронов. Примерами радионуклидов, получаемых под действием пучка ускоренных протонов, являются: ^{123}I , ^{18}F , ^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{81}Rb , ^{67}Ga , ^{111}In и ^{201}Tl .

При синтезе радионуклидов на ускорителе следует учитывать, что из-за протекания параллельных ядерных реакций в мишени возможно возникновение многочисленных побочных изотопов, от которых потом трудно избавиться. В борьбе за изотопную чистоту целевого продукта тщательно контролируют исходный изотопный состав мишени, подбирают нужный тип «снаряда», его энергию, изготавливают мишень оптимальной толщины. Для выделения радионуклидов из облученных циклотронных мишеней используют методы селективного растворения и выщелачивания, отгонки, экстракции из расплава или раствора и ионнообменной хроматографии.

Синтез трансплутониевых элементов (тяжелых актинидов, трансактинидных элементов) проводят на ускорителях тяжелых ионов.

Основные направления, по которым шло развитие ускорительной техники тяжелых ионов, связаны с созданием тандем-генераторов, линейных ускорителей, синхротронов и циклотронов. Каждый из этих типов ускорителей имеет свою область применения.

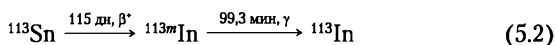
Новые (сверхтяжелые) элементы нарабатывают на циклотронах тяжелых ионов. Циклотрон У-400 (ОИЯИ, г. Дубна) позволяет получать пучки тяжелых ионов с энергией 0,5–25 МэВ на нуклон. Пучки ^{48}Ca с интенсивностью $5 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ при расходе рабочего вещества всего 0,4 мг/ч обеспечили синтез сверхтяжелых элементов с *Z* от 112 до 118.

Существенно большие возможности для исследований с радиоактивными пучками открыл комплекс *DRIBs*, в котором используется комбинация циклотронов У-400М и У-400, а также ионопровод для транспорта пучка от первого ускорителя ко второму. Циклотрон У-400М служит для получения радиоактивных изотопов, которые после ускорения до низкой энергии передаются в У-400 для их ускорения до необходимой энергии. Эта комбинация циклотронов позволила получать пучки ^6He и ^8He с энергиями от 6 до 16 МэВ на нуклон при интенсивности, соответственно равной $1 \cdot 10^{10}$ и $1 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$. К наиболее значимым результатам, полученным на этих ускорителях, относится синтез сверхтяжелых элементов вплоть до элемента 118.

Лабораторный генератор радиоактивных изотопов — общее название установки, в которой из долгоживущего радиоактивного изотопа образуется другой, с меньшим периодом полураспада. Так как существует различие между химическими свойствами дочернего и родительского нуклидов (табл. 5.1), то возможно их разделение в генераторной установке и получение продукта с оптимальными характеристиками.

Получение короткоживущих радионуклидов на изотопных генераторах является задачей несложной и безопасной для персонала, генераторы легко транспортабельны, что дает возможность наработки изотопа непосредственно в медицинских клиниках вдали от ядерного реактора и циклотронных установок.

Примером такого генератора является генератор ^{113m}In , работа которого основана на радиоактивной цепочке:



Генератор индия-113 m (рис. 5.2) предназначен для получения растворов хлоридных комплексов ^{113m}In , которые при-

Таблица 5.1

**Примеры пар радионуклидов,
используемых в изотопных генераторах**

Радиоактивная пара	Период полураспада радионуклида	
	материнского	дочернего
$^{44}\text{Ti} \rightarrow ^{44}\text{Sc}$	60,0 лет	3,97 ч
$^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$	270,95 дн	67,71 мин
$^{82}\text{Sr} \rightarrow ^{82}\text{Rb}$	25,36 дн	1,273 мин
$^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$	28,9 лет	64,053 ч
$^{95}\text{Zr} \rightarrow ^{95}\text{Nb}$	64,032 дн	34,991 дн
$^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99m}\text{Tc}$	2,7489 дн	6,0058 ч
$^{103}\text{Pd} \rightarrow ^{103m}\text{Rh}$	16,991 дн	56,114 мин
$^{113}\text{Sn} \rightarrow ^{113m}\text{In}$	115,09 дн	1,6579 ч
$^{137}\text{Cs} \rightarrow ^{137m}\text{Ba}$	30,1671 лет	2,552 мин
$^{140}\text{Ba} \rightarrow ^{140}\text{La}$	12,752 дн	1,6781 дн
$^{144}\text{Ce} \rightarrow ^{144}\text{Pr}$	284,91 дн	17,28 мин
$^{188}\text{W} \rightarrow ^{188}\text{Re}$	69,78 дн	17 ч
$^{212}\text{Pb} \rightarrow ^{212}\text{Bi}$	10,64 ч	60,55 мин
$^{224}\text{Ra} \rightarrow ^{212}\text{Pb}$	3,6319 дн	10,64 ч
$^{225}\text{Ac} \rightarrow ^{213}\text{Bi}$	10,0 дн	45,59 мин

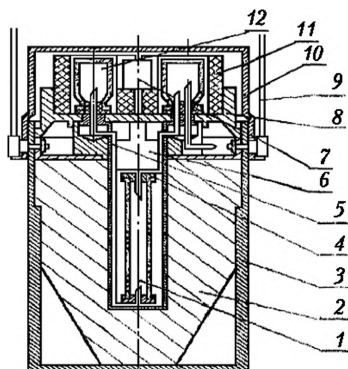


Рис. 5.2. Схема генератора ^{113m}In :

1 — колонка; 2 — радиационная защита; 3 — корпус генератора; 4 — линия элюента; 5 — линия элюата; 6 — пробка защитная; 7 — фильтр; 8 — фланец генератора; 9 — транспортная ручка; 10 — крышка; 11 — вкладыш предохранительный; 12 — флакон с бензиновым спиртом

меняются в ядерной медицине в диагностических целях при сканировании печени, легких, кровеносных сосудов и опухолевых образований. Интерес к ^{113m}In вызван его благоприятными ядерно-физическими свойствами ($T_{1/2} = 99,3$ м; энергия γ -излучения $E = 392$ кэВ), а также тем, что материнский изотоп ^{113}Sn сравнительно долгоживущ ($T_{1/2} = 115$ дн), благодаря чему генератор ^{113m}In можно использовать в течение длительного времени.

Получение исходного радионуклида для генератора ^{113m}In — ^{113}Sn проводят в ядерном реакторе путем радиационного захвата нейтронов ядрами ^{112}Sn . В связи с малым значением сечения реакции радиационного захвата получение РФП высокой удельной активности возможно лишь в облучательных каналах с большой плотностью потока тепловых нейтронов.

5.2. Радиохронология

Вскоре после открытия радиоактивности стало ясно, что процессы радиоактивного распада представляют собой часы, изготовленные самой природой. До начала XX столетия геологи не располагали надежными методами измерения интервалов геологического времени, хотя и накопили достаточно сведений об их относительной последовательности. Возраст земли оценивали в несколько десятков миллионов лет. Идею о возможности определения геологического возраста впер-

вые высказал П. Кюри (1902). Он указал, что постоянство скорости радиоактивного распада дает человечеству меру времени — «этalon времени», не зависящий от процессов, совершающихся в окружающей среде. Геология получила возможность определения абсолютного (выраженного в годах) возраста геологических образований и оценки длительности геологических и геохимических процессов.

Данные о процессах радиоактивного распада в естественных радиоактивных семействах способствовали созданию первых объективных методов геохронологии, которые в свою очередь радикально изменили наши представления об истории земли. Так, уже в 1907 г. был сделан вывод, что геологические времена следует исчислять не в десятках, а в тысячах миллионов лет. В последующие годы методы определения возраста с использованием процесса радиоактивного распада интенсивно развивались и приобретали все большее значение для изучения истории земли.

Изотопная геохронология — *направление в науках о Земле, в задачи которого входит определение времени геологических событий методами, основанными на радиоактивном распаде радионуклидов.*

Абсолютный геологический возраст — это время, прошедшее от какого-либо геологического события до современной эпохи. Изотопная геохронология осуществляется на основании данных о содержании радиоактивных элементов и продуктов их распада в минералах и породах; при этом может быть принципиально использована любая пара радиоактивного долгоживущего и радиогенного устойчивого изотопа, если для первого известны скорость и тип радиоактивного распада. Для определения абсолютного возраста древних пород используются в основном четыре метода: свинцовый, гелиевый, аргонный и стронциевый. В основе этих методов лежат следующие ядерные превращения: $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb} + 8\text{He}$, $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb} + 7\text{He}$, $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb} + 6\text{He}$, $^{40}\text{K} + e \rightarrow ^{40}\text{Ar}$, $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr} + \beta^-$.

Основным методом расчета абсолютного геологического возраста является определение содержания радиоизотопа и накопившегося за определенный промежуток времени количества устойчивого продукта его распада.

Пусть в изучаемой породе находится один радиоактивный изотоп *A*, который распадается в нуклид *B*. Накопление со временем последнего происходит по закону:

$$N_B = N_{A0} - N_{A0}e^{-\lambda t} = N_{A0}e^{-\lambda t}(e^{\lambda t} - 1) \quad (5.3)$$

или

$$N_B = N_A(e^{\lambda t} - 1),$$

где $N_A = N_{A0} \cdot \exp(-\lambda t)$; N_{A0} — исходное количество изотопа A , λ — постоянная распада изотопа A ; t — время (возраст).

Возраст породы, содержащей радионуклид, определяется из соотношения

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{N_B}{N_A} \right]. \quad (5.4)$$

Для одного радионуклида широкое распространение получил метод изохрон, используемый для определения времени некоторого геологического события.

Пусть некоторый геологический материал (например, минерал) содержит радиоактивный изотоп. Пусть далее в некоторый момент времени в этом материале происходит некоторое физико-химическое превращение, сопровождающееся образованием ряда продуктов, например образованием нескольких минералов в одной породе. Тогда продукты однократной и одновременной дифференциации единого исходного материнского вещества будут содержать как материнский радионуклид, так и дочерний изотоп. Обычно помимо возникшего изотопа элемента в породе существуют и стабильные изотопы того же элемента. Например, при распаде ^{87}Rb ($T_{1/2} = 4,92 \cdot 10^{10}$ лет) образуется стабильный изотоп ^{87}Sr , но в породе присутствуют и другие изотопы стронция ^{84}Sr , ^{86}Sr и ^{88}Sr . Этим обстоятельством можно воспользоваться для уточнения возраста горной породы.

Пусть анализируемая порода содержит материнский нуклид (A), его дочерний нуклид (B_1) и еще один изотоп того же элемента (B_2). Изотопы находятся в разных минералах. Тогда для любого продукта дифференциации, отличающегося от носительным содержанием радиоизотопа, можем написать:

$$\frac{N_{B_1}}{N_{B_2}} = \left[\frac{N_{B_1}}{N_{B_2}} \right]_0 + \frac{R}{N_{B_2}} (e^{\lambda t} - 1), \quad (5.5)$$

где $(N_{B_1}/N_{B_2})_0$ — начальный изотопный состав.

Это уравнение прямой изохроны в координатах $N_{B_1}/N_{B_2} = f(N_A/N_{B_2})$. Типичным примером изохроны Паттерсона является прямолинейная зависимость, связывающая концентрации изотопов свинца ^{207}Pb и ^{206}Pb , нормированные на концентрацию ^{204}Pb нерадиогенного происхождения, т.е. зависимость $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Изотопный состав свинца определя-

ли в различных земных породах, в каменных и железных метеоритах, а их возраст считали одинаковым. Тангенс угла наклона прямой — функция времени дифференциации $\operatorname{tg} \alpha = \exp(\lambda t) - 1$. Отсюда, зная период полураспада, можно рассчитать дату образования земных пород. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, используется для оценки начального изотопного состава изучаемого элемента (в данном примере — свинца).

Для обычно применяемых методов геохронологии имеем:

A	B ₁	B ₂
²³⁸ U	²⁰⁶ Pb	²⁰⁴ Pb
²³⁵ U	²⁰⁷ Pb	²⁰⁴ Pb
⁸⁷ Rb	⁸⁷ Sr	⁸⁶ Sr

Гелиевый метод основан на ядерных превращениях, происходящих в природных рядах генетически связанных радионуклидов (²³⁸U, ²³²Th, ²³⁵U). α -частицы, испускаемые при распаде членов ряда, стабилизируются в виде атомов ⁴He и накапливаются в минерале в течение геологического времени.

В результате распада атома ²³⁸U и ряда последующих ядерных превращений сравнительно быстро (за время, несколько меньшее миллиона лет) образуется восемь α -частиц. Ввиду того что пробеги этих частиц малы, большинство образованных атомов гелия задерживается в кристаллической решетке минерала. При очень малой проницаемости минералов гелий сохраняется в минерале в течение геологических периодов. В этом случае по содержанию гелия можно судить о том, какое количество урана претерпело превращение с момента образования руды. Источником гелия в рудах может являться и торий, выделяющий в конечном итоге шесть α -частиц на один атом.

Гелиевый метод был первым при исследовании возраста минералов, но область применения этого метода ограничена вследствие возможности утечки гелия из минералов за время их существования. Возраст, полученный гелиевым методом, обычно является заниженным вследствие плохой сохранности минералов. Хорошей сохранностью гелия характеризуются только минералы с плотной кристаллической упаковкой, такие, как магнетит, шпинель, циркон, монацит.

Свинцовый метод основан на распаде элементов радиоактивных рядов ²³⁵U, ²³⁸U и ²³²Th, в результате которого в радиоактивных минералах накапливаются стабильные изотопы свинца. Зная скорость распада материнских нуклидов и оп-

ределив их содержание и изотопный состав свинца, можно установить возраст минералов по отношениям: $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$; $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$; $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$. Совпадение значений возраста, вычисленных по различным изотопным соотношениям, свидетельствует об их надежности.

Природный свинец состоит из смеси стабильных изотопов: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb , относительная распространенность которых в природной смеси изотопов соответственно равна: 1,48; 23,6; 22,6 и 52,3%. ^{204}Pb имеет нерадиогенное происхождение. Последние три изотопа являются конечными продуктами распада ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th соответственно. Изотопный состав свинца различен для образцов различных месторождений и может служить критерием геологического возраста породы. В природе образуются и радиоактивные изотопы свинца — продукты распада трех семейств генетически связанных радионуклидов: ^{214}Pb (26,8 м), ^{210}Pb (23,3 л), ^{211}Pb (36,1 м) и ^{212}Pb (10,64 ч). Еще один нуклид — ^{209}Pb (3,3 ч) — образуется в природных средах в ходе некоторых ядерных реакций. Некоторые техногенные радионуклиды (^{209}Pb и ^{210}Pb) получают в ядерных реакторах и попадают в окружающую среду при несанкционированных выбросах.

Если в минерале, содержащем уран или торий, присутствуют только изотопы свинца, образованные при распаде рядов, то по количеству этих изотопов можно точно определить количество урана и тория, претерпевающее распад. Свинцовый метод надежнее гелиевого, так как потери свинца за счет диффузии маловероятны. Однако соотношение количества урана и свинца или тория и свинца может измениться из-за выщелачивания. Продукты радиоактивного распада рядов ^{238}U и ^{232}Th (соответственно ^{206}Pb и ^{208}Pb) отличают от других изотопов свинца с помощью масс-спектроскопического анализа. Расчеты возраста по отношению содержаний $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ более надежны, чем по $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$. При этом получены значения возраста минералов, достигающие до $3 \cdot 10^9$ лет.

Уран-свинцовый метод позволяет определить как абсолютный возраст содержащей уран породы, так и время дифференциации (метаморфизма) уран-содержащих минералов. Этим способом рассчитывают абсолютный возраст Земли в целом, земной коры, метеоритов, Луны и проводят датировку разнообразных объектов (установление абсолютной геохронологической шкалы, определение возраста пород, датирование отдельных этапов активации магматического очага, возраста месторождений и т.д.). В настоящее время считают,

что время существования Земли как изолированной системы равно $(4,55 \pm 0,07) \cdot 10^9$ лет. Небесные тела, из которых образовались метеориты, возникли примерно в то же время.

Аргоновый метод основан на измерении количества аргона, образующегося в горных породах при распаде естественно-радиоактивного ^{40}K ($T_{1/2} = 1,27 \cdot 10^9$ лет), и определении отношения $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$. Использование этого метода осложняется тем обстоятельством, что ^{40}K распадается двумя путями: с испусканием β -частицы (превращаясь в ^{40}Ca) и путем захвата орбитального электрона (переходя в ^{40}Ar). Вероятность K -захвата составляет 12%. Содержание радиоактивного изотопа ^{40}K составляет в природном калии 0,012%. Превращение ^{40}K в ^{40}Ar происходит по закону:

$$^{40}\text{Ar} = \frac{\lambda_K}{\lambda_K + \lambda_\beta} ^{40}\text{K}(e^{\lambda t} - 1), \quad (5.6)$$

где $\lambda = \lambda_K + \lambda_\beta$; λ_K — константа K -захвата; λ_β — константа β -распада.

Формула (5.6) определяет численное соотношение ^{40}K и ^{40}Ar .

Определение возраста калий-аргоновым методом состоит в отборе представительных образцов, определении содержания в них калия обычными методами, выделении аргона из смеси газов, его очистке и определении его количества объемным или масс-спектрометрическим методом.

Аргоновый метод имеет широкое применение ввиду распространенности калийсодержащих минералов (слюды, полевых шпатов, сильвинов и др.). Этот метод позволяет точно определить возраст некоторых типов минералов, в особенности слюд. С помощью аргонового метода было показано, что возраст некоторых минералов составляет $2,3 \cdot 10^9$ л. Аргоновый метод успешно применяется для анализа метеоритов. Возраст исследованных каменных метеоритов (т.е. промежулки времени, истекшие с момента отвердевания) составляет $0,5 \cdot 10^9$ — $4,5 \cdot 10^9$ лет.

Стронциевый метод основан на радиоактивности изотопа ^{87}Rb , содержание которого в рубидии составляет 27,2%. В результате распада ^{87}Rb в минералах накапливается радиогенный стронций ^{87}Sr . Возраст вычисляют по отношению $^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Rb}$, определенному масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления.

Большой период полураспада ^{87}Rb ($5 \cdot 10^{10}$ лет) и сравнительно малая распространенность рубидия в земной коре делают рубидиево-стронциевый метод пригодным преимущест-

венно для определения возраста древних пород. Определение возраста проводится путем сопоставления содержания в исследуемом образце рубидия и стронция. Возраст пород и минералов рассчитывают по радиогенному ^{87}Sr , накопившемуся за счет радиоактивного распада ^{87}Rb , по формуле

$$t = \frac{{}^{87}\text{Sr} \text{ рад.}\%}{\lambda_{{}^{87}\text{Rb}}\%}. \quad (5.7)$$

Минералами, пригодными для определения возраста стронциевым методом, являются слюды и полевые шпаты, содержащие заметные количества радиогенного стронция и малые количества обычного стронция нерадиогенного происхождения.

Рубидиево-стронциевый метод определения возраста в настоящее время считается одним из наиболее надежных. В соответствии с данными рубидиево-стронциевого метода возраст наиболее древних пород равен $3,0 \cdot 10^9$ лет, а ряда метеоритов — $4,5 \cdot 10^9$ лет.

Так называемые первичные долгоживущие радиоактивные изотопы, сохранившиеся со времени генезиса ядер и не возникающие более в ходе каких-либо новых процессов, не являются единственными радиоактивными изотопами, присутствующими в природе. Кроме них, имеются короткоживущие дочерние продукты последовательных процессов распада первичных радиоизотопов — ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . Некоторые из них, например ^{230}Th ($T_{1/2} = 7,5 \cdot 10^4$ лет) и ^{226}Ra (1600 лет), оказались весьма полезными для определения возраста ряда объектов, например океанических осадков.

Радиоуглеродное датирование — метод определения возраста органических материалов путем измерения содержания радиоактивного изотопа углерода ^{14}C .

Метод основан на распаде радиоактивного изотопа углерода ^{14}C , который образуется в атмосфере под действием космической радиации, усваивается организмами и после гибели последних убывает по закону радиоактивного распада. Возраст вычисляют на основании отношения активности углерода живого вещества и углерода органических остатков. Метод применим ко всем образованиям, содержащим углерод (карбонатные горные породы, ископаемые деревья, археологический деревянный материал).

Возможности углеродного метода лимитированы временем жизни ^{14}C . Верхний предел метода определяется чувствительностью анализа. В настоящее время он достигает 40 тыс. лет, а при значительном обогащении — 60 тыс. лет.

Нижний предел метода ограничен точностью анализа и при 0,3%-ной ошибке составит 80 лет. Обычно результаты получают с точностью 1% от определяемого возраста.

Исходную начальную концентрацию ^{14}C (N_0) определяют по углероду атмосферы или современным углеродсодержащим образованиям с максимальным его содержанием. Расчеты возраста ведут по обычной формуле радиоактивного распада:

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-\lambda t}, \quad (5.8)$$

где N_t — содержание ^{14}C в изучаемом объекте.

В ходе анализа изучаемый материал подвергают очистке, после чего органические образцы сжигают, раковины растворяют в кислоте. Обе эти процедуры приводят к выделению газообразного CO_2 , который иногда превращают в другое вещество, пригодное для радиоуглеродного анализа. ^{14}C регистрируют либо низкофоновым счетчиком Гейгера внутреннего наполнения, либо масс-спектрометром.

В настоящее время этот метод нашел широкое применение для определения возраста таких объектов, как дерево, уголь, торф, раковины, кости, ткани, воск, вино и т.п. Радиоуглеродное датирование оказалось особенно успешным при разработке хронологической шкалы многих древних культур. Изучение концентрации радиоуглерода в различных природных средах дает информацию о кругообороте воды в Мировом океане и о климате прошлых эпох, включая последний ледниковый период. Радиоуглеродный анализ остатков деревьев, поваленных наступавшим ледником, показал, что самый последний холодный период на Земле завершился примерно 11 000 лет назад. Результаты определения ^{14}C в годовых кольцах старых деревьев свидетельствуют о кратковременных (порядка нескольких лет) флуктуациях интенсивности потока космической радиации в некоторые периоды прошлых столетий, связанных с изменениями солнечной активности. Радиоуглеродный метод нашел применение в геологии, океанологии, археологии для датирования событий верхнечетвертичного периода. Исследование обугленных деревьев, захваченных лавой при извержении, дает абсолютный возраст лавовых потоков.

Методы определения абсолютного возраста горных пород и минералов, основанные на измерении концентраций отдельных членов природного ряда генетически связанных ра-

дионуклидов, предполагают наличие векового равновесия между дочерним и материнским нуклидами. В реальности часто радиоактивное равновесие сильно сдвинуто в ту или иную сторону: в природных объектах активность материнского нуклида может быть больше (нормальный сдвиг радиоактивного равновесия) или меньше (аномальный сдвиг радиоактивного равновесия).

Сдвиг радиоактивного равновесия часто связан с эффектом отдачи (при α -распаде или делении), который приводит к следующим последствиям:

- дочерний элемент покидает приповерхностный слой твердого тела, в матрице которого находился материнский нуклид; процесс не зависит от температуры, плотности и пористости материала;
- дочерние нуклиды перераспределяются между компонентами гетерогенной среды (возможно попадание некоторых из них в капилляры, заполненные жидкостью или газом), движение которой увлекает за собой и далеко разносит потомков друг от друга и от материнского нуклида;
- дочерний элемент переходит в новое валентное состояние или включается в новое соединение (эффекты химии «горячих атомов» приводят к возникновению легко подвижных форм радионуклидов с измененной адсорбционной способностью);
- возникновению серии дефектов, когда по треку пробега возникает каскад дефектов, существенным образом влияющий на диффузию как самого дочернего элемента, так и других элементов, оказавшихся в зоне трека отдачи.

Поскольку члены ряда представляют собой различные химические элементы, то их коэффициенты растворимости, диффузии, сорбции-десорбции и т.п. значительно различаются. Поэтому не удивительно, что в ходе их миграции радиоактивное равновесие сдвигается в ту или иную сторону. Активное внешнее воздействие на вещество, вмещающее радионуклид: выщелачивание или выветривание горных пород, адсорбция продуктов распада на коллоидных частицах и аэрозолях, ионный обмен с химическими группами и т.п. также способствуют нарушениям равновесия.

В результате подобных эффектов члены радиоактивного ряда (некоторые из которых — продукты многократных актов отдачи) покидают места локализации в кристаллической решетке (которые они никогда не могли бы покинуть при необычайно низких коэффициентах их диффузии во вмещаю-

щей матрице) и уносятся на большие расстояния грунтовыми водами или (в виде аэрозолей) порывами ветра.

Во многих случаях должно быть вековое равновесие между членами ряда, но на практике оказывается, что между одними членами ряда действительно существует равновесие, между другими имеет место «нормальный» сдвиг равновесия, а между третьими — «аномальный» сдвиг равновесия. Подобная ситуация существенно затрудняет расчеты количеств материнских изотопов по измеренным значениям активностей дочерних элементов и обратные расчеты количеств дочерних по материнским. Возможны также ошибки в описании ореолов рассеяния радионуклидов вокруг рудных тел или захоронений РАО и в оценке накопления радионуклидов в различных компонентах окружающей среды. Особенно это опасно, если один из членов ряда — короткоживущий делящийся элемент. Малая критическая масса может привести к возникновению «природного» ядерного реактора.

С другой стороны, поскольку направление и величина сдвига равновесия между конкретными радионуклидами ряда зависит от структуры окружающей среды, транспортных и физико-химических ее параметров, то сдвиги равновесия на различных участках радиоактивной цепи могут быть использованы для решения многих практически важных задач. К ним относятся:

- создание новых вариантов «геологических» часов, отсчитывающих времена геологических катаклизмов, сдвигов горных пород, прорывов подземных вод, возникновения ветровой эрозии и т.п. «Событийные» часы. Такие «часы» предназначены не для определения возраста чего-либо, а для датировки некоторых важных событий, происходящих в природных средах;

- структурный анализ геологических структур с целью выявления характера их залегания, определения их пористости, степени доступности их для грунтовых вод, оценки сорбционных характеристик отдельных компонентов среды и выявления основных факторов, влияющих на процессы массо-переноса радионуклидов в окружающей среде;

- диагностика устойчивости геологической структуры, необходимая при решении проблемы оптимизации захоронения радиоактивных отходов;

- оценка степени открытости геологической структуры, предназначенной для захоронения высокотоксичных и долгоживущих радионуклидов.

Информацию о процессах массопереноса радионуклидов в природных средах можно использовать для предсказания поведения искусственно созданных минералов, попавших в естественное природное пространство. Примерами могут служить прогноз поведения затвержденных радиоактивных отходов, находящихся в контакте с грунтовыми водами, задача определения времени жизни аэрозоля и др. С точки зрения проблемы организации захоронения РАО важно использование радиоактивных часов, работающих на эффекте сдвига радиоактивного равновесия, для датировки некоторых событий (начало и интенсивность подвижки горных пород, датировка и частота прорыва подземных вод, датировка смены направления воздушного потока и т.п.).

При создании «событийных часов» возникает проблема выбора оптимального ряда генетически связанных радионуклидов, а внутри конкретного ряда — оптимального звена, анализ временной эволюции которых позволяет обеспечить эффективное использование информации о сдвигах радиоактивных равновесий для организации захоронения отходов. Наиболее перспективными представляются ряды радионуклидов, имеющие в качестве одного из центральных членов цепи радиоактивные инертные газы. Наиболее известными из таких рядов являются природные ряды ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th , промежуточным элементом в которых являются изотопы радона: ^{222}Rn , ^{219}Rn и ^{220}Rn . Изотопы радона весьма подвижны в окружающей среде, селективно и с высокой точностью регистрируются, быстро приходят в равновесие со своим материнским нуклидом.

5.3. Активационный анализ

Применение ядерных методов в анализе элементного состава связано с их высокой чувствительностью, неразрушающим способом анализа, локальностью, высокой экспрессностью и возможностью проведения анализа поверхности и тонких приповерхностных слоев материалов.

Активационный анализ — *метод элементного анализа вещества, основанный на активации ядер атомов и исследовании образовавшихся радионуклидов*. Вещество облучают ядерными частицами (нейтронами, протонами, дейтронами, α -частицами и т.д.) или γ -квантами. Затем определяют вид, т.е. порядковый номер и массовое число образовавшихся радионуклидов по их периодам полураспада и энергиям излу-

чения. Поскольку ядерные реакции, приводящие к образованию тех или иных радионуклидов, известны, можно установить, какие атомы были исходными.

Активационный анализ позволяет определить количество требуемого элемента X в некотором материале Y .

При активационном анализе образец облучается потоком частиц или γ -квантов (рис. 5.3). В результате ядерных реакций часть ядер превращается в радиоактивные или возбужденные. Идентификация элементов и количественный анализ производится путем измерения интенсивности и энергии излучений, а также по периоду полураспада радиоактивных ядер. Результаты активационного анализа не зависят от того, в какое химическое соединение входят атомы определяемых элементов, но чувствительны к изменению изотопного состава элементов.

Для селективного определения анализируемых элементов используется различие в сечении активации, энергетическом спектре испускаемого излучения и периоде полураспада образующегося радионуклида. Используют также различные активирующие потоки и анализ на заряженных частицах.

В ходе анализа сначала облучают вещество Y на источнике ионизирующей радиации и переводят X в его радиоактивный изотоп X^* , затем, используя химические или инструментальные способы, «изолируют» X и X^* от других элементов, содержащихся в Y (не обязательно количественно), и измеряют активность X^* . Химическая изоляция интересующего радионуклида проводится его химическим отделением от других радиоактивных элементов. Интересующий нуклид идентифицируют методом ядерной спектроскопии и рассчитывают количество имеющегося исходного изотопа X .

Количественный активационный анализ основан на том, что активность образовавшегося радионуклида пропорцио-

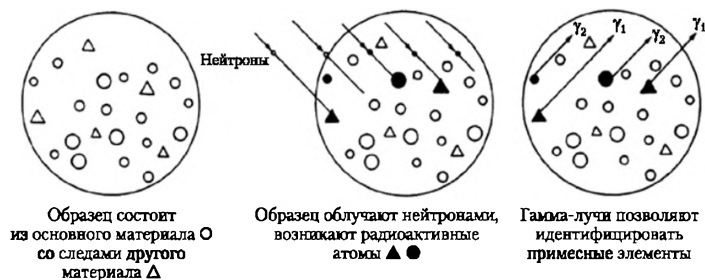


Рис. 5.3. Схема активационного анализа

нальна числу ядер исходного изотопа, участвовавшего в ядерной реакции.

Наиболее распространен нейтронно-активационный анализ, в котором исследуемое вещество облучают потоком тепловых нейтронов, а затем через некоторое время измеряют наведенную активность. Чаще всего в образце протекает (n, γ) -реакция, при которой каждый активирующийся изотоп увеличивает массу на единицу. Поскольку нейтронное излучение создает радиационный фон, то облучение и измерение разделяют пространственно. Облученный образец пневмопочтой перемещается к детектору γ -излучения.

Преимущество нейтронно-активационного анализа: универсальность реакций с использованием нейтронов, т.е. тепловые нейтроны реагируют практически с любыми ядрами. Кроме того, сечения ядерных реакций (n, γ) на тепловых нейтронах для большинства элементов на несколько порядков выше сечений других ядерных реакций (углерод, азот и кислород слабо активируются тепловыми нейтронами, облегчая определение других элементов). Нейтроны легко проникают в вещество, и поэтому не возникает затруднений с ослаблением потока нейтронов в образце (можно изучать довольно объемистые образцы). Важно также, что источники тепловых нейтронов сейчас довольно доступны. Метод позволяет определять большинство элементов периодической системы начиная с натрия с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-12}\%$, в том числе 53 элемента с пределами обнаружения менее $1 \cdot 10^{-6}\%$. Он позволяет проводить анализ большого числа элементов одновременно, причем при анализе нет необходимости в разрушении образца. Образец может иметь произвольную форму и размеры, в частности диагностируются образцы весом в 1 мг.

Нейтронно-активационный анализ по реакции (n, γ) возможен на мгновенных γ -квантах, поток которых из образца измеряется непосредственно при облучении материала нейтронами, или на задержанных γ -квантах, поток которых измеряется вне источника нейтронов в ходе β -распада наведенной активности. Анализ на мгновенных γ -квантах обычно реализуется на выведенном из реактора пучке нейтронов. Методика обычно включает спектроскопию высокоэнергетических (более 5 МэВ) γ -лучей. Этот метод применим для элементов с экстремально большим сечением реакции радиационного захвата (B, Cd, Sm и Gd) и элементов, изотопы которых имеют малые периоды полураспада. Он используется для оп-

ределения элементов, у которых в результате реакции (n, γ) образуются только стабильные изотопы или изотопы, испускающие γ -кванты с малой интенсивностью. Этот вариант позволяет обнаруживать легкие элементы, а также Si, S и водород (по γ -линии 2,2 МэВ).

Анализ наведенной активности (т.е. измерение и спектроскопия излучения от образовавшихся в результате ядерной реакции радиоактивных изотопов, в большинстве случаев претерпевающих β -распад, сопровождающийся испусканием γ -квантов) используется чаще. Продолжительность облучения образца и время его выдержки между облучением и счетом выбирается так, чтобы активность долгоживущих видов была существенно больше активности короткоживущих. Облучение редко ведут дольше трех периодов полураспада возникающего радионуклида.

Массу m присутствующего в образце элемента рассчитывают по формуле

$$m = \frac{AI}{\varepsilon\phi\sigma\theta} \frac{\exp(\lambda t_1)}{[1 - \exp(\lambda t)]N_A}, \quad (5.9)$$

где m — масса определяемого элемента, г; A — атомный вес определяемого элемента; I — измеренная скорость счета, имп/с; λ — его постоянная распада (с^{-1}); t_1 — время выдержки (время, прошедшее с момента окончания облучения до начала измерения активности образца), с; ε — полная эффективность регистрации измерительной аппаратуры; ϕ — поток частиц или γ -квантов, облучающих образец; σ — сечение ядерной реакции, барн; θ — доля исследуемого нуклида в природной смеси; t — время облучения образца, с; N — число частиц/см²с.

Этот вариант анализа, называемый абсолютным активационным анализом, применяется редко. Связано это с тем, что здесь требуется детальное знание потока и энергии бомбардирующих частиц в образце, точных значений сечений, ветвлений распада и т.п. Чаще анализ выполняют относительным методом, основанным на сравнении активностей анализируемого и стандартного образцов. Облучение и измерение активности образцов проводят в одинаковых условиях.

Вес элемента в образце (m_x) вычисляют из соотношения

$$m_x = m_s \frac{I_x}{I_s}, \quad (5.10)$$

где m_s — вес элемента в эталоне; I_x и I_s — скорости счета в образце и эталоне, измеренные в идентичных условиях.

Если время облучения соответствует такому числу периодов полураспада, что фактор насыщения $(1 - e^{-\lambda t})$ становится близким к единице, и если активность измеряется после окончания облучения в интервале времени, составляющем небольшую долю от периода полураспада, то вес элемента в образце определяется соотношением

$$m = \frac{Aa}{\phi\sigma\theta N_A}. \quad (5.11)$$

В случае если измерение ведется посредством счетчика Гейгера — Мюллера, нижний предел скорости счета составляет порядка 10 имп/мин при эффективности около 10%, что соответствует абсолютной скорости распада 100 расп/мин. Если поток равен 10^{12} н/см²/с, то чувствительность метода:

$$\frac{A100/60}{\sigma_i \cdot 10^{24} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = \frac{A}{0,36\sigma_i} 10^{-12} \approx \frac{3A}{\sigma_i} 10^{-12} \text{ г}, \quad (5.12)$$

где σ_i — атомное сечение активации в барнах, включающее фактор θ .

Активационным анализом можно определить количество элемента в пределах $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-12}$ г.

Часто в образце возникает не одна, а множество ядерных реакций. Это может быть помехой при определении интересующего элемента, но может быть использовано с пользой, когда требуется одновременный анализ нескольких элементов. Пример реального энергетического γ -спектра приведен на рис. 5.4. Видно, что нейтронно-активационный анализ позволяет одновременно идентифицировать несколько элементов (по энергии излучения) и определять их количество в образце (по площади соответствующего фотопика).

Хорошие результаты дает метод двух облучений с различными временами. Первое короткое (минуты) облучение позволяет определить короткоживущие радионуклиды Ag, Al, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cu, Dy, F, I, In, K, Mg, Mn, Na, Se, Sb, Si, Sr, Ti, U и V, а последующее — длительное облучение (часы) — определяют нуклиды с промежуточными временами жизни As, Au, Br, Cd, Ga, Ge, Hg, Ho, K, La, Mo, Na, Pd, Sb, Sm, U, W и Zn или долгоживущие Ag, Ce, Cr, Cs, Co, Eu, Fe, Hf, Hg, Lu, Nd, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, Yb, Zn и Zr. После распада изотопов в образце за период в несколько дней остается ^{24}Na (14 ч).

Существуют два основных метода идентификации образующихся радионуклидов — инструментальный (спектроме-

В радиохимическом варианте облученный образец растворяют, а затем выделяют образовавшиеся радионуклиды определяемых элементов, обычно вместе с их изотопными носителями, которые специально добавляют в раствор в известных количествах. Затем выделяют и очищают каждый определяемый элемент. Методы разделения — экстракция, хроматография, дистилляционные методы и др. Время разделения часто является основным ограничением активационного анализа, поскольку период полураспада многих активированных изотопов слишком мал. Выделенный препарат сушат, взвешивают для определения химического выхода и измеряют скорость счета (β - и γ -активности), снимают энергетический спектр γ -излучения, а иногда — кривые радиоактивного распада. Аналогичные операции проводят и с эталонными образцами.

Нейтронно-активационный анализ на тепловых нейтронах эффективен при определении тяжелых элементов, однако определение таким способом легких элементов от H до Ne, а также Mg, S, Ti, Al, Fe, Nb, Si, P, Tl, Pb и Bi связано со значительными трудностями из-за небольших сечений ядерных реакций, слишком малых или слишком больших $T_{1/2}$ образующихся радионуклидов, низких энергий испускаемого γ -, β - или рентгеновского излучения. В этом случае используют нейтронно-активационный анализ на быстрых нейтронах (с энергией, примерно равной 14 МэВ).

Источник быстрых нейтронов — нейтронный генератор. Ускорители, обеспечивающие потоки дейтронов с энергией 150 кэВ с последующей реакцией ${}^3\text{H}(d, n)$, генерируют нейтроны с энергией 14 МэВ (быстрые нейтроны) с потоками $1 \cdot 10^9$ н/см²/с. Эти быстрые нейтроны используют для активации легких элементов (n, p) или (n, α)-реакций с чувствительностью 50—200 ппм, что сравнимо с возможностями активационного анализа на медленных нейтронах. К сожалению, сечения ($n, 2n$), (n, p) и (n, α)-реакций на быстрых нейтронах редко бывают большими: обычно они на 3—4 порядка меньше, чем при активации тепловыми нейтронами. Быстрые нейтроны активируют легкие элементы: O, N, Si, F, Al, Mg и некоторые другие, пределы обнаружения которых составляют $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Реакции на заряженных частицах (протонах, дейтронах, ${}^3\text{He}$ и др.) также используют для активационного анализа. Ограничения метода — существование порога энергии, которая должна быть превышена, чтобы произошла активация. Кроме того, заряженные частицы имеют очень малую прони-

кающую способность в твердых материалах и поэтому нагревают образец до высоких температур. Использование заряженных частиц требует тонких образцов и чаще используются для анализа поверхности. Предельно низкие концентрации ($1 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-8}\%$) O, C, N и В определяют путем активации образца ускоренными протонами или α -частицами. С помощью заряженных частиц можно определять в чистых веществах Ca, Ti, V, Nb и Y с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-7}\%$.

Фотонейтронный метод основан на испускании нейтронов при действии фотонов высокой энергии (γ -квантов) на ядра атомов химических элементов. Количество нейтронов, определяемое нейтронными детекторами, пропорционально содержанию анализируемого элемента. Эта энергия фотонов должна превышать энергию связи нуклонов в ядре, которая для большинства элементов составляет примерно 8 МэВ (лишь для бериллия и дейтерия она равна соответственно 1,666 и 2,226 МэВ); при использовании в качестве источника γ -квантов изотопа ^{124}Sb с $E_\gamma = 1,7$ и 2,1 МэВ можно определять бериллий на фоне всех других элементов. Сечения фотоядерных реакций обычно очень низки.

Активацию фотонами обычно ведут через (γ, n) -реакции, а иногда по (γ, p) - и (γ, α) -реакциям. Примером является определение свинца с чувствительностью 0,5 мг. Для γ -активационного анализа используется тормозное излучение высокой интенсивности, получаемое на электронных ускорителях при торможении электронов в тяжелых мишенях. Фотоядерные реакции позволяют активировать практически все элементы периодической системы элементов с пределом обнаружения около $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-7}\%$. Анализ на γ -квантах низкой энергии применяется при определении содержания бериллия в горных породах и дейтерия в водоносных и нефтеносных породах.

Тот факт, что фотоядерные реакции начинают идти лишь при определенных — пороговых энергиях γ -квантов, позволяет селективно активировать изотопы отдельных элементов, являющихся примесями в анализируемом веществе. С помощью фотоядерных реакций анализируются различные органические вещества и металлы, например, чувствительность определения кислорода составляет примерно $1 \cdot 10^{-3}$ вес.%.

Активационный анализ применяют для изучения особо чистых веществ, геологических объектов и объектов окружающей среды; металлов и сплавов в промышленности; микроэлементов в крови, плазме, тканях животных и растений. Его

используют для определения следовых примесей в полупроводниковых материалах, металлах, метеоритах, лунных и земных горных породах, причем для определения нескольких элементов одновременно. Это позволяет получить информацию о термической и химической истории Земли, Луны, Марса и метеоритов, а также об источнике и возрасте отдельных объектов. Определение содержания примесных элементов в атмосфере городов, в озерах, реках и т.п. используется для изучения миграции загрязнителей в различных экосистемах.

К сожалению, активационный анализ не позволяет определить валентное состояние элемента. Кроме того, приходится работать с высокими активностями, что требует соблюдения безопасности и получения разрешения на работу, в некоторых случаях для анализа требуется длительное время, а временами необходим сложный анализ плохоразрешаемых γ -спектров. Недостатком является возможность деструкции и даже разрушения образцов при облучении мощными потоками излучений, а также радиационная опасность.

5.4. Метод радиоактивных индикаторов в химии

Меченые соединения — *химические соединения, в которых атомы одного или нескольких элементов имеют изотопный состав, отличающийся от основного природного*. В качестве «метки» применяют как стабильные, так и радиоактивные изотопы, положение которых в молекуле соединения в большинстве случаев должно быть строго определенным.

Метод меченых атомов — *способ, позволяющий наблюдать за ходом биологической или химической реакции, основанный на замещении ключевого элемента данного процесса одним из его изотопов*.

Метод меченых атомов базируется на предположении, что по химическим и физическим свойствам изотоп, использованный в качестве метки, неотличим от изотопов того же элемента. Исключение составляют изотопы легких элементов, в первую очередь — водорода, кинетические изотопные эффекты которых могут достигать заметной величины. Несмотря на то, что меченое соединение не нарушает физико-химические или биохимические процессы в изучаемой системе, свойства изотопного индикатора таковы, что его можно легко детектировать и тем самым отслеживать превращения и перемещения меченой молекулы. За поведением мечено-

го атома следят, регистрируя его ионизирующее излучение, измеряя массы молекул, в которые он входит, снимая оптические или ЯМР-спектры, т.е. используют любые характеристики, отличающие изотопный индикатор от остальных изотопов того же элемента в изучаемой системе.

Меченые атомы вводят в химическое соединение или смесь, где находится исследуемый элемент; поведение меченых атомов характеризует поведение элемента в исследуемом процессе. Высокая чувствительность и специфичность изотопных индикаторов позволяют проследить за ними в сложных процессах перемещения, распределения и превращения веществ в сколь угодно сложных системах, в том числе и в живых организмах.

При использовании метода необходим учет возможных реакций изотопного обмена, приводящих к перераспределению меченых атомов (следовательно, к потере соединением метки).

Метод радиоактивных индикаторов (МРИ) — способ исследования физико-химических, биологических и технологических процессов, основанный на измерении распределения радионуклида, находящегося или искусственно введенного в вещество, участвующее в исследуемом процессе или объекте.

Метод радиоактивных индикаторов является важным вариантом метода меченых атомов.

Метод радиоактивных индикаторов использует химическое сходство стабильных и радиоактивных изотопов при возможности опознания радионуклида по его излучению. Он позволяет проследить судьбу не только радиоактивных изотопов, но и различных меченых органических и неорганических соединений, контролировать их превращения и отслеживать их перемещения в изучаемой системе. Метод использует относительную простоту регистрации ионизирующего излучения радионуклида, что позволяет проследить за определенным соединением, установить последовательность этапов его химических превращений, продолжительность их во времени, зависимость от условий и т.д. С помощью радиоактивных индикаторов изучают распределение веществ в системе и пути их перемещения. В этих случаях меченые молекулы вводят в систему и через определенные промежутки времени устанавливают их наличие в различных частях системы.

Выбор радионуклида определяется периодом его полураспада, типом распада и энергией излучения. Для индикации пригодны радиоактивные изотопы, период полураспада

которых не очень мал, что позволяет работать в течение времени, необходимого для эксперимента, но и не очень велик, что дает возможность работать с весьма малыми количествами индикатора. В качестве радиоактивных меток используют нуклиды: ^3H , ^{14}C , ^{24}Na , ^{32}P , ^{35}S , ^{35}Cl , ^{42}K , ^{45}Ca , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{89}Sr , ^{95}Zr , ^{95}Nb , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{112}Pb , ^{131}I и др.

Преимущество применения радиоактивных изотопов состоит в возможности их получения практически для всех элементов периодической системы, высокая чувствительность, специфичность и точность определения, простота и доступность измерительной аппаратуры.

Благодаря высокой чувствительности МРИ при соответствующем выборе радионуклидов можно ограничиться приемлемой получаемой дозой облучения, которая обычно пренебрежимо мала. По мере увеличения используемой активности радиационная опасность и, следовательно, затраты на защитное оборудование возрастают, поэтому обычно поставляемые радионуклиды разбавляют стабильными носителями.

5.4.1. Меченые соединения: синтез и свойства

Меченые соединения получают химическим синтезом, изотопным обменом или биосинтезом. Высокая стоимость и дефицитность изотопного сырья требует применения при синтезе меченых соединений микро- и полумикрометодов. Все детали синтеза тщательно отрабатывают на модельном синтезе с аналогичным исходным веществом, не содержащим изотопной метки.

Для меченых соединений разработана специальная номенклатура. В соответствии с ней меченое соединение, в котором все молекулы имеют в определенных положениях только указанный нуклид, называется изотопно замещенным. Для обозначения метки при написании химической формулы меченого соединения используют круглые скобки. Так, $\text{CH}_3\text{CH}^2\text{NOH}$ называют ($1\text{-}^2\text{H}_1$)этанол, а $\text{C}_2\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}^3\text{N}$ — ($2,2,2\text{-}^2\text{H}_3$)этан(^3N)ол. Положение изотопа в молекуле меченого соединения обычно указывается после названия соединения. Надстрочный индекс, означающий массовое число изотопа, помещается сверху слева у символа элемента, а число атомов данного изотопа в молекуле обозначается подстрочным индексом справа. Так, например, $^{14}\text{CH}_3^{13}\text{COOH}$ — уксусная-1- ^{13}C -2- ^{14}C кислота; $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}^{15}\text{NH}_2\text{COOH}$ — α , γ -диаминомасляная- α - ^{15}N кислота. Иногда положение

изотопа в молекуле соединения указывают не индексом массового числа, а звездочкой.

В зарубежной литературе изотоп метки заключается в квадратные скобки, например, оксид трития (T_2O) обозначают $[^3H]H_2O$.

Радиоактивные препараты, полученные без использования носителей, обозначаются «NCA», что свидетельствует об отсутствии стабильных изотопов в меченом соединении. Сертификат «CFD» означает «с поправкой на распад». Соединения, меченные нерадиоактивными изотопами, обозначают «SIL».

Для получения меченых соединений, содержащих радионуклиды, применяют биосинтез, традиционные методы химического синтеза, изотопный обмен, обменный синтез в условиях облучения и самооблучения, радиационный синтез, синтез в газовом разряде, синтез при помощи ускоренных ионов, горячий синтез и другие приемы.

Существуют методы направленного синтеза, позволяющие получить меченое соединение, содержащее атом-метку в строго определенном положении (например, пропионовую кислоту можно пометить по углероду тремя способами: $^{14}CH_3CH_2COOH$, $CH_3^{14}CH_2COOH$ и $CH_3CH_2^{14}COOH$). Методы ненаправленного синтеза дают соединение, в котором положение метки не фиксировано (например, меченная радионуклидом ^{14}C глюкоза, получаемая биосинтезом с использованием в качестве исходного сырья $^{14}CO_2$).

Поскольку изотопно-обогащенные прекурсоры, используемые при синтезе меченых соединений, являются дорогостоящими и радиационноопасными, то выбираемые методики синтеза должны обладать высокой эффективностью (обеспечивать высокий выход целевого продукта). Синтез должен быть малостадийным и быстрым, причем меченый компонент должен вводиться лишь на последней стадии процесса.

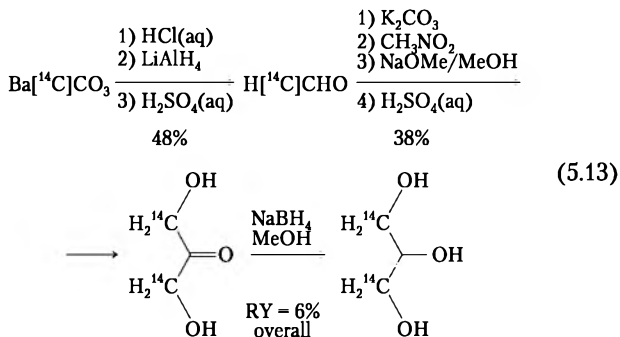
Быстрота синтеза особенно важна при работе с такими короткоживущими нуклидами, как ^{11}C ($T_{1/2} = 20$ мин) и ^{18}F ($T_{1/2} = 110$ мин). Изотопы с еще более короткими периодами полураспада, например, ^{13}N ($T_{1/2} = 9,97$ мин) и ^{15}O ($T_{1/2} = 2$ мин) в сложные синтезы не вовлекаются, а используются в виде простых соединений, таких как цианиды, аммиак, вода, кислород, угарный и углекислый газы. Для увеличения скорости реакций используют одностадийные процессы, микрореакторы, ультразвук и другие способы воздействия.

За исключением некоторых специальных случаев следует избегать включение изотопной метки в лабильные функциональные группы, которые легко обмениваются изотопами водорода. Например, тритий стараются не обменивать с протием, входящим в спиртовые, фенольные или кислотные группы.

Долгоживущий углерод ^{14}C производят в реакторах по реакции $^{14}\text{N}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ в количествах, доходящих до нескольких десятков кюри. Наиболее активные образцы содержат до 50 вес % изотопа ^{14}C , что примерно соответствует 1 мКи на 0,03 миллимоля соединения, молекула которого помечена одним атомом углерода. В качестве облучаемых нейтронами мишеней используются азотсодержащие соединения: NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, AlN , Be_3N_2 . Лучшей мишенью является нитрид бериллия, так как он химически стоек, содержит около 50 вес.% азота; важно, что бериллий почти не поглощает нейтронов. Промышленным продуктом, используемым в лабораторной практике для синтеза меченых соединений, является $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$. Из меченого карбоната бария получают такие промежуточные продукты, как K^{14}CN , $^{14}\text{CNNH}_2$, Ba^{14}C_2 , $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$, R^{14}COOH , $^{14}\text{CO}_2$, ^{14}CO и $^{14}\text{C}_2\text{H}_2$, с помощью которых затем осуществляют направленный синтез меченых органических соединений.

Химический синтез. Традиционными способами химического синтеза получают подавляющее большинство меченых соединений. Однако химический синтез сложных меченых веществ трудоемок, радиационно опасен, а выход продуктов низок. Поэтому обычные методы оргсинтеза при синтезе меченых соединений приходится модернизировать в плане уменьшения числа стадий. При синтезе стремятся исключить операции выделения и очистки промежуточных меченых веществ, а также разбавления их носителем. Приходится также учитывать возможность внедрения ^{14}C в нежелательные положения в молекулах вследствие внутримолекулярных перегруппировок, которые делают многие реакции непригодными для синтеза веществ с фиксированным положением метки. При приготовлении органических соединений с высоким содержанием изотопа ^{14}C возможно воздействие β -излучения на реагенты, растворитель и готовый продукт. Если соединение особенно чувствительно к радиации, то стараются хранить не его, а его более стабильный предшественник, получая требуемое меченое соединение непосредственно перед использованием.

Примером химического синтеза с использованием в качестве исходного реагента $\text{Ba}[^{14}\text{C}]\text{CO}_3$ является реакция получения дважды меченого ^{14}C -глицина:



Синтез при β -распаде изотопов, входящих в молекулу. При β -распаде изотопов тяжелых атомов, входящих в молекулы того или иного соединения, 80–90% молекул получается с зарядом $1+$ и 10–20% — с более высоким зарядом. Кроме того, образующиеся молекулы и молекулярные ионы имеют электронное возбуждение. Такие молекулы неустойчивы, а их превращения приводят к образованию новых молекул, включающих продукт β -распада материнского радионуклида. Если дочерний изотоп радиоактивен, то получается меченное радиоактивным изотопом соединение. В процессе β -распада могут получаться устойчивые молекулярные ионы, которые в дальнейших химических превращениях стабилизируются в виде соответствующих соединений.

Например, при β -распаде ^{131}I может быть синтезировано соединение ксенона:



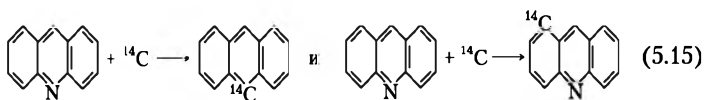
Радиационный синтез. При радиоллизе химических соединений, особенно органических, образуются радикалы, при взаимодействии которых получается смесь продуктов. Если вещество — донор радиоактивных атомов, обладает высокой удельной активностью, радиационный синтез может идти как под действием внешнего облучения, так и под влиянием самооблучения. Радиационно-химический синтез приводит к сложной смеси меченых соединений, что усложняет выделение полученных меченых веществ и в то же время дает возможность получать радиационным синтезом ряд соединений.

Синтез в потоке ускоренных ионов. При помощи ионов, содержащих радиоактивные атомы, можно синтезировать меченые соединения, например, метить углерод в органических соединениях. Здесь трудно обеспечить направленный синтез. Продукты реакций ускоренных ионов качественно сходны с продуктами реакций горячих атомов.

Синтез в электрическом разряде. Электрический разряд, проходящий в парах органических веществ, порождает ионы и радикалы, в результате взаимодействия которых образуются новые вещества. Если электрический разряд проходит в парах радиоактивного вещества или в смеси веществ, то образуется смесь меченых соединений. Этот способ имеет те же преимущества и недостатки, что и радиационный синтез.

Горячий синтез. Под «горячим» синтезом понимается синтез, происходящий в результате взаимодействия радиоактивных атомов отдачи, получающихся при ядерных реакциях с окружающими молекулами или в результате радиоактивного распада. При этом образуются меченые более сложные соединения — продукты присоединения или конденсации, и более простые соединения — продукты разложения исходного вещества. Образовавшаяся сложная смесь меченых продуктов требует эффективных методов разделения.

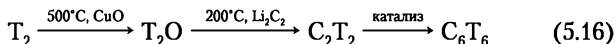
Одна из основных реакций горячих атомов углерода, образующихся по реакции $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ — реакция замещения. При этом для атомов отдачи углерода замещение углерода, азота, кислорода, галоидов возможно при столкновениях типа билиардных шаров. Примерами являются замещения на ^{14}C стабильных ^{12}C и ^{14}N в кольце ароматических соединений. При бомбардировке нейтронами акридина в ядерном реакторе из облученного образца выделяются меченые антрацен и акридин. Оба продукта образуются путем замещения атомов углерода и азота в исходном соединении на ^{14}C :



Важным реакторным изотопом является тритий, получаемый по реакции $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$. Газообразный тритий производится в виде чистого изотопа с удельной активностью примерно 2,79 Ки/мл (при нормальных условиях), что позволяет готовить его соединения с весьма высокой активностью. Тритий поставляется в запаянных стеклянных ампулах или в виде

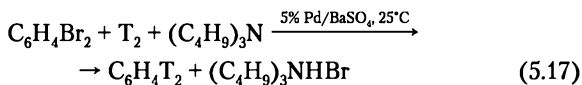
третида урана (III) UT_3 , из которого тритий извлекают контролируемым нагревом. К сожалению, значительная радиационная нестойкость высококонцентрированных соединений трития мешает его использованию без носителя в химических и биологических исследованиях. Помимо T_2 тритий выпускается в виде НТО и T_2O .

Тритий удается вводить в молекулы довольно простыми способами, например



Для введения трития в ненасыщенные органические соединения применяют реакции восстановления либо газообразным тритием в условиях гетерогенного катализа, либо тритием «в момент выделения», либо тритированием литий-алюмогидридом.

Часто, чтобы заместить на тритий водород органической молекулы, предварительно замещают его атомом галогена, например:



Иногда используется гидратация органических веществ тритиевой водой, например:



Тритированные органические соединения часто синтезируют методами изотопного обмена водорода. Как известно, с атомом трития в T_2O легко обмениваются атомы водорода, связанные в органических соединениях с атомами кислорода, азота или серы, тогда как атомы водорода, связанные с атомами углерода, обмениваются крайне медленно или вообще не обмениваются. Большие возможности получения тритированных органических соединений дает изотопный обмен в кислых и основных неводных средах. Примерами являются обменные реакции тритийсерной кислоты с бензолом, нафталином или с насыщенными углеводородами, в молекулах которых имеется третичный атом углерода.

Если в молекуле, подлежащей пометке, содержится ряд одинаковых атомов в одинаковом положении, то происходит пометка всех одновременно. Если связи не одинаковы, то степень вхождения радиоактивных атомов в процессе обмена для каждого положения своя и удельная активность соедине-

ния по разным связям неодинакова. При контакте различных веществ с газообразным тритием происходит обмен водорода на тритий. Он имеет место у метана, этана, толуола, 3,5-динитробензамида, витамина В12 и др. В процессе обмена в результате распада трития в молекуле T_2 происходит образование и ряда других меченых по тритию продуктов. Например, из метана в присутствии T_2 образуются молекулы углеводородов, содержащие тритий с числом углеродных атомов от 1 до 6.

Метод, основанный на обмене газообразного трития с тритием в органическом веществе, позволяет получать высокоактивные препараты соединений, имеющих алифатические и ароматические связи C—H (гексан, толуол, сахара, холестерин).

В отдельных случаях введение трития в органические молекулы осуществляется при облучении нейтронами порошкообразных смесей органического вещества и солей лития. Тритиевые ядра отдачи, возникающие вследствие реакции ${}^6Li(n, \alpha)T$, замещают атомы водорода органических молекул. Недостатками последних двух методов введения метки является неопределенность расположения атомов трития в молекуле и образование загрязнений высокой активности вследствие радиационных разрушений.

Удельная активность, которую можно ввести в молекулу, зависит от используемого радионуклида и числа замещенных атомов в молекуле. В теории максимально возможная удельная активность ${}^{14}C$ равна 62,4 мКи на ммоль. На практике при введении в молекулу одного атома ${}^{14}C$ в лучшем случае достигается 40—60 мКи на ммоль. Если в молекулу удастся ввести два атома ${}^{14}C$, то можно получить удельную активность порядка 100 мКи/ммоль.

Синтез меченых соединений требует постоянного контроля за составом и радиоактивностью получаемых продуктов. Периодический контроль особенно необходим при длительном хранении меченых веществ из-за возможных процессов радиолитического разложения. Аналитический контроль за мечеными соединениями включает определение таких параметров, как химическая идентичность молекулы; химическая чистота; радиохимическая чистота (иногда — радионуклидная и изотопная чистота); удельная активность; место (места) расположения метки внутри молекулы.

Идентификацию меченых соединений проводят методами радиохроматографии и масс-спектрометрии. Метод ионно-обменной хроматографии позволяет по времени удержания

(в сравнении с эталоном) судить о типе химического соединения, а по площади хроматографического пика определять его активность, тем самым находя удельную радиоактивность соединения. Одновременно определяется химическая чистота продукта. В некоторых случаях хорошие результаты дает метод тонкослойной хроматографии. Часто химическую идентификацию, определение удельной радиоактивности и радиохимической чистоты продукта проводят методом электрофореза в слое геля. Различают два варианта этого метода: одномерный (многониточным счетчиком Гейгера измеряется удаление меченого вещества от линии старта) и двумерный (радиационное поле регистрируется приложенной к гелю пластинкой с ядерной фотоэмульсией или методом радиолюминисценции с цифровой фоторегистрацией).

Радиохимическую чистоту продукта (наличие посторонних радионуклидов) определяют спектроскопией ионизирующих излучений. Спектроскопия и радиохроматография используется и для контроля радиоизотопной чистоты, которая важна, если в одну молекулу вводятся два разных изотопа одного и того же элемента. При этом определяется доля конкретного радионуклида в смеси всех изотопов. Термин «изотопная чистота» обычно относится к стабильным изотопам. Отсутствие нерадиоактивных примесей проверяется путем очистки препаратом методами перекристаллизации, экстракции или хроматографии. При отсутствии примесей удельная активность должна сохраняться постоянной после каждой последовательной стадии очистки.

5.4.2. Радиоактивные изотопы в аналитической химии

Радиоактивные изотопы нашли применение в аналитической химии как для количественного анализа, так и для контроля чистоты разделения компонентов смеси. Радиометрический анализ обладает высокой чувствительностью: если обычными аналитическими методами удастся определить изотопы массой $1 \cdot 10^{-6}$ г, то современные радиометрические приборы позволяют измерять радиоактивные изотопы, масса которых составляет $1 \cdot 10^{-18}$ — $1 \cdot 10^{-20}$ г.

К сфере аналитического применения радиоактивных индикаторов относятся методы активационного анализа, определения возраста геологических и археологических объектов, прямого определения химических элементов с помощью радиоактивных элементов, метод радиоаналитических реа-

гентов, изотопного обмена, радиометрического титрования, изотопного разбавления, методы анализа, основанные на поглощении и отражении α -, β -, γ - и нейтронного излучений, радионуклидный рентгенофлюоресцентный анализ, радиоиммунологический анализ и др.

В качестве примера рассмотрим метод изотопного разбавления.

Метод изотопного разбавления — *метод количественного определения вещества, находящегося в сложной смеси, когда полное выделение его затруднено или невозможно.*

Метод изотопного разбавления основан на использовании индикатора — элемента, имеющего отличный от природного изотопный состав. Изменение изотопного состава природного элемента, обусловленное добавлением известного количества индикатора, позволяет вычислить содержание определяемого элемента. Метод обладает высокой чувствительностью и точностью, которые зависят от выбора оптимального соотношения элемента и индикатора-разбавителя. Этот метод применим для определения содержания любого элемента, состоящего из двух или более стабильных изотопов. Необходимость определения массы элемента, выделенного из смеси изотопов, ограничивает возможности метода.

В процессе анализа к анализируемому веществу добавляют дозированное количество изотопного индикатора и по степени его разбавления судят об исходном количестве вещества. Этот метод используется в анализе сложных смесей и элементов, близких по своим химико-аналитическим свойствам. Он позволяет при неполном выделении определяемого элемента количественно его определять. В этом его преимущество, поскольку обычное количественное определение требует полного отделения исследуемого вещества от примесей, что весьма затруднительно, а часто невозможно. Кроме того, обычные методы химического анализа часто неприемлемы для определения очень малых количеств вещества. Анализ методом изотопного разбавления не требует количественного отделения исследуемых веществ, нужно лишь выделить в чистом виде небольшую часть элемента, т.е. метод применим в том случае, если определяемое вещество удастся выделить в чистом виде, но с низким выходом.

Метод изотопного разбавления имеет много вариантов: прямое изотопное разбавление, обратное изотопное разбавление, двойное изотопное разбавление, производное изотопное разбавление, субстехиометрическое изотопное разбавле-

ние, двойное субстехиометрическое изотопное разбавление, обратное двойное субстехиометрическое изотопное разбавление, суб-, суперэквивалентный метод изотопного разбавления и др. Однако основными вариантами являются: 1) прямое изотопное разбавление — «неактивный» элемент можно определить с помощью его радиоактивного изотопа; 2) обратное изотопное разбавление — содержание изотопного носителя определяется в растворе радиоизотопа этого элемента. Оба варианта основаны на определении изменения удельной активности смешанных радиоактивных и стабильных изотопов определяемого элемента.

Радиохимический вариант метода изотопного разбавления основан на определении изменения удельной активности, которое имеет место при смешении радиоактивного и стабильных изотопов элемента. Применение метода изотопного разбавления предполагает, что закон постоянства изотопного состава элементов соблюдается, химические свойства радиоактивного и неактивного изотопов неразличимы и реакции изотопного обмена радиоизотопа с «третьими» компонентами смеси не происходят. При анализе к анализируемой смеси добавляют некоторое количество соединения, меченного одним из радиоизотопов и по своему составу совпадающего с определяемым компонентом. Удельная активность добавления радионуклида должна быть хорошо определена. После смешения отбирается проба и определяется изотопный состав смеси. Массу выделенной части определяют, используя любой из методов количественного анализа, например: экстракцию, гравиметрию, ионнообменную хроматографию др., а для определения количества выделенного компонента применяют спектральный, электрохимический и другие методы. Предел обнаружения ограничен необходимостью определения массы выделенной доли вещества. По изменению удельной активности можно определить ничтожно малые количества веществ, не поддающиеся взвешиванию.

В классическом варианте при методе изотопного разбавления определение компонента основано на изменении удельной радиоактивности (a) при разбавлении в ходе анализа. К раствору, в котором содержание m_x анализируемого вещества неизвестно, добавляют известное количество m_{cr} того же вещества, меченного радионуклидом с удельной радиоактивностью, определяется из соотношения

$$a_1 = A/m_{cr}, \quad (5.19)$$

где A — общая радиоактивность.

Радиоактивный изотоп в анализируемую смесь может быть добавлен в виде определяемого вещества или вещества, легко вступающего в изотопный обмен радиоактивным изотопом с определяемым. Другие компоненты смеси не должны вступать в изотопный обмен с радиоактивным изотопом добавленного радиоактивного вещества.

После перемешивания раствора и достижения равновесного распределения изотопов между введенным и анализируемым веществами из раствора выделяют часть анализируемого вещества, измеряют его массу m_1 и радиоактивность a_1 . Его удельная радиоактивность a_2 равна удельной радиоактивности вещества в растворе после смешения:

$$a_2 = A_1/m_1 = A/(m_{\text{ст}} + m_x). \quad (5.20)$$

Из уравнений для a_1 и a_2 находят

$$m_x = m_{\text{ст}}(a_1/a_2 - 1) = m_1(A/A_1) - m_{\text{ст}}. \quad (5.21)$$

Предел обнаружения ($1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}\%$) ограничен пределом измерения массы выделенной доли вещества соответствующим методом.

Применение субстехиометрического выделения (СВ) позволяет избежать определения массы выделенного соединения, проводить определение только по измерению активности и снизить предел обнаружения до $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-7}\%$. В СВ количественно выделяют часть определяемого компонента, меченного радионуклидом, путем перевода (обычно на примерно 60%) в другую химическую форму добавлением количеств реагента, недостаточных, по сравнению со стехиометрией (т.е. субстехиометрических). К стандартному и анализируемому растворам, в которые было введено одинаковое количество радионуклида определяемого компонента, добавляют реагент в равных субстехиометрических количествах. Реагент должен полностью расходоваться на образование соединения с определяемым компонентом, а продукт реакции — легко отделяться от исходного вещества. Состав соединения должен быть постоянным. Продукты реакции выделяют (точно равные весовые количества определяемого элемента, т.е. $m_1 = m_{\text{ст}}$) и измеряют их активность $A_{\text{ст}}$ (стандартный раствор) и A_x (анализируемый раствор). Значения m_x находят по формуле

$$m_x = m_{\text{ст}}(A_{\text{ст}}/A_{x-1}). \quad (5.22)$$

Методика позволяет определять следовые количества элементов, так как радиоактивность изотопов, находящихся в ультрадисперсном растворе, легко измерить. В то же время ос-

тается в силе важное преимущество метода: отсутствие необходимости полного выделения элемента из анализируемой смеси. Это особенно важно, когда проводится определение элементов в веществах высокой чистоты при разбавлении не менее $1:1 \cdot 10^8$.

В варианте двойного изотопного разбавления метода к двум аликвотам анализируемого раствора добавляют известные количества m_1 и m_2 радионуклида определяемого элемента ($m_1 \neq m_2$) и, используя прием СВ, измеряют выделенную активность A_1 и A_2 . Содержание элемента находят по формуле

$$m_x = \frac{m_1 m_2 (A_2 - A_1)}{m_2 A_1 - m_1 A_2}. \quad (5.23)$$

Этот вариант применяют, когда нет возможности приготовить стандартный раствор с химическим составом, близким к анализируемому. Здесь одинаковыми количествами радионуклида метят два раствора: стандартный, содержащий $m_{\text{ст}}$ определяемого вещества, и анализируемый, к которому добавляют $km_{\text{ст}}$ этого вещества ($1 > k > 0$). Используя прием СВ, измеряют активность выделенных частей раствора $A_{\text{ст}}$ и A_x , тогда

$$m_x = m_{\text{ст}} (A_{\text{ст}}/A_x - k). \quad (5.24)$$

Преимущество этого варианта — меньшее влияние погрешностей радиометрических измерений на результаты анализа. В суб-, суперэквивалентном методе используют две серии аликвот анализируемого раствора. Первая серия растворов содержит одинаковое количество определяемого элемента (x), вторая серия — также одинаковое количество определяемого элемента, но большее, чем x , в ζ раз. К растворам первой серии последовательно приливают нарастающие количества (y) нерадиоактивного нуклида определяемого элемента. Затем к растворам первой и второй серий добавляют одинаковое количество реагента и измеряют радиоактивность проб (соответственно A в первой серии и A_0 во второй серии). Варьируя ζ , можно построить график зависимости отношения A_0/A от y . Точка пересечения двух кривых (изоконцентрационная точка) позволяет определить x .

5.4.3. Метод радиоактивных индикаторов в физической химии

Метод радиоактивных индикаторов (МРИ) нашел применение в таких областях физической химии, как термодинамика (определение давлений насыщенных паров, парциаль-

ных давлений паров компонентов различных смесей), кинетика (определение скоростей и механизмов таких реакций, как перегруппировки, реакции изомеризации и таутомерии, гомо- или гетеролитические реакции, реакции, идущие через образования свободных радикалов, реакции окисления и восстановления, каталитические реакции, процессы коррозии, электрохимические реакции, а также реакции по исследованию равноценности химических связей в молекуле), реакции термического анализа и др.

В качестве примера рассмотрим применение МРИ в адсорбции и катализе.

Методом изотопных индикаторов изучают характер распределения веществ и пути их перемещения. Изотопный индикатор вводят в ту или иную систему и через определенные промежутки времени устанавливают наличие радионуклида в различных ее частях. Наиболее наглядные картины распределения получаются без разрушения образца при помощи радиоавтограмм.

При исследовании процессов адсорбции газов и паров пористыми адсорбентами существенное внимание уделяют измерению степени неоднородности поверхности и определению спектров энергий взаимодействий адсорбат — адсорбент. С этой целью используют дифференциальный изотопный метод.

Дифференциальный изотопный метод позволяет получить важную информацию об энергетической неоднородности активной поверхности адсорбента или катализатора. В частности, он позволяет отличать адсорбционные эффекты, обусловленные взаимодействием адсорбированных частиц, от адсорбционных эффектов, обусловленных неоднородностью поверхности адсорбента. В методе на поверхности твердого тела адсорбируют какой-нибудь газ (например, изотопы водорода — стабильный протий ^1H , и радиоактивный тритий ^3H), а затем — тот же газ, но с иным изотопным составом. Если радионуклид адсорбируется первым и занимает наиболее активные центры, а затем на менее активных центрах адсорбируется стабильный изотоп и адсорбционная активность различных центров после адсорбции не изменяется, то стабильный изотоп будет десорбироваться раньше, чем радиоактивный. Но если все центры однородны, то наблюдается смешение изотопов (изотопные формы удаляются в той же пропорции, в какой они находились на поверхности). Таким образом, если поверхность однородна, то при десорбции с по-

верхности все время будет выделяться газ, имеющий средний изотопный состав. Если же поверхность неоднородна, то вначале десорбируются молекулы с тех активных мест поверхности, для которых энергия активации десорбции наименьшая. В результате с неоднородной поверхности снимаются порции продуктов разного изотопного состава, а с однородной поверхности состав всех снимаемых порций одинаков. Применяя последовательные акты сорбции-десорбции, можно детально изучить форму энергетического спектра адсорбции.

Применение изотопов для исследования кинетики химических реакций позволяет определить скорости образования и расходования промежуточных продуктов, установить последовательность образования промежуточных веществ, найти продукты, образующиеся параллельно из одного и того же исходного вещества, а также выяснить, какие связи разрываются в процессе реакции.

С целью определения последовательности стадий в сложных химических процессах используют изотопный кинетический метод, позволяющий рассчитать скорости образования и расходования промежуточного продукта и определить его предшественников, если сам продукт и его предшественники являются устойчивыми веществами и их можно выделить в чистом виде. При установлении последовательности образования промежуточных продуктов в реакции в исходную смесь реагентов поочередно добавляют индикаторное количество предполагаемых промежуточных продуктов, меченных радиоактивным изотопом, и затем регистрируют изменения концентрации и радиоактивности всех веществ во время реакции. При этом каждое вещество выделяют из смеси и определяют его удельную радиоактивность. Так, если в сложной химической реакции вещество A превращается в X , а затем X превращается в B ($A \rightarrow X \rightarrow B$), то скорость расходования X должна быть равна скорости образования B . Введя в систему малую, не влияющую на кинетику процесса добавку вещества X , меченного радиоактивным изотопом, и измерив одновременно удельную радиоактивность и концентрацию вещества X по ходу процесса, определяют скорость образования X и, зная скорость накопления X , находят скорость v_X расходования X . Если вещество B образуется из X , то после введения в систему меченого X радиоактивность появляется и в B . Измеряя активность вещества B и его концентрацию $[B]$ по ходу реакции, рассчитывают скорость v_B образования B . Если $v_B = v_X$, то B образуется из X , причем это

единственный или, по крайней мере, основной путь образования *B*.

Применение кинетического изотопного метода требует выделения исследуемого вещества из реагирующей смеси либо в чистом виде, либо в виде какого-либо производного с последующим измерением удельной активности выделенного образца.

Кинетический изотопный метод применяется для определения последовательности и скорости образования промежуточных продуктов сложной реакции, изучения конкуренции радикальных реакций, относительной роли внутри- и межмолекулярной изомеризации органических веществ и т.п. Используя данные, полученные при помощи изотопного метода, можно управлять химическим процессом с целью увеличения выхода ценных промежуточных и конечных продуктов.

5.4.4. Метод радиоактивных индикаторов в материаловедении

Радионуклиды нашли применение в диффузионно-структурном анализе твердых тел и твердофазных процессов.

При создании нового функционального или конструкционного материала существенное внимание уделяется пространственной и химической организации твердого тела, способной обеспечить требуемый комплекс его свойств. Решение этой задачи невозможно без привлечения методов оперативного контроля за пространственной структурой материала, степенью и характером его дефектности и изменением этих параметров под влиянием различных воздействий.

Высокая чувствительность диффузионных явлений к строению веществ стимулировала разработку нового метода диагностики твердых тел и твердофазных процессов — диффузионно-структурного анализа (ДСА). Направление науки, в котором используется ДСА названо диффузионным материаловедением. Эта группа методов основана на использовании процессов растворения и диффузии специальным образом подобранного вещества (зонда) с целью изучения неоднородностей структуры объекта исследования и их изменений в пространстве и времени. В отличие от традиционных методов структурного анализа (таких, как рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия и др.), позволяющих получить информацию главным образом об упорядоченных участках твердого тела, ДСА дает прямую информацию о дефектных, разупорядоченных областях материала. Для струк-

турных целей в качестве молекулярных зондов используют различные диффузаны: газы и пары, нейтральные и заряженные примеси, собственные ионы решетки и др. Особенно широко для диффузионной дефектоскопии материалов применяются тяжелые радиоактивные благородные газы.

Важную роль в диффузионно-структурном анализе играют радиоактивные изотопы. Применение методов томографии на мигрирующих по поверхности или объему объекта исследования источниках излучения позволяет провести восстановление пространственного распределения радионуклида в твердом теле, а затем осуществить реконструкцию среды. Метод радиоактивных индикаторов обеспечивает возможность проведения экспериментов при сверхнизких концентрациях зонда, при которых возрастает чувствительность процессов диффузии к дефектам структуры. Использование радионуклидов позволяет визуализировать транспортные процессы в материале, увеличивает чувствительность и разрешающую способность методики, делает ее высокоселективной при исследовании одновременно (параллельно или встречно) нескольких молекулярных зондов. Отметим, что некоторые методики ДСА (например, декорирование дефектов конструкционных материалов и эманационно-термический анализ) возможны только при использовании радиоактивных изотопов.

Радиоактивная газосорбционная дефектоскопия входит в систему методов неразрушающего контроля промышленных материалов и изделий. Способ применяют для выявления невидимых невооруженным глазом дефектов поверхности конструкционных и функциональных материалов. Метод позволяет выделять сравнительно крупные дефекты: трещины, поры, отдельные крупные включения и т.п. (размером в несколько микрон и выше), расположенные на поверхности или в тонком приповерхностном слое образца. Он базируется на способности молекулярного зонда сорбироваться в дефектах и обнаруживать себя в присутствии в его составе радиоактивных изотопов.

Методика основана на выдержке объекта исследования в среде радиоактивного зонда с последующим автордиографированием его поверхности или срезов. В качестве примера использования β -излучающих зондов на рис. 5.5 приведено сравнение фотографий структуры полиэтилена в поляризованном свете и автордиограмм тех же участков полимера, насыщенных красителем, меченным тритием. Видно, что зонд эффективно декорирует сферолиты, причем различные

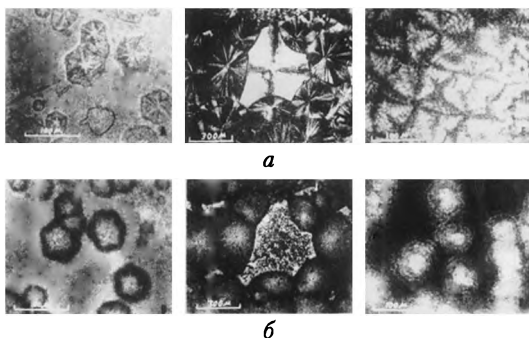


Рис. 5.5. Распределение меченого триэтилом красителя в полиэтилене:

а — фотографии структуры полимера, снятые в поляризованном свете (отчетливо видны сферолиты); *б* — авторадииограммы, снятые с тех же участков образцов

типы сферолитов декорируются по-разному. Измерив локальную плотность потемнения можно оценить степень дефектности различных участков сферолитов.

Микротомография неоднородных сред аналогична медицинской томографии: в исследуемый объект вводится радиоактивное вещество и методами радиометрии изучается его миграция по материалу и накопление в зонах интереса (например, дефектах структуры). После реконструкции радиационного поля вокруг объекта исследования получают объемное распределение зонда в твердом теле, регистрируют его изменение в пространстве и времени и по характеру этих изменений судят об особенностях строения гетерогенного тела и его изменениях в результате внутренней нестабильности или из-за внешних воздействий на изделие. Малые размеры как самого образца, так и неоднородностей структуры требует от методов томографии высокого разрешения (порядка долей микрона). Здесь используемое в медицинской томографии высокопроникающее γ -излучение неприменимо. В микротомографии используются диффузионные зонды, меченные радионуклидами, испускающими α - или мягкое β -излучение. Пример использования диффундирующего α -излучающего радиоактивного благородного газа (^{222}Rn) для декорирования спиралевидного дефекта, пронизывающего толщину фольги, приведен на рис. 5.6.

Микротомография часто применяется в статических условиях, когда неоднородность радиационного поля возника-



Рис. 5.6. Декорирование спиралевидного дефекта, пронизывающего всю толщину пластины (дефект составлен из отдельных центров адсорбции) радиоактивным зондом (α -излучателем) в режиме стационарной проницаемости мембраны

ет из-за различия в значениях локальных констант растворимости радиоактивного газа в твердом теле. Пример обработки авторадииограммы пластины, в объеме которой некоторые компоненты структуры сферической формы адсорбировали аномально большое количество диффузионного радиоизотопа, меченного β -излучающим радионуклидом, приведен на рис. 5.7. Однако лучшие результаты дает применение движущихся (диффундирующих) источников излучения. Здесь неоднородность радиационного поля создается из-за различия как

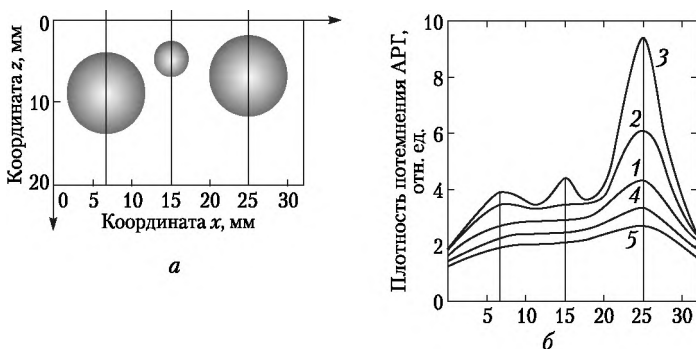


Рис. 5.7. Схема экстраполяции кривой сканирования авторадииограммы (реконструкция радиационного поля: подавление помех, определение глубин залегания крупных скоплений зонда, количества адсорбированного в конкретном дефекте зонда, глубины залегания дефекта, его формы):

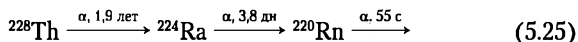
a — расположение источников; *б* — распределение дозового поля по АРГ (кривая измерения распределения плотности потемнения авторадииограммы): 1 — экспериментальная кривая; экстраполяция поля: 2 — вниз на глубину z_0 ; 3 — вниз на глубину $2z_0$; 4 — вверх на высоту z_0 ; 5 — вверх на высоту $2z_0$

локальных констант растворимости, так и локальных коэффициентов диффузии. Важное значение имеет возможность использования молекулярных зондов различных размеров, так как по мере уменьшения величины молекулы зонда в диффузионный анализ вовлекаются все более труднодоступные элементы гетерогенной структуры.

Проведение томографии при различных температурах позволяет рассчитать энергетические характеристики элементов структуры: спектр глубин потенциальных ям, высот барьеров на их входах, емкости по отношению к зонду и т.п. На последнем этапе определяют топологию трубок тока и их пропускную способность, т.е. оценивают транспортную связность элементов структуры (например, разграничивают замкнутую, открытую и сквозную пористость). На рис. 5.8 приведен пример декорирования сквозного дефекта диффундирующим ^{222}Rn .

При наличии в образце структурных превращений типа генерации и отжига дефектов проводится расчет кинетических параметров этих процессов. Томография используется для расчета термодинамических и кинетических параметров, определяющих динамику изменения элементов структуры, стимулированного внешними воздействиями на образец или внутренней нестабильностью материала.

Наиболее старым вариантом ДСА является эманационно-термический анализ, в котором регистрируется скорость выделения ^{220}Rn при постоянной скорости образующегося из соли тория, нанесенной на поверхность или введенной в объем твердого тела. Атомы торона образуются по схеме:



В данной цепочке имеет место вековое равновесие: скорость генерации торона постоянна.

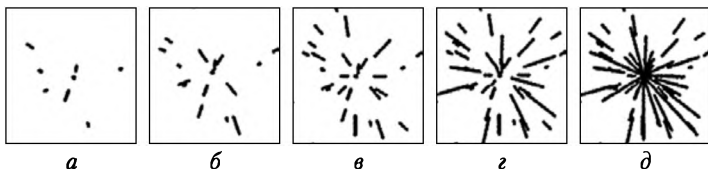


Рис. 5.8. Декорирование тонкого цилиндрического дефекта, перпендикулярного к поверхности изделия, диффундирующим α -излучающим газовым зондом (^{222}Rn)

Трековые авторадииграммы с выходной поверхности образца снимали через различные времена после начала диффузии: $t = 10$ (а); 100 (б); 200 (в); 400 (г) и 600 (д) с. Время экспозиции образца на фотоматериале 10 с

Меченый образец помещают в установку для комплексного эманационно-термического анализа (ЭТА). В ходе эксперимента проточным детектором α -излучения регистрируют изменения потока торона ($J(T)$ — ЭТА-кривая) выделяющегося из материала, в режиме линейного нагрева образца (поток торона пропорционален эманлирующей способности). Аппаратура автоматически и непрерывно регистрирует температуру образца, дифференциальную разность температур, изменение линейных размеров образца (в некоторых случаях — потерю веса образца). Иногда снимают кривые охлаждения или циклы многократного нагрева — охлаждения.

Эманирование твердых тел складывается из эманирования за счет отдачи и эманирования за счет диффузии. Поток торона из материала зависит от геометрической формы и размеров образца, величин пробегов атомов отдачи радия и торона, начальной функции распределения материнских нуклидов эманации по объему материала, периодов распада трех основных радионуклидов. При этом эманирование за счет отдачи дополнительно зависит от пробегов всех атомов отдачи, вовлеченных в процесс выделения торона, площади удельной поверхности образца и степени выраженности рельефа поверхности. Эманирование за счет диффузии зависит от начальной функции распределения торона по объему материала, от удельной площади поверхности, от величины коэффициента диффузии (при выполнении аррениусовской зависимости — от величин частотного множителя D_0 и от энергии активации диффузии Q_D), а также от скорости нагрева.

Изменение эманирования в режиме нагрева можно представить в виде:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_0 + \varepsilon_D(T), \quad (5.26)$$

где ε_0 — эманирование при комнатной температуре, в основном представляющее собой эманирование за счет отдачи; $\varepsilon_D(T)$ — изменяющаяся во времени составляющая, зависящая от эффектов отдачи и диффузии, температуры, а также от типа и топологии развития твердофазного процесса.

Для высокодисперсных порошков и при отсутствии твердофазных процессов поток радона из образца можно оценить по формуле

$$\varepsilon_D = \frac{3}{y} \left[\coth(y) - \frac{1}{y} \right], \quad (5.27)$$

где $y = r_0 \sqrt{\frac{\lambda}{D(T)}}$; λ — постоянная распада ^{220}Rn ; r_0 — радиус зерен порошка.

При нагреве образца и при отсутствии в материале структурных превращений или изменения поверхности эманлирующая способность увеличивается, причем вид функции $\varepsilon_D(T)$ определяется в основном характером влияния температуры на величину коэффициента диффузии радона, т.е. видом функции $D(T)$, которая обычно подчиняется закону Аррениуса:

$$D(T) = D_0 \exp(-Q_D/RT), \quad (5.28)$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель диффузии; Q_D [Дж/моль] — энергия активации диффузии торона; $R = 8,31$ Дж/град·моль — газовая постоянная.

В общем виде график температурной зависимости эманлирующей способности (рис. 5.9) имеет S-образную форму. Однако часто температурная зависимость потока торона из однородной среды, в которой не происходит каких-либо изменений в геометрии или структуре материала, описывается простой экспоненциальной зависимостью (но с энергией активации в два раза ниже, чем энергия активации диффузии торона по данному материалу).

При наличии каких-либо процессов изменения структуры материала (фазовые переходы, отжиг радиационных или

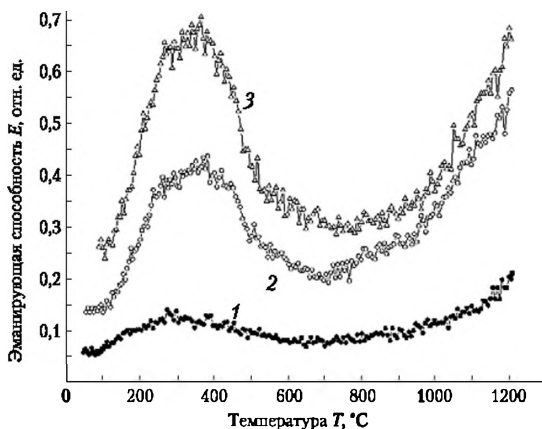


Рис. 5.9. Эманационно-термический анализ перовскита:

1 — исходный титанат кальция; 2 — титанат кальция, облученный до дозы $1 \cdot 10^{14}$ част/см²; 3 — титанат кальция, облученный до дозы $1 \cdot 10^{15}$ част/см²

природных дефектов, спекание) температурную зависимость эманирования можно схематически представить в виде:

$$\epsilon(T) = \epsilon_0 + \epsilon_D(D, T) \cdot \Psi(T). \quad (5.29)$$

В случае если структурное превращение подчиняется формальной кинетике химической реакции 1-го порядка, функция $\Psi(T)$ имеет вид:

$$\Psi(T) = 1 - 0,5 \cdot \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{T - T_m}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right], \quad (5.30)$$

где T_m — температура максимальной скорости твердофазного процесса; σ — дисперсия (полный интервал температур превращения $\Delta T = 3\sigma$).

При росте температуры коэффициент диффузии — возрастающая функция, а $\Psi(T)$ при спекании — ниспадающая функция, поэтому на ЭТА-кривой возможно появление пиков. В рамках модели последовательных процессов ЭТА-кривую разбивают на несколько участков, причем в каждом интервале температур процесс описывается своими конкретными функциями $D_i(T)$ и $\Psi_i(T)$.

В качестве примера приведем результаты исследования эманационно-термическим анализом процесса отжига радиационных дефектов. Объектом исследования служили образцы метатитаната кальция, CaTiO_3 , со структурой перовскита, облученные до различных доз ускоренными ионами криптона (флюенс до $1 \cdot 10^{15}$ ион/см², энергия ионов Kr^+ 4 МэВ). Кривые изменения потока торона от температуры (см. рис. 5.9) демонстрируют, что увеличение потока пропорционально дозе введенного криптона. При температуре 300°C происходит отжиг радиационных (и отчасти, природных) дефектов, после чего эманирование возрастает по экспоненциальному закону.

ЭТА-кривые отражают изменения химического состава и структуры тонкого приповерхностного слоя. Математическая обработка показала, что эманационный пик при температуре 300°C может быть разложен на два эффекта (рис. 5.10, кривые 2 и 4). Низкотемпературный участок (20–300°C) ЭТА-кривой представляет собой хорошо образованный пик, отражающий процессы образования и диффузии к поверхности комплексов торона с подвижными дефектами с последующей диссоциацией этих комплексов, сопровождающейся переходом атомов торона в малоподвижную форму. Такими дефектами могут быть анионные вакансии, дефекты радиа-

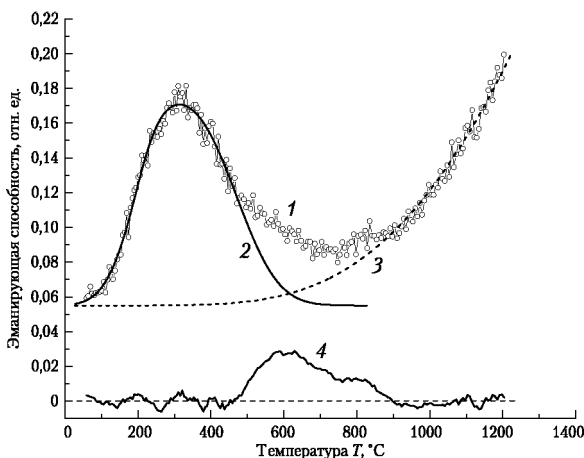


Рис. 5.10. Пример математической обработки данных эманационно-термического анализа (титанат кальция, облученный ускоренными ионами криптона до дозы 10^{15} см^{-2} , линейное нагревание образца в атмосфере аргона):

- 1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая кривая для ЭТА-пика; 3 — теоретическая кривая для экспоненциального участка ЭТА-кривой; 4 — разность между экспериментальной и суммой теоретических кривых

ционного и механического происхождения. Облучение перовскита ускоренными ионами криптона приводит к увеличению энергии активации эманирования: 42, 62 и 67 кДж/моль, для необлученного образца и образцов, облученных $1 \cdot 10^{14}$ и $1 \cdot 10^{15} \text{ ион} \cdot \text{см}^{-2}$, соответственно.

Эманационно-термический анализ неоднократно успешно применялся для изучения различных твердофазных процессов: фазовых переходов, твердофазных реакций, спекания и многих других.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Решение каких задач входит в сферу прикладной радиохимии?
2. Перечислите основные радионуклиды, получаемые в реакторах; на ускорителях.
3. На каком принципе работают лабораторные генераторы нейтронов?
4. На каких принципах основано действие радиоактивных часов?
5. Что такое изохрона и для каких целей она используется?

6. Как осуществляется радиоуглеродное датирование?
7. Перечислите основные особенности качественного и количественного активационного анализа.
8. Назовите стадии нейтронного активационного анализа.
9. Какую роль играет метод радиоактивных индикаторов в методе меченых атомов?
10. Как осуществляется горячий синтез меченых молекул?
11. Перечислите основные направления использования радионуклидов в аналитической химии.
12. Какую роль в радиометрическом анализе играет метод изотопного разбавления?
13. Перечислите основные направления использования радионуклидов для решения задач физической химии.

Задачи

1. В образце руды обнаружено одинаковое содержание ^{238}U и стабильного свинца. Чему равен возраст руды?

Ответ. $4,5 \cdot 10^9$ лет.

2. В образце метеорита обнаружено, что количество ^{40}Ag в 3 раза превышает количество ^{40}K . Определите возраст метеорита.

Ответ. $2,6 \cdot 10^9$ лет.

3. В урановой руде отношение числа ядер ^{238}U к числу ядер ^{206}Pb $\eta = 2,8$. Оценить возраст руды, считая, что весь свинец ^{206}Pb является конечным продуктом распада уранового ряда. Период полураспада ядер ^{238}U равен $4,5 \cdot 10^9$ лет.

Ответ. $t = 1,98 \cdot 10^9$ лет.

4. Определить возраст образца, в котором содержание ^{14}C составляет 25% от современного.

Ответ. 11 460 лет.

5. Образец свежеспиленного дерева имеет активность 14 расп/мин на 1 г природного углерода. Активность исследуемого образца имеет активность 4 имп/мин на 1 г. Определить его возраст.

Ответ. 10 360 лет.

6. Определить возраст древних деревянных предметов, если известно, что удельная активность изотопа ^{14}C у них составляет $3/5$ удельной активности этого изотопа в только что срубленных деревьях. Период полураспада ядер ^{14}C равен 5570 лет.

Ответ. 4105 лет.

7. Определить предел обнаружения мышьяка в образце, если используется источник медленных нейтронов с плотностью потока 10^{12} нейтр/(см²·с), а минимальная активность, которую можно надежно измерить, равна 100 имп/мин. Природный мышьяк состоит из единственного нуклида ^{75}As , для которого сечение захвата медленных нейтронов составляет 4,2 барн ^{76}As , образующийся из ^{75}As по реакции (n, γ), имеет период полураспада 1,15 сут. Коэффициент регистрации равен 0,08. Длительность облучения 24 ч, а промежу-

ток времени между окончанием облучения и измерением активности составляет 30 мин.

Ответ. $m_{\min} = 1,4 \cdot 10^{-9}$ г.

8. Требуется оценить возможность определения примесей натрия и кальция в неактивируемой основе путем нейтронного активационного анализа, если ориентировочное содержание примеси каждого элемент в облучаемом образце составляет 10^{-7} г. Облучение предполагается проводить на ядерном реакторе с плотностью потока 10^{12} нейтр/(см²·с) в течение 30 сут. Коэффициент регистрации излучения 0,1, а $J_{\min} = 50$ имп/мин.

Ответ. $J_{\text{Na}} = 5 \cdot 10^3$ имп/мин, $J_{\text{Ca}} = 5$ имп/мин. При заданных условиях кальций почти не активируется; поток нейтронов следует увеличить не менее чем на порядок.

9. В кровь человека ввели небольшое количество раствора, содержащего радиоизотоп ^{24}Na активностью $A = 2,0 \cdot 10^3$ расп/с. Активность 1 см³ крови, взятой через $t = 5,0$ ч, оказалась $A' = 16$ расп/(мин·см³). Период полураспада данного радиоизотопа 15 ч. Найти объем крови человека.

Ответ. 9,4 л.

10. Имеется 100 мл 0,1 моль/л раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ в этаноле и 50 мл 0,05 моль/л раствора NaI в этаноле. NaI содержит в качестве радиоактивной метки ^{131}I общей активностью 0,1 МБк. Рассчитать объемную удельную активность $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$ и Na^{131}I при равнораспределении.

Ответ. $a_{\text{C}_2\text{HI}} = 0,53$ кБк/мл, $a_{\text{NaI}} = 0,13$ Бк/мл; $a_{\text{C}_2\text{HI}} = a_{\text{NaI}} = 8000$ кБк/моль.

11. Измеряется активность ^{234}Th на радиометрической установке с коэффициентом регистрации $\phi = 0,1$. Среднее значение фона составляет 20 имп/мин. Найти предел обнаружения ^{234}Th , приняв, что можно надежно регистрировать число импульсов над фоном, численно равное фону.

Ответ. $4 \cdot 10^{-15}$ г.

12. Рассчитать предел обнаружения рубидия по излучению его радиоактивного изотопа ^{87}Rb ($T_{1/2} = 6,15 \cdot 10^{10}$ лет, массовая доля изотопа в природной смеси 17,8%), полагая, что с помощью имеющегося детектора можно надежно измерять скорость счета 10 имп/мин при коэффициенте регистрации $\phi = 0,2$.

Ответ. $1,2 \cdot 10^{-3}$ г.

13. Рассчитать массу калия в образце, если измеренная активность равна 150 имп/мин (без фона). Массовая доля радиоактивного калия ^{40}K в природной смеси изотопов составляет 0,012%, $T_{1/2}^{40}\text{K} = 1,39 \cdot 10^9$ лет, коэффициент регистрации β -излучения $^{40}\text{K} = 0,1$.

Ответ. 0,87 г.

14. Для определения содержания урана в руде провели измерение γ -активности препарата массой 2,4 г, приготовленного из этой руды. Значение $J = 1800$ имп/мин (без фона). Затем в аналогичных условиях измерили γ -активность образцового препарата, пригото-

ленного из руды такого же типа, но с известным содержанием урана (4,8%). Активность образцового препарата $J_{\text{обр}} = 2600$ имп/мин в течение 3,9 мин. Диаметры обоих препаратов одинаковы. Рассчитать содержание урана в исследуемой руде.

Ответ. 5,4%.

15. Оценить предел обнаружения ^{32}P и предел обнаружения элемента фосфора по заданной удельной активности. Коэффициент регистрации равен 0,1, а регистрируемая активность, которую можно надежно измерить, равна 20 имп/мин над фоном. Удельная активность вещества (в расчете на элемент) 2 МБк/г.

Ответ. 1,7 мкг.

16. Для контроля гравиметрического определения иодид-ионов в виде AgI в присутствии хлоридов взят раствор, содержащий NaI и NaCl , меченный изотопом ^{36}Cl с удельной активностью 1 266 000 имп/(мин·ммоль). Активность осадка массой 0,2352 г. составила 6870 имп/мин. Определить содержание хлорида, захваченного осадком AgI .

Ответ. 0,1%, что составляет систематическую погрешность анализа, обусловленную увлечением хлорид-ионов в осадок, лежит в пределах погрешности рассматриваемого метода.

17. Методом изотопного разбавления определяли содержание в растворе иодида натрия в присутствии бромидов. В ходе анализа из колбы, содержащей 100 мл исследуемого раствора, в стаканчики 1 и 2 были отобраны 2 порции по 10 мл. В стаканчик 3 для определения J_0 внесли 10 мл раствора NaI с концентрацией 0,03 моль/л. Затем в каждый стаканчик прилили по 1 мл раствора Na^{131}I , в котором концентрация NaI составляла 5,9 мг/мл. Для осаждения иодид-ионов в аммиачной среде в стаканчики 2 и 3 внесли по 3 мл раствора AgNO_3 с концентрацией 0,03 моль/л, а в стаканчик 1 — 2 мл такого же раствора. Активности осадков (без фона), измеренные в стандартных условиях, оказались равны 2200 имп/мин (стаканчик 1), 3280 имп/мин (стаканчик 2) и 4200 имп/мин (стаканчик 3). Рассчитать содержание иодид-ионов в исследуемом растворе.

Ответ. Среднее содержание иодид-иона во всей анализируемой пробе 500 мг.

18. Для определения цинка в присутствии сульфата Fe(III) к анализируемой пробе добавлен раствор, содержащий $^{65}\text{ZnCl}_2$ без носителя с активностью 22 100 имп/мин. После полного осаждения гидроксида Fe(III) , захватившего часть ионов Zn^{2+} , регистрируемая активность раствора стала 4800 имп/мин. Оставшийся в растворе цинк осадили в виде сульфида и после прокаливании осадка получили оксид цинка, содержание цинка в котором равно 0,0254 г, а активность 4800 имп/мин. Рассчитать массу цинка в анализируемой пробе.

Ответ. 0,117 г.

19. Определение малых количеств цезия проводили методом изотопного разбавления. Для приготовления радиоактивного рас-

твору к 100 мл раствора CsCl, содержащего 150 мкг/мл цезия (в расчете на элемент), добавили 0,1 мл радиоактивного раствора $^{137}\text{CsCl}$ без носителя. К двум равным объемам анализируемого раствора прибавили соответственно 1 и 2 мл полученного радиоактивного раствора с известным содержанием носителя. После создания значения pH 12 при помощи буферного раствора уравнивали объемы обеих проб и экстрагировали цезий одинаковыми объемами раствора тетрафенилбората натрия в нитробензоле (реагент взят в недостатке). После перемешивания растворов и разделения фаз активность в органической фазе для 1-й и 2-й проб найдена равной соответственно: $J_1 = 2750$ и $J_2 = 3860$ имп/мин. Рассчитать массу цезия в анализируемой пробе (комплексное соединение цезия в этих условиях экстрагируется количественно).

Ответ. 203 мкг Cs.

20. К раствору с неизвестным содержанием алюминия добавили раствор 0,38 мг фосфат-ионов, меченных изотопом ^{32}P . Общая внесенная в раствор активность составила 11 200 имп/мин. Найти содержание алюминия в анализируемом растворе, учитывая, что между PO_4^{3-} -ионом и ионом Al^{3+} протекает реакция: $\text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{AlPO}_4$.

Ответ. $L = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

21. Для определения растворимости PbI_2 при 25°C использовали образец, меченный ^{131}I . Активность 2 мл раствора оказалась 5080 имп/мин (без фона), а измеренная в аналогичных условиях активность 2 мл раствора Na^{131}I , использованного для синтеза $\text{Pb}^{131}\text{I}_2$, 2300 имп/мин. Содержание иода в растворе Na^{131}I равно $1,9 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Найти растворимость PbI_2 .

Ответ. $7,6 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

22. Рассчитать продолжительность центрифугирования водного раствора, отобранного из сосуда для определения растворимости, если при центрифугировании необходимо отделить все частицы размером $d \geq 2,5 \cdot 10^{-5}$ см. Частота вращения центрифуги $n = 3000$ об/мин, плотность частиц $1,2$ г/см³, расстояния x_1 и x_2 — соответственно 10 и 20 см. Центрифугирование проводят при 20°C , вязкость воды при этой температуре равна $1,005 \cdot 10^{-3}$ Па·с, форма частиц в растворе — шарообразная.

Ответ. 7 час. Следует использовать центрифугу с более высокой частотой вращения.

Глава 6

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ РАДИОХИМИЯ

В результате изучения данной главы и выполнения необходимого объема самостоятельных работ студент будет:

знать

- основные источники радиоэкологического риска;
- компоненты природной радиоактивности (космическое излучение, естественные радионуклиды в земной коре, атмосфере, пресных и соленых водах, в растениях и животных);
- особенности проблемы радона, причины ядерных аварий и их последствия;

уметь

- отбирать пробы естественных объектов и определять содержащиеся в них радионуклиды;
- оценивать риск источников естественной радиоактивности и предприятий ядерного-топливного цикла;
- применять методы управления радиационным риском;

владеть

- навыками исследования состояния и миграции радионуклидов в природных и техногенных средах, регистрации изотопов радона и продуктов их распада;
 - методикой расчета радонового риска;
 - навыками организации обеспечения радиобезопасности жилищ;
 - знаниями по ликвидации последствий аварий на АЭС и радиохимических заводах.
-

6.1. Радиоэкологический риск

Обращение с радионуклидами в первую очередь представляет опасность для профессионалов-радиохимиков, работающих как в научно-исследовательских лабораториях, так и на предприятиях ядерного топливного цикла. Для биосферы в целом техногенные радионуклиды вредны, если попадают в среду нахождения (обитания) растений, животных, птиц, рыб и человека. Для обитателей некоторых экосистем опасность представляют и природные радионуклиды. Поэтому оценка радиационной и ядерной опасности, разработка мето-

дов анализа управления радиэкологическим риском, способов повышения безопасности является актуальной задачей.

Начнем с некоторых определений.

Опасность — возможность бедствия, катастрофы; свойство живой и неживой материи, способное причинять ущерб самой материи: людям, природной среде, материальным ценностям; возможность возникновения обстоятельств, приводящих к ухудшению или невозможности функционирования и развития сложной системы.

Безопасность — такое состояние сложной системы, когда действие внешних и внутренних факторов не приводит к ухудшению системы или к невозможности ее функционирования и развития.

Радиационная безопасность — состояние защищенности настоящего и будущего поколений людей от вредного для их здоровья воздействия ионизирующего излучения.

Ядерная безопасность — свойство реакторной установки и атомной станции с определенной вероятностью предотвращать возникновение ядерной аварии.

Экологическая безопасность — совокупность природных, социальных и других условий, обеспечивающих безопасную жизнь и деятельность проживающего (либо действующего) на данной территории населения и обеспечение устойчивого состояния биоценоза естественной экосистемы.

Риск — возможная опасность какого-либо неблагоприятного исхода; сочетание вероятности и последствий наступления неблагоприятного события; характеристика ситуации, имеющей неопределенность исхода.

Экологический риск — вероятность наступления события, имеющего неблагоприятные последствия для природной среды и вызванного негативным воздействием хозяйственной и иной деятельности, чрезвычайными ситуациями природного и техногенного характера.

Опасность — вероятность наступления нежелательных событий. Опасности бывают природными, техногенными, социальными, политическими или военными, хроническими или импульсными, могут быть связаны с атмосферой, литосферой, гидросферой, космосом. Последствиями опасных событий являются травмы, заболевания, аварии, облучение, гибель, возможен социальный, технический, экологический и другой ущерб.

Количественной мерой опасности является риск, который определяется как частота одного события при наступлении

другого. Если избежать опасности невозможно, то риск следует уменьшить до допустимого значения. Допустимый риск — это риск, достижимый по техническим, экономическим и технологическим возможностям; допустимым принято считать значение $1 \cdot 10^{-6}$, что означает гибель одного человека на 1 000 000 и соответствует риску гибели людей от природных опасностей. Управление рисками — процесс принятия и выполнения решений, направленных на снижение вероятности возникновения неблагоприятного результата и минимизацию возможных потерь, вызванных его реализацией. Оно включает планирование управления рисками, идентификацию факторов риска, оценку риска, планирование реагирования на риск, мониторинг и контроль.

Цель управления рисками — увеличение безопасности, т.е. обеспечение состояния защищенности жизненно-важных интересов личности, общества, организации, предприятия от потенциально и реально существующих угроз. Под радиационной безопасностью понимают комплекс мероприятий при работе с применением радионуклидов и других источников ионизирующих излучений, обеспечивающий снижение суммарной дозы от всех видов ионизирующего излучения до предельно допустимой дозы.

При попадании в окружающую среду токсичных веществ возникает проблема экологического риска, под которым понимают вероятность возникновения отрицательных изменений в окружающей природной среде или отдаленных неблагоприятных последствий этих изменений, возникающих вследствие отрицательного воздействия вредных веществ на окружающую среду. Экологический риск может быть вызван чрезвычайными ситуациями природного и антропогенного (техногенного) характера. Если вещества являются радиоактивными, то говорят о радиоэкологическом риске.

Целью оценки радиоэкологического риска является определение вероятности неблагоприятных воздействий радиоактивных веществ или радиационных полей на человека, домашних животных, дикую природу или экологические системы.

На отдельного человека и все население действуют природные и техногенные источники внешнего и внутреннего облучения. Природное внешнее облучение складывается из космического излучения (на уровне моря в средних широтах порядка 0,3–0,5 мЗв/год), излучения от радионуклидов в почве и горных породах (около 0,4 мЗв/год), природное внутреннее облучение происходит от радионуклидов в пище

и воде (около 0,4 мЗв/год, в том числе от ^{40}K — примерно 0,2 мЗв/год), радона и продуктов его распада в воздухе помещений — около 1,0 мЗв/год. Суммарная доза внешнего и внутреннего облучения от природных источников — 2,1 мЗв/год. Но, в зависимости от места проживания, условий строительства и т.д., она меняется в значительных пределах — от 1 до 20 мЗв/год.

Дозы облучения, связанные с использованием радионуклидов и атомной энергии, также колеблются в зависимости от уровня развития страны, социальных условий и т.п. Медицина дает около 0,6 мЗв/год, транспортирование радиоактивных отходов — порядка 0,2 мЗв/год, хранилища отходов — около 0,01 мЗв/год, выбросы АЭС — около 0,004 мЗв/год, природные радионуклиды в угле, газе, стройматериалах, удобрениях — порядка 0,2 мЗв/год. Всего порядка 1,0 мЗв/год. Работники атомной промышленности, и в первую очередь радиохимики, получают большие дозы, которые, однако, не превышают предельно допустимые их значения (20 мЗв/год).

Человек, выкуривающий 2–3 пачки сигарет в день, нагружает себя добавочной дозой облучения 10–13 мЗв/год. Такой риск считается добровольным.

6.2. Природная радиоактивность

Радиоактивные элементы возникли при образовании Вселенной 15 миллиардов лет назад, существуют они и сейчас, причем во всех компонентах как живой, так и неживой материи. Связанная с естественными радионуклидами радиация оказывает существенное влияние на биосферу. Изучение естественных радионуклидов, их доступности для живой материи, связанных с ними радиационных полей, флуктуаций во времени и в пространстве природного радиационного фона позволяет оценить радиоэкологический, радиационный и радионуклидный риск конкретного биологического вида, например человека.

В зависимости от происхождения источники ионизирующего излучения (ИИИ) бывают естественные (космические лучи, γ -излучение от земных пород, продукты распада радона и тория в воздухе, радий и продукты его распада в строительных материалах, воздухе, питьевой воде и пище и т.п.) и искусственные (рентгеновское излучение, применяемое в медицине, радиоактивные осадки от испытаний ядерного оружия, выбросы радионуклидов с отходами АЭС в окружа-

ющую среду, а также γ -излучение, используемое в промышленности).

Некоторые радионуклиды, существовавшие в момент зарождения Земли (^{40}K , ^{87}Rb , ^{138}La , ^{150}Nd , ^{123}Te , ^{187}Re , $^{235}, ^{238}\text{U}$, ^{232}Th и др.), благодаря своим большим временам жизни существуют и сейчас. Некоторые из них являются родоначальниками рядов генетически связанных радионуклидов, в результате чего на Земле поддерживаются практически постоянные концентрации короткоживущих радионуклидов: ^{206}Hg , $^{206}, ^{207}, ^{208}, ^{210}\text{Tl}$, $^{219}, ^{220}, ^{222}\text{Rn}$, $^{223}, ^{224}, ^{226}, ^{228}\text{Ra}$, ^{223}Fr , $^{210}, ^{211}, ^{212}, ^{214}, ^{215}, ^{216}, ^{218}\text{Po}$, $^{215}, ^{218}, ^{219}\text{At}$, $^{210}, ^{211}, ^{212}, ^{214}, ^{215}\text{Bi}$, $^{206}, ^{207}, ^{210}, ^{211}, ^{212}, ^{214}\text{Pb}$, $^{227}, ^{228}, ^{230}, ^{231}, ^{234}\text{Th}$, $^{231}, ^{234m}\text{Pa}$, ^{234}U , $^{227}, ^{228}\text{Ac}$ и др. Среднее содержание урана в земной коре составляет порядка $2,5 \cdot 10^{-4}\%$, тория — $1,3 \cdot 10^{-3}\%$, ^{40}K — $2,9 \cdot 10^{-4}\%$, что приводит к дозе, примерно равной 1 мГр/г, однако в некоторых географических точках она может достигать 400 мГр/г.

К природным относятся и радионуклиды, образующиеся на Земле в результате ядерных реакций с компонентами космического излучения: ^3H , $^7, ^{10}\text{Be}$, ^{14}C , $^{22}, ^{24}\text{Na}$, ^{32}P и др. В результате развития ядерной индустрии и испытаний атомного и термоядерного оружия в природные среды стали поступать техногенные нуклиды: ^{60}Co , ^{85}Kr , ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{241}Am и др. Испытания в основном были прекращены после подписания в 1963 г. ведущими ядерными странами договора о запрещении ядерных взрывов. Существенный вклад в загрязнение среды обитания внесли предприятия ядерного топливного цикла — как в виде хронического поступления (например, ^{85}Kr), так и при авариях на АЭС. Отдельную группу радиотоксинов составляют техногенные нуклиды природного происхождения. Примером является радон, который стал реально представлять угрозу человеку после начала эксплуатации шахт и карьеров, строительства туннелей и жилых домов, потреблении природного газа и воды из скважин, т.е. в результате активной деятельности человека.

Радиационный фон Земли складывается из трех компонент:

- космическое излучение;
- излучение от рассеянных в земной коре, воздухе и других объектах внешней среды природных радионуклидов;
- излучение от искусственных (техногенных) радионуклидов.

Основную часть облучения население земного шара получает от естественных источников радиации. Земные (естественные) источники радиации составляют более 5/6 годовой

эффективной эквивалентной дозы, получаемой населением, в основном вследствие внутреннего облучения. Остальную часть вносят космические лучи, главным образом путем внешнего облучения. Радиоактивность в природе обусловлена распространением естественных радиоактивных элементов и изотопов в различных природных образованиях: минералах и горных породах, атмосфере, гидросфере и биосфере.

Вклады от разных источников в суммарное облучение варьируются в зависимости от места нахождения и периодов времени.

Под естественным фоном излучения понимается эффективная доза ионизирующего излучения, создаваемая всеми составляющими естественного радиационного фона. Общая средняя годовая индивидуальная эффективная доза на душу населения в мире оценивается равной 2208 мкЗв, что соответствует годовой коллективной эффективной дозе $1 \cdot 10^7$ чел·Зв. Однако вклад разных составляющих во внешнее и внутреннее облучение населения неодинаков. Структура и дозовые нагрузки жителей планеты в обобщенном виде представлены на рис. 6.1 и в табл. 6.1.

Характерной особенностью излучения естественных источников является то, что оно воздействует на население Земли с относительно постоянной мощностью дозы в течение длительного периода времени. Некоторые из составляющих общей дозы облучения практически не зависят от человеческой деятельности. Речь идет о дозах от перорального поступления ^{40}K и дозах за счет ингаляционного и перорального поступления космогенных радионуклидов (^3H , ^7Be , ^{14}C , ^{22}Na , ^{24}Na). Но имеются и такие составляющие дозы облучения, которые зависят от человеческой деятельности и кото-

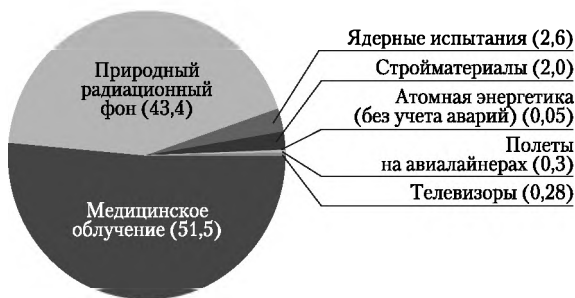


Рис. 6.1. Вклады в радиационное облучение населения от различных источников, %

Таблица 6.1

**Годовые эффективные дозы от природных источников
в районах с нормальным радиационным фоном, мкЗв/год**

Источники излучения	Значения доз в зависимости от направленности облучения		
	внешнее облучение	внутреннее облучение	суммарная доза облучения
Космическое излучение:			
— фотонная компонента	240	—	240
— корпускулярная (нейтронная)	42	—	42
— космогенные радионуклиды	—	15	15
Земные радионуклиды:			
— урановый ряд			
^{238}U и ^{234}U	—	5	1239
^{230}Th	—	7	—
^{226}Ra	100	7	—
^{222}Rn и ^{214}Po	—	1000	—
^{210}Pb и ^{210}Po	—	120	—
— ториевый ряд			
^{232}Th	160	3	336
^{228}Ra и ^{224}Ra	—	13	—
^{220}Rn и ^{208}Tl	—	160	—
— радионуклиды вне рядов			
^{40}K	150	180	330
^{87}Rb	—	6	6
Всего (округлено)	692	1516	2208

рые в настоящее время сильно изменяются. Например, дозы за счет ингаляции ^{222}Rn , ^{220}Rn и продуктов их распада при пребывании человека в помещении определяются особенностями конструкции зданий, используемых строительных материалов, систем вентиляции и т.п. Дозы от космического излучения в принципе неуправляемы (хотя человек может укрыться от них), равно как и дозы от внешнего облучения от источников земного происхождения, которые изменяются в процессе человеческой деятельности.

Космическое излучение — электромагнитное или корпускулярное ионизирующее излучение, имеющее внеземной источник; подразделяют на первичное (90% — протоны, 9% —

гелий, 1% — более тяжелые ядра); делится на галактическое (энергия протонов $E \sim 10^3$ МэВ) и солнечное ($E < 100$ МэВ), а также вторичное: мюоны (около 60% — высокоэнергетические мюоны), электроны, нейтроны, рентгеновское и γ -излучение. Многие компоненты как первичного, так и вторичного космического излучений вступают в ядерные реакции с элементами атмосферы и поверхности Земли.

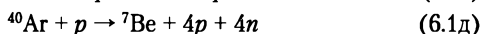
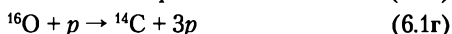
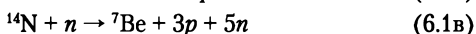
Поглощенная мощность дозы космического излучения в воздухе на уровне моря равна 32 нГр/час и определяется в основном мюонами. Для нейтронов на уровне моря мощность поглощенной дозы составляет 0,8 нГр/час и мощность эквивалентной дозы — 2,4 нЗв/час. За счет космического излучения население получает дозу, примерно равную 0,35 мЗв в год. Космическому внешнему облучению подвергается вся поверхность Земли. Однако облучение это неравномерно. Интенсивность космического излучения зависит от солнечной активности, географического положения объекта и возрастает с высотой над уровнем моря. Наиболее интенсивно оно на Северном и Южном полюсах, менее интенсивно в экваториальных областях. Мощность дозы, вызванная ионизирующей компонентой космического излучения на открытом воздухе на уровне моря, составляет на экваторе величину порядка 260 мкЗв/год, в северных широтах — 290 мкЗв/год (интенсивность космических частиц на уровне моря оценивается равной 1 част/мин/см²). По абсолютному значению эффективные дозы, обусловленные нейтронной составляющей космического излучения, в несколько раз ниже ионизирующей составляющей, но более значительно зависят от широты местности и равны в экваториальных широтах 31 мкЗв/год, в полярных — 95 мкЗв/год.

Наибольший эффект действия космического внешнего облучения связан с зависимостью космического излучения от высоты. Люди, живущие на уровне моря, получают из-за космических лучей эффективную дозу примерно 300 мкЗв в год. При увеличении высоты проживания людей увеличивается и получаемая ими эффективная доза. С высотой в пределах колебаний рельефа Земли на каждые 100 м над уровнем моря годовая эффективная доза увеличивается на 10 мкЗв за счет уменьшения слоя атмосферы. Начиная с высоты 1,5–2,0 км этот прирост увеличивается более заметно. На высоте 8 км мощность эффективной дозы составляет 2 мкЗв/час, что приводит к дополнительному облучению при авиаперевозках. При трансконтинентальном перелете на самолете ($T_{\text{полета}} \approx 7,5$ ч)

индивидуальная доза, получаемая пассажиром, примерно 50 мкЗв.

Космогенные изотопы образуются под действием различного рода естественных ядерных реакций, вызванных космических излучениями в атмосфере и под действием естественных α -, нейтронных и γ -излучателей в земной коре.

Примерами ядерных реакций служат:



Средние годовые поступления в организм человека радионуклидов, образующихся под действием космического излучения, приведены в табл. 6.2. Взрослый человек потребляет с пищей 95 кг углерода в год при средней активности на единицу массы углерода 230 Бк/кг. Суммарный вклад космогенных радионуклидов в индивидуальную дозу составляет 0,015 мЗв/год.

Естественная радиоактивность литосферы обусловлена присутствием в слагающих ее геологических образованиях радиоактивных изотопов U, Th, K, Rb и др. В земной коре наиболее повышены концентрации трех радиоактивных элементов: U ($2,5 \cdot 10^{-4}\%$, 2,5 г/т), Th ($1,3 \cdot 10^{-3}\%$, 13 г/т) и ^{40}K (2,5%). Из радионуклидов, встречающихся в горных породах, гигиеническое значение имеют ^{40}K , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Sb и ^{210}Po .

Радиоактивные элементы встречаются повсеместно, но распределение их в земной коре очень неравномерно. Наиболее высокие концентрации урана свойственны изверженным (магматическим) породам, в особенности гранитам. Высокие концентрации урана также могут иметь место в темноцветных

Таблица 6.2

Среднее годовое поступление космогенных радионуклидов в организм человека

Радионуклид	Поступление радионуклидов в организм человека, Бк/год	Годовая эффективная доза, мкЗв
^3H	250	0,004
^7Be	50	0,002
^{14}C	20 000	12
^{22}Na	50	0,15

сланцах, осадочных породах, содержащих фосфаты, а также метаморфических породах, образовавшихся из этих отложений. С радиоактивностью горных пород тесно связана радиоактивность природных вод и газов. Особенно велика она у подземных вод радиоактивных месторождений и вод сульфидно-бариевого и хлоридно-кальциевого типов. Радиоактивность почвенного воздуха зависит от количества таких радиоактивных газов, как радон, торон, актинон.

Кроме общей концентрации радиоактивных элементов, важной характеристикой радиоактивности сред является энергетический спектр излучения. Например, для урано-радиевого ряда максимальная энергия γ -излучения не превышает 1,76 МэВ, а суммарный спектр — 0,65 МэВ, для ториевого ряда аналогичные параметры составляют 2,62 и 1 МэВ. Энергия γ -излучения ^{40}K постоянна (1,46 МэВ). По суммарной интенсивности γ -излучения можно оценить наличие и концентрацию радиоактивных элементов, а анализируя спектральную характеристику, определить концентрацию урана, тория или ^{40}K в отдельности.

Уран значительно более подвижен, чем торий, и при разрушении минералов мигрирует в растворенном состоянии, образуя вторичные минералы, которые легко растворимы, так что в них не выполняется радиоактивное равновесие. Радий — элемент весьма подвижный. Образуюсь из урана путем трех актов α -распада, Ra находится не в узлах кристаллической решетки, а в междоузловых промежутках кристалла, поэтому он легко попадает в поры, трещины и другие нарушения кристалла и выщелачивается водой. В результате равновесие Ra—U оказывается существенно сдвинуто. Может реализоваться «нормальный» сдвиг равновесия (радия меньше, чем урана) или «аномальный» сдвиг равновесия (дочернего радия больше материнского урана). Так, некоторые минеральные воды, воды нефтяных месторождений, глубоководный океанический ил обогащены радием. В морской воде содержание Ra не превышает $1 \cdot 10^{-10}$ мг/м³, в некоторых же минеральных источниках его содержание может достигать до $1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-9}$ г/л. Высокая миграционная способность радия и радона создает вокруг урановых месторождений ореолы повышенной активности почвенного воздуха, иногда превышающие кларковые содержания этих элементов в сотни и тысячи раз.

Значения удельной γ -активности некоторых компонентов окружающей среды приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Основные величины общей удельной (объемной) γ -активности объектов внешней среды

Объекты внешней среды	Единицы измерения	Активность
Аэрозоли приземного слоя воздуха	Бк/м ³	$3,7 \cdot 10^{-4} - 7,4 \cdot 10^{-3}$
Атмосферные выпадения (осадки)	Бк/км ² в год	$5,5 \cdot 10^8 - 9,3 \cdot 10^8$
Вода питьевая	Бк/л	0,1–0,3
Вода морская	Бк/л	3,7–13,4
Почва	Бк/кг	550–740
Донные отложения	То же	740–1110
Растения наземные	То же	74–185
Водоросли морские	То же	110–370
Пищевые продукты (по ⁴⁰ K)	То же	22–670

Радиоактивность почв зависит от активности материнских горных пород, а также интенсивности процессов обмена радионуклидов между почвами и грунтовыми водами, содержания в почвах воды, органических веществ и других факторов. При этом наибольшей радиоактивностью обладают сероземы, наименьшей — торфяники. Средняя концентрация ²²⁶Ra в почвах составляет 26 Бк/кг, ²¹⁰Pb и ²¹⁰Po — по 33 Бк/кг, причем около 30% этих изотопов попадает в почву с атмосферными выпадениями. Активность почв за счет ⁸⁷Rb колеблется от 1 до 200 Бк/кг, других естественных радионуклидов — намного меньше. Общая удельная γ -активность почвы составляет порядка 550–740 Бк/кг.

Типичные концентрации составляют: совместно для урана и тория в песке, сланцах или известняке 1–10 ppm, для урана 3–12 ppm, для тория в граните 10–80 ppm. Соответствующие активности варьируются от 0,02 до 0,60 Бк/г.

Средняя эффективная доза внешнего облучения, которую человек получает за год от земных источников естественной радиации, составляет около 350 мкЗв, что чуть больше средней индивидуальной дозы облучения из-за радиационного фона, создаваемого космическими лучами на уровне моря.

Долгоживущие терригенные радионуклиды, содержащиеся в объектах окружающей среды, создают на высоте 1 м над поверхностью Земли вне помещений среднюю мощность поглощенной дозы в воздухе $4,6 \cdot 10^{-2}$ мкГр/ч. Из природных

¹ 1 ppm — одна часть на миллион.

радионуклидов значительный вклад в формирование дозы внешнего облучения (наряду с радием и торием) вносит ^{40}K ($T_{1/2} = 1,3 \cdot 10^9$ л). Калий является одним из наиболее широко распространенных элементов в природе. Содержание его в земной коре превышает содержание урана и тория вместе с продуктами их распада в сотни раз, а ^{226}Ra — в миллионы раз. При этом доля его радиоактивного изотопа (^{40}K) в естественной смеси изотопов калия составляет 0,019%. Находясь повсюду в окружающей среде (в почве, растениях и пр.), калий обуславливает значительное внешнее облучение (150 мкЗв/год), или около 7% от всего естественного радиационного фона. Вклад радионуклидов уранового и ториевого рядов во внешнее облучение человека также весьма существенный — 310 мкЗв/год . Вместе с ^{40}K и ^{87}Rb на них приходится примерно 1/5 всей дозы естественного облучения человека. Это объясняется их высоким содержанием в почвах и строительных материалах.

Радиоактивность атмосферы Земли связана как с естественными (изотопы радона и продукты их распада, тритий, ^{14}C , входящий в состав углекислого газа и метана, и др.), так и техногенными радионуклидами (^{83}Kr , ^{133}Xe , ^3H). Естественная радиоактивность воздуха обусловлена выделением из почв газообразных продуктов радиоактивных семейств урана-радия и тория — ^{222}Rn , ^{220}Rn (торона), ^{219}Rn (актинона) и дочерними продуктами их распада, находящимися обычно в аэрозольной форме.

В некоторых районах массового проживания человека фон естественной радиации значительно превосходит средний уровень по земному шару. Так, в монахитовых районах Индии мощность дозы достигает $3,2 \text{ мкГр/ч}$, Бразилии — $1,15 \text{ мкГр/ч}$, районах вулканической экстрезии $1,37 \text{ мкГр/ч}$, гранитных районах Франции — $0,4 \text{ мкГр/ч}$. Содержание радия в морской воде колеблется в пределах $(0,007-0,3) \cdot 10^{-12} \text{ Ки/л}$, в реке Миссисипи — $3 \cdot 10^{-12}$, в питьевой воде: Россия — $1 \cdot 10^{-12}$, Австрия — $6 \cdot 10^{-12}$, колодцы США — до $3,5 \cdot 10^{-12}$; источники: США — $3 \cdot 10^{-7}$, Япония — $7 \cdot 10^{-7}$, Чехия (Яхимов) — $5 \cdot 10^{-7}$, воды урановых месторождений — до $2 \cdot 10^{-15} \text{ Ки/л}$; источники минеральных вод СНГ: Пятигорск — $3 \cdot 10^{-12}$, Баку — $9 \cdot 10^{-12}$, Ухта — $7,5 \cdot 10^{-9}$, Магеста — $5 \cdot 10^{-11} \text{ Ки/л}$. Радиоактивность травы равна $1 \cdot 10^{-8}-0,5 \cdot 10^{-9}$, мхов — $1 \cdot 10^{-7} \text{ Ки/кг}$. Содержание ^{226}Ra в растениях и пищевых продуктах изменяется от $0,1 \cdot 10^{-12}$ до $6,1 \cdot 10^{-12} \text{ Ки/г}$. Содержание радия в зерне $2,3 \cdot 10^{-15} \text{ Ки/г}$, в картофеле — $9,6 \cdot 10^{-15}$, в сухом молоке — $1,7 \cdot 10^{-15}$, в треске — $4,0 \cdot 10^{-15}$, моркови и капусте — $1,7 \cdot 10^{-15} \text{ Ки/г}$. Содержание ^{226}Ra

в теле человека колеблется в пределах (3—1400) пКи/г (в среднем 75), ^{228}Ra — 50 пКи.

Все естественные источники пресной воды содержат в растворенном виде природные радионуклиды.

Общая естественная объемная радиоактивность пресных вод находится в пределах десятков — сотен Бк/м³ и определяется разнонаправленными процессами выщелачивания и сорбции радионуклидов в горных породах и почвах, через которые протекают грунтовые воды, а также вымыванием радионуклидов из атмосферы метеорными водами. Среднее содержание ^{40}K в грунтовых водах составляет 1850, речных — 290 и озерных — 480 Бк/м³. Диапазон концентраций радионуклидов семейств урана — радия и тория в пресных водах очень велик и для открытых водоемов по изотопам урана лежит в пределах 0,25—630, ^{226}Ra — 1—110, ^{210}Pb и ^{210}Po — менее 3,7 Бк/м³.

Из подземных пресных вод наибольшей радиоактивностью обладают воды, связанные с кислыми магматическими породами, наименьшей — с осадочными. Последние чаще используются для целей коммунального водоснабжения. Средняя концентрация ^{226}Ra в воде водопроводов нашей страны примерно 37 Бк/м³. ^{87}Rb в пресных водах находится в количествах, составляющих единицам Бк/м³. Органическая часть илов открытых водоемов содержит большое количество ^{40}K , что обуславливает и большую их радиоактивность по сравнению с водой и почвами.

Радиоактивность морских вод обусловлена в основном ^{40}K , концентрация которого зависит от степени ее солёности и в открытом океане достигает $1,3 \cdot 10^4$ Бк/м³. Другие природные радионуклиды содержатся в морских водах в значительно меньших количествах: изотопы урана — 26—45, ^{226}Ra — 0,25—11, ^{87}Rb — до 63 Бк/м³. Основное количество естественного трития находится в морской воде, объемная активность которой по этому радионуклиду равняется 220—900 Бк/м³.

Интенсивное вымывание радионуклидов из толщ горных пород приводит к образованию в некоторых районах радиоактивных вод, к которым относятся воды, содержащие ^{222}Rn в количестве более $1,85 \cdot 10^5$ Бк/м³, ^{226}Ra — более $1 \cdot 10^{-11}$ г/л или U — более $3 \cdot 10^{-5}$ г/л. Подземные радиоактивные воды широко используются при лечении ряда заболеваний. По преимущественному содержанию конкретных радионуклидов они подразделяются на радоновые (курорты Белокуриха, Железноводск, Пятигорск), радиевые (курорты Исти-Су, Кисловодск, Цхалтубо), радоно-радиевые (курорт Мацеста, Ильменские

и Славянские источники), радоно-радиево-урановые, ураново-радиевые и урановые.

Из радионуклидов, потребляемых с питьевой водой, наиболее опасны α -излучающие изотопы. Всемирная организация здравоохранения рекомендует величину 0,1 Бк/л в качестве предельного значения общей α -активности для целей контроля радиологической безопасности воды.

Примерно $2/3$ эффективной дозы облучения, которую человек получает от естественных источников радиации, поступает от радиоактивных веществ, попавших в организм с пищей, водой и воздухом и создающих внутреннее облучение.

Естественная радиоактивность растительных и животных организмов и, соответственно, пищевых продуктов зависит от содержания радионуклидов в почвах, на которых растения культивируются, способности некоторых организмов накапливать определенные радионуклиды, механизмов миграции последних по пищевым цепочкам и т.д. Суммарная природная удельная активность большинства растительных и животных организмов и пищевых продуктов равняется единицам — десяткам Бк/кг, лишь некоторые растения, например мхи и лишайники, имеют активность до $3,7 \cdot 10^3$ Бк/кг.

Как отмечалось, основной вклад в радиоактивность этих объектов вносит широко распространенный в природе ^{40}K , который будучи биогенным элементом, обуславливает естественную радиоактивность растительных и животных организмов, в том числе и тела человека. Особенно велико значение этого изотопа для обитателей почвы — микрофлоры, корней растений, почвенной фауны. ^{40}K содержится во всех животных и растительных продуктах и поступает в организм человека главным образом с пищей. Содержание ^{40}K в большинстве продуктов питания составляет от одного до нескольких единиц — десятков Бк/кг (активность 1 банана составляет 15 Бк/кг), повышаясь до 700 Бк/кг у бобовых и снижаясь до единиц Бк/кг у рафинированных продуктов (шлифованный рис, пшеничная мука высшего сорта и изделия из нее и другие). Средняя массовая концентрация калия в организме человека составляет 2 г на 1 кг массы тела (в среднем на весь организм — 136 г). Калий является незаменимым элементом, участвующим в ряде метаболических процессов. Активность тела человека за счет ^{40}K составляет несколько кБк. Попадая внутрь организма, ^{40}K вызывает внутреннее облучение организма, достигающее 180 мкЗв, или 8% всей годовой дозы.

Определенное значение в формировании доз внутреннего облучения имеют ^{87}Rb , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{214}Po , а из космогенных радионуклидов — ^{14}C . В районах Крайнего Севера России, США, Канады и в Скандинавских странах имеет место повышенное поступление в организм человека ^{210}Pb и ^{210}Po по пищевой цепочке «лишайники — олень — человек». Особенно резко способность к накоплению радионуклидов выражена у мхов и лишайников. Лишайники, имеющие высокую сорбционную способность и большую продолжительность жизни (≈ 300 л), концентрируют эти радионуклиды из воздуха, поскольку не имеют корневой системы. При этом содержание ^{210}Pb в 1 кг сухого вещества лишайника достигает 340, а ^{210}Po — 370 Бк. Олень поедает до 4 кг лишайников в сутки, в результате чего в его мясе накапливается до 14 Бк/кг ^{210}Pb и до 1,4 Бк/кг ^{210}Po . В организм местного населения, питающегося мясом оленей, в среднем поступает 3,7 Бк/сут ^{210}Po , что в 10 раз превышает средний уровень поступления в организм этого радионуклида. Повышенное поступление радионуклидов сопровождается усиленным накоплением их в органах и тканях. В костях коренных жителей Крайнего Севера концентрация ^{210}Po составляет 21 Бк/кг, что обуславливает годовую поглощенную дозу более 1 мГр, которая в 35 раз выше, чем в среднем по планете. Изотоп ^{14}C ($T_{1/2} = 5,70 \cdot 10^3$ л) накапливается в живых организмах и растениях, создавая активность, примерно равную 0,22 Бк/г.

Удельная активность изотопов урана в продуктах питания составляет десятые доли — единицы Бк/кг. Типичное содержание ^{226}Ra в пищевых продуктах колеблется в пределах 3,7—23, а ^{210}Pb и находящегося с ним в равновесии ^{210}Bi — от 74 до 185 Бк/кг. ^{210}Po содержится в растительных и животных организмах в количествах, равных 50—100% от содержания ^{210}Pb . Крабы, моллюски и другие придонные организмы, а также картофель, корнеплоды накапливают радионуклиды семейств урана — радия и тория.

В организме человека постоянно присутствуют радионуклиды земного происхождения, поступающие через органы дыхания и пищеварения. Наибольший вклад в формирование дозы внутреннего облучения вносят ^{40}K , ^{87}Rb и нуклиды рядов распада ^{238}U и ^{232}Th . Средняя доза внутреннего облучения за счет террогенных радионуклидов составляет 1,35 Зв/год. Наибольший вклад (около 3/4 годовой дозы) дают радон и продукты его распада.

Существенное значение имеет поступление радионуклидов ^{210}Pb и ^{210}Po в табачные растения по корневой системе из почвы. В результате концентрация ^{210}Po в легких у курящих на 30% больше по сравнению с некурящими. Поступление радионуклидов из объектов внешней среды в организм человека происходит по пищевым цепочкам с продуктами питания и питьевой водой, а также с вдыхаемым воздухом.

Попавшие внутрь организма человека радионуклиды вступают в обменные процессы, могут избирательно накапливаться в «критических» органах (например, радий — в костях) либо более-менее равномерно распределяться по всему организму (как углерод, калий). Имеют значение скорость и пути выведения радионуклида, виды и энергетические характеристики излучения, образующегося при его распаде, длительность периодов полураспада и ряд других.

В природных водах экологически опасными считаются четыре изотопа радия: ^{226}Ra , ^{223}Ra , ^{224}Ra и ^{228}Ra — продукты распада урана, актиния и тория. Поскольку все они имеют радиологическое значение, то осуществляется их мониторинг в пресных водах суши. Содержание ^{226}Ra в питьевой воде жестко нормируется (особенно в водах с α -активностью выше 0,5 Бк/л).

Существуют многочисленные способы детектирования ^{226}Ra , основанные на различных физических и химических принципах. Методы включают γ - и α -спектрометрию, радоновый эманационный метод, черенковские и жидко-сцинтилляционные счетчики и др. Самым чувствительным методом является спектрометрия α -частиц совместно с радиохимическим разделением, который позволяет измерять концентрацию радия в питьевой воде. α -Спектроскопия не требует достижения равновесия ^{226}Ra с дочерними продуктами распада, но требует приготовление препарата, обеспечивающего высокое разрешение α -спектра и минимальное перекрытие пиков. Известно много способов выделения радия, но приготовление источников высокого спектрометрического качества в обычных лабораториях требует много времени и весьма трудоемко. Эти методы включают адсорбцию радия на дисках, покрытых MnO_2 , очистку радия на катионите, электроотложение, соосаждение радия с BaCrO_4 и разделение радия на ионо-селективных мембранах. Перспективным считается соосаждение в виде $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, что позволяет приготовить тонкие источники, удовлетворяющие требованиям для α -спектрометрии.

6.3. Радон в среде обитания

Важными с экологической точки зрения природными радионуклидами являются уран (изотопы ^{238}U и ^{235}U) и торий (^{232}Th). При распаде этих изотопов образуются семейства генетически связанных радионуклидов (радиоактивные ряды, члены которых являются α -, β - и γ -излучателями), среди которых опасны изотопы радия и радона. Подвижность многих дочерних радионуклидов в земной коре значительно выше, чем материнских, поэтому эти радионуклиды в рассеянном состоянии присутствуют практически всюду. Особенно велика роль в радиационном воздействии на человека входящего в ряд ^{238}U радионуклида ^{222}Rn и продуктов его распада («активного налета»).

В результате радиоактивного распада изотопов радия атомы радона попадают в кристаллическую решетку минералов, из которых выделяются в поровое или трещинное пространство. Радон благодаря своей химической инертности довольно легко покидает горные породы и почву и, попадая в атмосферу, значительно увеличивает дозовую нагрузку на человека.

Эманирование — *выделение радиоактивных изотопов радона из твердых веществ, содержащих изотопы радия. Используется, например, при поиске радиоактивных руд и минералов.*

Экскаляция — *выделение газов из горных пород, почвы, вулканов и т.п.*

Скорость экскаляции зависит от характера породы, ее структуры и степени ее раздробленности, а также от таких параметров, как пористость, влажность и температура, а также от времени суток, сезона и метеорологических условий. Различают два механизма эманирования: за счет отдачи и за счет диффузии. Чем меньше зерна породы, тем больше внешняя поверхность зерен, тем активнее идет процесс выделения радона. В зоне аэрации, т.е. выше уровня грунтовых вод, поры и трещины пород и почв заполнены воздухом. Ниже уровня грунтовых вод все пустотное пространство пород заполнено водой. В первом случае радон распространяется по законам диффузии, во втором — мигрирует вместе с водой. Дальность миграции радона определяется его периодом полураспада. Поскольку этот период не очень велик, дальность миграции радона не велика.

Дочерние продукты распада радона и торона находятся в воздухе в виде золей, причем отношение их концентраций

к концентрации самих эманаций составляет 0,9—0,4, снижаясь до 0,1 и менее после дождей. В окружающую среду радон поступает из различных источников. Большая часть выделяется из скальных пород в земной коре и переносится к поверхности потоками грунтовых вод. Среднее содержание ^{238}U на материках составляет примерно 3 мкг/т. При этом результирующая активность горных пород составляет 50 000 Бк/т·с, т.е. тонна горной породы генерирует 50 000 атом Rn/с.

Наиболее важный естественный источник ^{222}Rn — распад ^{226}Ra в компонентах земной коры. Среднее содержание ^{226}Ra в почве равно $2 \cdot 10^{-12}$ г Ra на 1 г почвы. Гамма-излучение над горными породами и почвами за счет естественных изотопов радия, тория (и их продуктов распада) и калия колеблется от 7 до 20 мкР/час, составляя 8—10 мкР/час.

Помимо содержания естественных радиоактивных элементов урана и тория в почве большое влияние на величину удельной концентрации радона и торона в атмосферном воздухе оказывают условия перемещения воздушных масс. Наибольшая концентрация изотопов радона наблюдается в приземном слое атмосферы, с увеличением высоты она уменьшается. Если концентрацию этих газов на уровне почвы принять за 100%, то на высоте 100 м концентрация ^{222}Rn составляет 69%, а ^{220}Rn — 25%. До 90% активности естественных радиоактивных изотопов, содержащихся в воздухе, сорбировано на частицах диаметром менее 5 мкм; основная часть активности приходится на аэрозоли диаметром 0,001—0,4 мкм.

Концентрации изотопов радона и продуктов их распада в приземном слое воздуха разных районов земного шара различны; водная поверхность, снежный и ледовый покровы препятствуют выходу радиоактивных газов из почв и горных пород, эманирование же из самих этих объектов очень мало. Поэтому среднее содержание ^{222}Rn в воздухе континентальных областей примерно равно 3,7, в приморских районах и на островах — 0,37, над океанами и полярными областями — 0,037 Бк/м³.

Подземные воды в горизонтах грунтовых вод, залегающих недалеко от поверхности, обычно имеют концентрацию радона менее 50 Бк/л. В поверхностных водах концентрация радона не превышает 2—5 Бк/л. В глубинных грунтовых водах радона заметно больше, чем в поверхностных водостоках. В водах озер и рек концентрация радона редко превышает 0,5 Бк/л, а в водах морей и океанов она составляет не более

0,05 Бк/л. Радон попадает из вод в атмосферу за счет процессов эксхалации с выносом радона в атмосферу из воздушных пузырьков, содержащихся в воде. Наиболее интенсивно этот процесс происходит при испарении и кипении воды.

Концентрация радона в водах зависит от концентрации материнских элементов (тория, урана, радия) в горных породах (все горные породы содержат радий), омываемых ею, коэффициента эманирования, пористости или трещиноватости горных пород (коэффициент эманации тем выше, чем выше трещиноватость пород) и скорости движения воды. Рыхлые или трещиноватые породы характеризуются повышенными концентрациями радона. Кристаллические породы обычно имеют более высокую концентрацию урана, чем осадочные. Примером пород, которые имеют повышенную концентрацию урана, являются граниты, пегматиты, кислые вулканические породы, а также кислые гнейсы. Только незначительная часть радона, который аккумулируется в воде, накапливается из растворенного в воде радия. Поэтому самые высокие уровни радона в воде встречаются в водах, омывающих кристаллические породы сильной трещиноватости обогащенные радием, а также омывающих пески, в которых произошло переотложение радия, вымытого ранее из кристаллических пород. Подземная вода собирает радон с огромных массивов геологических пород. Количество радона в воде выше количества радия в десятки и сотни раз.

Опасность радона заключается в том, что будучи газом, он попадает в организм человека при дыхании и может вызвать пагубные для здоровья последствия, например рак легких. По данным Службы общественного здоровья США, радон — вторая по серьезности причина возникновения у людей рака легких после курения. Считается, что в Великобритании ежегодно погибают 2500 человек от рака легких, вызванного радоном, в США ежегодно 20 000 онкологических заболеваний инициируется продуктами распада радона.

Интерес к радиологическому воздействию радона на человека возник сразу после его открытия (1900). Ему было предъявлено обвинение в стимулировании известной с древних времен «горной болезни» — гибели рабочих шахт, добывающих серебро, полиметаллы (большинство таких шахт впоследствии оказались урановыми) и железо, от рака легких. Оказалось, что в шахтах, где добываются тяжелые металлы, концентрация радона может превышать его концентрацию на берегу моря в десятки и сотни тысяч раз.

В конце 70-х гг. XX в. начались подробные исследования возможного влияния «бытового» радона на здоровье населения. Первые же исследования показали, что концентрация радона в воздухе плохо проветриваемых помещений часто в десятки и сотни раз превышает его концентрацию на открытой местности, так что оказывается превышен уровень предельно допустимых концентраций, установленных для работников урановых рудников. Была обнаружена определенная корреляция между концентрацией радона в жилых домах и смертностью людей от рака легких.

Наличие отрицательных биологических эффектов заставило поставить вопрос о защите отдельных людей и населения в целом от естественной радиации не только на урановых шахтах, ураноперерабатывающих предприятиях, угольных и железорудных шахтах, но и в жилых помещениях.

Плотность радона при 0° равна 9,81 кг/м³, т.е. почти в 8 раз больше плотности воздуха. Поэтому радон накапливается в подвалах, горных выработках, пещерах, туннелях, глубоких ямах и т.п. Радон легко подвижен и атмосферными потоками переносится на большие расстояния, он также довольно хорошо растворим в воде и перемещается вместе с грунтовыми и поверхностными водами.

Изотопы радона короткоживущие, но они никогда не исчезают из атмосферного воздуха, так как радон постоянно поступает в атмосферу из земных пород, содержащих его материнские долгоживущие радионуклиды. Минералов, содержащих изотопы урана и тория, в земной коре довольно много, поэтому убыль компенсируется поступлением и в атмосфере существует некая равновесная концентрация радона. Изотоп ²²²Rn дает примерно 50% дозы облучения, которое ежегодно получает каждый житель Земли от природных радионуклидов, изотоп ²²⁰Rn (торон) прибавляет к этому еще около 10%.

Особенности радона с экологической точки зрения заключаются в том, что радон:

- химически инертный, тяжелый, радиоактивный газ, чистый α -излучатель;
- родоначальник ряда радиоактивных превращений, продукты которых являются α -, β -, γ -излучателями с временами жизни, варьирующимися в широких пределах;
- существует в природе в виде трех изотопов различной экологической опасности, совместно с продуктами своего распада способен создавать как внешнее, так и внутреннее облучение живого организма;

- способен выделяться из источника как за счет диффузии, так и за счет эффекта отдачи (независимость эффекта отдачи от температуры обеспечивает постоянный поток радона при любых погодных условиях);

- обладает большой подвижностью, что приводит к сдвигам радиоактивного равновесия между ним и материнским нуклидом — радием, это в свою очередь затрудняет расчет активности одного нуклида по другому;

- диффундирует в атмосфере в атомарном виде, а продукты его распада — в виде аэрозолей (обычно — положительно заряженных), что приводит к сдвигам равновесия («нормальным» и «аномальным») между радонам и продуктами его распада;

- действует биологически как тяжелый инертный газ, легко растворимый в жирах, крови и лимфе, как источник основных видов ионизирующих излучений и, главное, как источник атомов отдачи — высокоэнергетичных и высоко химически- и биологически активных ионов, способных пробивать оболочки клеток, стенки кровеносных сосудов и т.п., создавая высокую концентрацию радикалов и возбужденных молекул.

С радонам связана проблема, заключающаяся в том, что радон одновременно и вредный, и полезный элемент, причем в одной и той же сфере — в воздействии излучения на живые организмы.

Среди радиоактивных ядов радон — один из самых опасных. Не случайно допустимая для человека доза радона в 10 раз меньше допустимой дозы β - и γ -излучателей. Уже через час после введения в кровь кролику сравнительно небольшой дозы радона, 10 мкКи, количество лейкоцитов в крови резко сокращается. Затем поражаются лимфатические узлы, селезенка, костный мозг. Не столько сам радон опасен для живого организма, сколько радиоактивные продукты его распада. Эти продукты «выдают» весь комплекс излучений: α -частицы — малопроникающие, но очень энергичные, β -лучи и жесткое γ -излучение.

При вдыхании радона продукты его распада накапливаются в некоторых органах и тканях, особенно в гипофизе и коре надпочечников, этих двух важнейших железах внутренней секреции, определяющих гормональную активность организма и регулирующих деятельность вегетативной нервной системы, концентрируются также в сердце, печени и других жизненно важных органах. Растворяясь в крови и лимфе,

радон и продукты его распада быстро разносятся по всему телу и приводят к внутреннему массированному облучению. Опасность радона, помимо вызываемых им функциональных нарушений (астматические приступы удушья, головокружение, тошнота и т.д.), заключается еще и в том, что вследствие внутреннего облучения легочной ткани он способен вызывать рак легких.

Ионизирующее излучение от продуктов распада радона крайне опасно отражается на здоровье населения: даже при средней концентрации радона в домах 25 Бк/м^3 смертность от рака легких составляет 3–4 человека на 1000 (табл. 6.4). При концентрации радона 200 Бк/м^3 (концентрация, зарегистрированная в некоторых московских квартирах) раком заболит 3 человека из 100.

Таблица 6.4

Заболееваемость раком легких из-за бытового радона

Концентрация радона, Бк/м^3	Заболееваемость раком легких в год на 1 млн человек
15	17
50	55
75	82
100	110
200	220
400	430

Для сравнения укажем, что для некурящих и курящих соответствующие цифры составляют 34 и 590. Таким образом, вклад радона в смертность человека от рака легких заметен только для некурящих. Для курящих этим видом риска можно пренебречь.

Положение радонового риска в ряду рисков, связанных как с загрязнением воздуха в закрытом помещении, так и с другими видами стрессовых воздействий на человека, проиллюстрировано на рис. 6.2. При содержании радона в воздухе примерно равном 20 Бк/м^3 (московские квартиры), радоновый риск меньше риска домохозяек, при содержании около 40 Бк/м^3 (квартиры Петербурга) риски от радона и домашней работы сравнимы друг с другом. По мере роста концентрации радона риск резко увеличивается и при концентрациях порядка 200 Бк/м^3 (дома в Швеции) становится сравнимым с риском автомобильных аварий, а при концентрациях по-

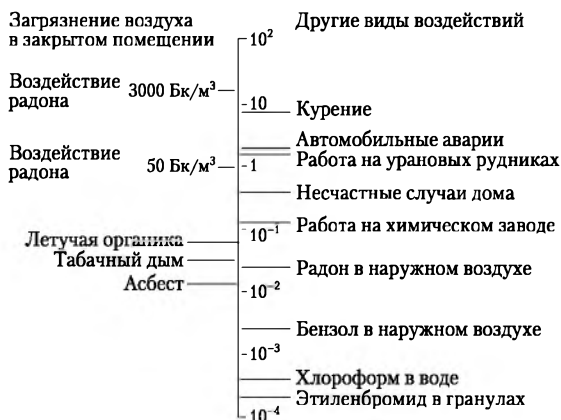


Рис. 6.2. Риск от химических веществ и различных видов опасной деятельности

рядка 1000 Бк/м³ (дома в некоторых регионах Чехии) — с риском при курении.

Радон становится опасным для человека при совпадении трех факторов:

- наличие в геологической среде повышенных количеств урана — радия — радона;
- существование путей переноса эманации;
- наличие замкнутого пространства, в котором бы находился человек и куда бы поступал радон.

Перейдем теперь к пользе радона.

Способность радоновых вод улучшать здоровье человека известно давно: еще воины Чингисхана залечивали раны в водах Белокурихи (Горный Алтай). Подземные воды, основным лечебным фактором которых является радон, пользуются большой популярностью во всем мире. Всемирно известные бальнеологические курорты Яхимов, Бромбах, Баден-Баден знамениты именно радоновыми водами. В России к радоновым минеральным водам относятся воды, содержание радона в которых превышает 185 Бк/л (в Польше — 375 Бк/л, во Франции — 370, в Италии — 48, в Чехии — 1192, в Германии — 6885 Бк/л).

Биологическое действие радоновых вод определяется интенсивностью α -излучения. Главной точкой приложения радона является кожа. Во время приема радоновой ванны происходит абсорбция короткоживущих продуктов распада

радона — ^{218}Po , ^{214}Pb и ^{214}Bi — с последующим их распадом и выделением α -, β - и γ -лучей. Большая часть радона (70%) во время приема радоновой воды абсорбируется кожей, образуя активный налет и воздействуя на нее α -частицами. Меньшая часть (30%) диффундирует в глуболежащие слои кожи, подкожно-жировую клетчатку, в незначительном количестве — в другие органы и ткани. Проникая в верхний слой кожи, α -частицы вызывают ионизацию молекул воды и белка в клетках с последующим выделением биологически активных веществ, действующих на нервные окончания кожи, которые обеспечивают связь с центральной нервной системой и внутренними органами. В коже реализуются сложные механизмы регуляции периферического кровотока, иммунной и энергетической систем нашего организма. В связи с этим действие на кожу малых доз α -излучения вызывает общую ответную реакцию организма, способствующую восстановлению нарушенных функций.

Радоном лечат болезни сердечнососудистой, костно-мышечной и нервной систем, патологии опорно-двигательного аппарата, гинекологические заболевания, болезни эндокринной системы и обмена веществ, болезни кожи и др. Радон оказывает седативное, противовоспалительное и противовоспалительное действие, способствуя ликвидации хронических воспалительных процессов в отдельных органах. В малых концентрациях радон повышает функцию щитовидной железы и яичников, а в больших — тормозит. Считается, что радоновые ванны эффективно снимают стрессы.

Радон применяют как наружное (ванны, аппликаторы) и как внутреннее (ингаляции, питье, таблетки) средства.

Качественный и количественный анализ изотопов радона проводят как для целей радиоэкологии (определение дозовой нагрузки на популяцию и т.п.), метеорологии, разведки полезных ископаемых и медицины. Другое направление аналитической химии радона — измерение концентрации его материнского нуклида (радия — по радону, тория — по торону и т.п.) в исследуемом образце. В последнем случае широкое распространение получил так называемый эманационный метод.

В радоновом методе ^{222}Rn , выделяющийся из исследуемой пробы, вводится внутрь ионизационной камеры или в ячейку Лукаса (рис. 6.3), которая представляет собой стеклянную вакуумную колбу, покрытую изнутри сцинтиллятором и имеющую хороший оптический контакт с ФЭУ.



Рис. 6.3. Простейшая сцинтилляционная камера для измерения концентрации радона (ячейка Лукаса)

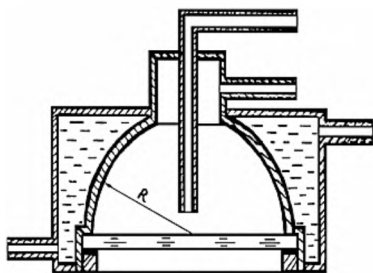


Рис. 6.4. Полусферическая охлаждаемая проточной водой сцинтилляционная камера для регистрации изотопов радона в статическом и проточном режимах

Радон в камеру Лукаса вводится вакуумным методом. Существуют и проточные сцинтилляционные камеры различной геометрии. Если камера эксплуатируется при повышенных температурах, ее снабжают водяной рубашкой, понижающей температуру детектора и тем самым уменьшающей скорость счета фона (рис. 6.4).

Переведение радона в эманационную камеру осуществляют вакуумным или циркуляционным методом. Момент окончания поступления радона в камеру записывают. Затем в течение 3 ч измеряют ионизационный ток (либо скорость счета), создаваемый α -частицами радона и продуктами его распада. Вначале ток растет быстро, а потом медленнее, достигая максимума через 3 ч, когда наступает равновесие между радонem и продуктами его распада. Предел чувствительности метода $1 \cdot 10^{-15}$ Ки радона. Определение радона обычно проводят путем сравнения активности пробы и эталона. В этом случае соблюдают равенство условий измерения пробы и эталона.

Определение количества торона (^{220}Rn) и актинона (^{219}Rn) вследствие малой продолжительности их жизни проводится в проходящей струе воздуха. Схема установки для измерения торона изображена на рис. 6.5.

Так как величина ионизационного тока в камере при измерении в проходящей струе зависит от воздушной струи, то перед измерением эталона и пробы необходимо определить оптимальную объемную скорость, при которой наиболее полно используется α -излучение измеряемого радиоактив-

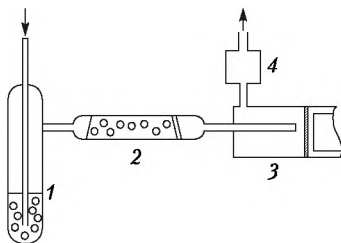


Рис. 6.5. Схема проточной установки для измерения торона:

1 – барботер с эталоном или пробой; 2 – осушитель; 3 – эманационная камера; 4 – реометр

ного газа. Зависимость величины скорости счета от объемной скорости газа-носителя выражается формулой

$$I = aQ_0 i \left(e^{-\lambda \frac{V_1}{\omega}} - e^{-\lambda \frac{V_1 + V_2}{\omega}} \right), \quad (6.2)$$

где a – доля образующегося радиоактивного газа, увлекаемого воздушной струей; Q_0 – количество радиоактивного газа, выделяемого в единицу времени пробой; i – скорость счета, создаваемая в детекторе единицей количества радиоактивного газа; λ – постоянная распада радиоактивного газа; V_1 – объем системы без детектора; V_2 – объем детектора; ω – объемная скорость воздушной струи.

Графически эта зависимость показана на рис. 6.6.

Оптимальная скорость, соответствующая максимальному значению скорости счета, находится либо опытным путем, либо по формуле

$$\omega = \frac{\lambda V_2}{\ln \frac{V_1}{V_1 + V_2}}. \quad (6.3)$$

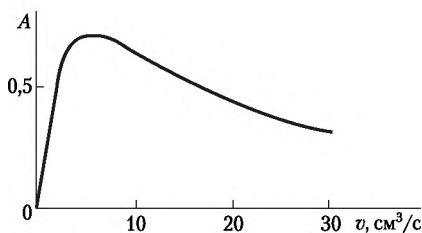


Рис. 6.6. Зависимость скорости счета торона в проточном детекторе от скорости газа-носителя

При измерении актинона ^{219}Rn невозможно выбрать такие условия, при которых детектор не регистрировал бы торон. Поэтому измерение торона и актинона ведется совместно. Практически это осуществляется измерением пробы при двух скоростях воздуха, соответствующих оптимальным условиям для измерения торона и актинона.

Как уже упоминалось, метод радиографии основан на действии излучений, испускаемых радиоизотопами, на фотопластинку. Он применяется как один из способов качественного и количественного определения радиоактивности горных пород и минералов. При макроавторadiографии изучаемый образец отшлифовывается, накладывается на эмульсию фотопластинки, закрепляется на ней и экспонируется в темноте в течение определенного времени, зависящего от активности образца. Радиография позволяет судить о распределении в образце радиоактивных элементов и оценить их суммарное содержание путем сравнения с эталонным образцом. В контрастной радиографии используется действие α -, β - и реже γ -излучений.

Способность сильно ионизирующих α -частиц оставлять в проявленной пластинке четкие прямолинейные следы (треки), видимые под микроскопом при 500-кратном увеличении, используется в трековой авторadiографии. Метод трековой авторadiографии позволяет исследовать микроскопические включения радиоактивных минералов в горных породах и по длине следов определить природу радиоактивности.

Известно, что в ряду ^{238}U имеется 8 α -излучателей, следовательно, 8 α -частиц с различной длиной пробега, в ряду ^{235}U — 7 α -частиц. Соотношение количеств α -частиц в рядах ^{238}U и ^{235}U , испускаемых за одинаковый промежуток времени, равно 100:4. В ряду тория имеется 6 α -излучателей.

Анализ распределения длин треков от α -частиц позволяет определить отношение Th/U в исследуемой пробе. На наличие в пробе элементов ряда тория указывает появление в эмульсии «вилок» — двух треков, исходящих из одной точки. Количественный микрорадиографический анализ основан на подсчете числа следов α -частиц в эмульсии. Количество этих следов зависит от концентрации радиоактивного элемента, экспозиции и плотности пробы.

Помимо фотоэмульсий используются и пленочные твердотельные детекторы радона.

Дозиметры радона чашечного типа измеряют сам газообразный радон, а не продукты его распада, которые образуются

вались до поступления радона в детектируемое пространство. В качестве чувствительного элемента используются детектор ядерных треков, представляющий собой поликарбонатную пленку, помещенную в пластмассовую чашку, покрытую стекловолоконным фильтром, препятствующим поступлению рожденных в атмосфере дочерних продуктов радона (рис. 6.7). После экспозиции пленку детектора протравливают и треки (рис. 6.8) считают или визуально, или с помощью специального устройства. Число зарегистрированных треков соответствует числу α -частиц, попавших на пленку детектора. Из этих данных рассчитывается средняя концентрация радона. В полевых условиях камеру с пленочным твердотельным детектором располагают на поверхности почвы или в скважине, пробуренной на заданную глубину.

Двухпленочный чашечный метод может быть использован для раздельного измерения концентраций радона и торона при их совместном присутствии в атмосфере. Устройство с двумя пленочными детекторами (рис. 6.9) представляет собой ячейку из двух полусферических стальных камер диаметром 120 и 75 мм. Анализируемый воздух поступает в боль-

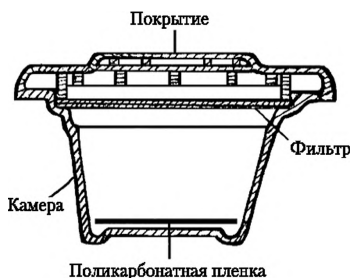


Рис. 6.7. Камера для измерения концентрации радона с пленочным твердотельным детектором

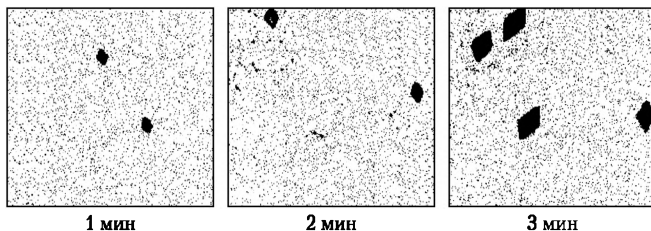


Рис. 6.8. Поликарбонатная пленка, облученная α -частицами радона в течение различных промежутков времени и подвергнутая травлению

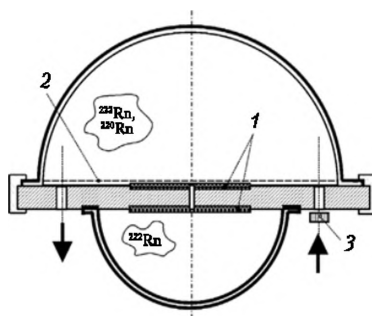


Рис. 6.9. Устройство с двумя пленочными твердотельными детекторами для одновременного определения концентраций как радона, так и торона в воздухе:

1 — поликарбонатные мембраны; 2 — пористый металл;
3 — фильтр из стекловолокна

шую камеру и через капиллярное отверстие диффундирует в меньшую камеру. В каждой камере имеется свой пленочный детектор. Пленка в большой (входной) камере регистрирует треки α -частиц, возникающие в основном из-за распада торона и его дочерних продуктов. Вторая пленка (в дальней малой камере) регистрирует треки, обусловленные распадом радона и его активного налета при незначительном вкладе торона (торон за время прохождения по капилляру успевает распасться). После экспонирования пленки подвергают травлению и определяют плотность распределения треков по поверхности детектора. Предел обнаружения составляет 3 Бк/м³ для радона и 9 Бк/м³ для торона при 2-месячной экспозиции.

Существуют многие другие методы мониторинга радона: определение радона по продуктам его распада, определение короткоживущих продуктов распада радона в воздухе, определение концентраций радона и торона в смеси по анализу кривых распада активного налета, адсорбционные методы (адсорбция на активированном угле или поликарбонатами) и многие другие.

Основной целью измерений в рамках радиоэкологического мониторинга является обеспечение гарантии соблюдения нормативных уровней по эквивалентной равновесной объемной активности изотопов радона в атмосфере обследуемого объекта, например строящего здания перед сдачей его в эксплуатацию. С этой целью используются интегральные трековые радиометры радона, пассивные угольные пробоотборники (адсорберы), радонометры, радиометры аэрозолей долгожи-

вущих продуктов распада радона и торона, мониторы радона и аэрозолей долгоживущих продуктов распада в воздухе и другие выпускаемые промышленностью приборы.

Эквивалентная равновесная объемная активность (ЭРОА) дочерних продуктов изотопов радона — ^{222}Rn и ^{220}Rn — взвешенная сумма объемных активностей короткоживущих дочерних продуктов изотопов радона — ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi и торона ^{212}Pb , ^{212}Bi соответственно:

$$\text{ЭРОА } ^{222}\text{Rn} = 0,10A_{^{218}\text{Po}} + 0,52A_{^{214}\text{Pb}} + 0,38A_{^{214}\text{Bi}};$$

$$\text{ЭРОА Tn} = 0,91A_{^{212}\text{Pb}} + 0,09A_{^{212}\text{Bi}}.$$

Концентрация радона в воздухе жилых домов часто бывает высокой. Связано это с тем, что радий в незначительных количествах содержится во всех типах почв, грунтах, минералах и, следовательно, строительных материалах. Относительно большой период полураспада ^{222}Rn и высокая способность к диффузии позволяют ему распространяться по порам и трещинам в почве, через щели в фундаменте зданий поступать из подвалов в помещения и при отсутствии вентиляции накапливаться там в значительных концентрациях.

Все население земного шара непрерывно облучается непосредственно в жилищах и служебных помещениях излучением от изотопов радона и продуктов их распада. Вредное действие таких излучений приходится учитывать при оценке дозовой нагрузки на население. Поэтому мониторинг радона в местах обитания человека и разработка мер по снижению поступления в них радона представляет собой актуальную проблему.

Интенсивности поступления в жилые дома радона от различных источников иллюстрирует рис. 6.10. Пути поступления радона в сельские дома схематически представлены на рис. 6.11.

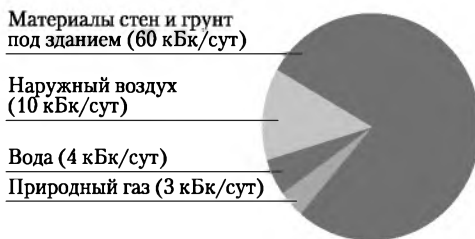


Рис. 6.10. Интенсивность поступления радона в жилые помещения от различных источников

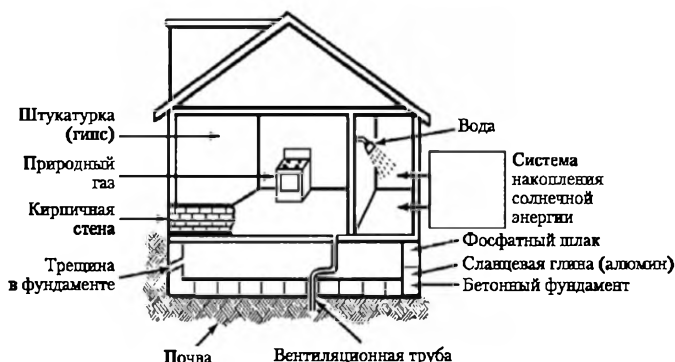


Рис. 6.11. Пути поступления радона внутрь сельского дома

Радон попадает в атмосферу помещений различными путями: а) из наружного воздуха б) из грунтового основания здания; в) выделяется из строительных материалов или ограждающих конструкций, изготовленных с применением горных пород; г) из воды системы внутреннего водоснабжения здания; д) из сжигаемого в здании топлива (бытовой газ, каменный уголь, торф, горючие сланцы).

Содержание радона в воздухе помещений зависит от его содержания в почве и подстилающих породах, их эманирующей способности, климатических условий, конструкции здания и системы его вентиляции (например, кратностью воздухообмена в помещении). Концентрации и потоки радона крайне неравномерны — они изменяются в очень широких пределах для различных регионов и видов зданий. Радон может попасть в жилое помещение вместе с атмосферным воздухом, окружающим здание. Радон проникает при проветривании помещения (например, при открытых окнах), при работе проточной системы вентиляции, засасывающий наружный воздух и т.п.

Интенсивность поступления радона зависит от его содержания в атмосфере района проживания, особенностях местного климата, типа и скорости вентиляции в жилом помещении и других факторов. Концентрация радона в атмосферном воздухе вне здания зависит от содержания его (или его материнского изотопа — радия) в местных почвах и грунтах, в водах природных водоемов (реки, озера, пруды), от способности радона к миграции по районам проживания, от периода полураспада изотопа радона и от газопроницаемости веществ, из которых он выделяется.

Время жизни ^{222}Rn достаточно короткое, чтобы ограничить его естественное перемещение (путем диффузии) небольшими расстояниями, но и достаточно большое, чтобы обеспечить как возможность выделения части радона из почвы, так и возможность миграции на несколько сот метров в воздухе или на несколько метров по стоячей воде. ^{219}Rn практически не достигает жилых помещений. В ряду ^{232}Th газообразным является ^{220}Rn ($T_{1/2} = 55,6$ с). Из-за малого периода полураспада только малая доля торона может покинуть пористую почву или выделиться из грунтовых вод. Считается, что почвенный торон способен подниматься на высоту до 10 метров. За исключением регионов, обогащенных торием, концентрации ^{219}Rn и ^{220}Rn в атмосфере пренебрежимо малы по сравнению с концентрацией ^{222}Rn . Однако активный налет от торона (^{220}Rn) с радиобиологической точки зрения намного опаснее продуктов распада радона (он к тому же более долгоживуч, чем ^{222}Rn).

Выделение радона из почвы осуществляется двумя механизмами: за счет отдачи и за счет диффузии. Поступление радона в поры почвы за счет эффекта отдачи определяется энергией распада материнского нуклида, величиной площади внутренней поверхности пор, развитостью рельефа пор и их влагонасыщенностью. Эффект отдачи не зависит от температуры. Эксхалация за счет диффузии осуществляется путем миграции радона по веществу почвы и диффузией по порам.

Уголь содержит ничтожные количества первичных радионуклидов, которые после сжигания угля попадают в окружающую среду, где могут служить источником облучения людей. Большая часть золы и шлаки остаются на дне топки ТЭЦ. Однако более легкая зольная пыль уносится тягой в трубу электростанции. Сейчас производство каждого гига-ватт-года электроэнергии обходится человечеству в 2 чел. · Зв ожидаемой коллективной эффективной дозы облучения. Например, в 2000 г. коллективная эффективная доза от всех работающих на угле электростанций во всем мире составила примерно 2000 чел. · Зв. Из-за сжигания угля в домашних условиях для приготовления пищи и обогрева жилищ в мире коллективная доза облучения населения Земли равна 100 000 чел. · Зв.

Еще один источник облучения населения — это термальные водоемы. Некоторые страны эксплуатируют подземные резервуары пара и горячей воды для производства электроэнергии и отопления домов. Сейчас геотермальная энерги-

ка вносит ничтожный вклад в радиационное облучение населения, но этот вклад может стать большим, поскольку запасы этого вида энергетических ресурсов велики.

Во многих странах мира ведется добыча фосфатов, которые используются для производства удобрений. Большинство разрабатываемых в настоящее время фосфатных месторождений содержит уран, присутствующий там в довольно высокой концентрации. В процессе добычи и переработки руды выделяется радон, да и сами удобрения радиоактивны. В результате содержащиеся в них радиоактивные изотопы проникают из почвы в пищевые культуры. Все аспекты применения фосфатов дают за год коллективную эффективную дозу, равную $6000 \text{ чел.} \cdot \text{Зв}$. Кроме того, фосфаты используют и для производства строительных материалов. Так, коллективная эффективная доза из-за использования в строительстве фосфогипса, полученного только в 1997 г., составила около $300\,000 \text{ чел.} \cdot \text{Зв}$.

В некоторых регионах заметное количество радона поступает в комнаты через окна, двери и кондиционеры. Особенно если система вентиляции в здании создает в помещении некоторое разрежение по сравнению с окружающей средой.

Рассмотрение процессов поступления радона в жилое помещение обычно начинают с анализа его выделения из грунта и почвы под жильем. В первую очередь определяют содержание урана, тория и радия в почве. С этой целью проводят как качественное определение разных изотопов, так и количественный анализ источников радона и осуществляют их пространственную локализацию. Особенно опасными являются так называемые горячие пятна — небольшие скопления радия в геологических структурах жилой застройки.

Основным источником поступления радона в воздух помещений является пространство под зданием. Радон легко перемещается по проницаемым грунтам. Здание с газопроницаемым полом, построенное на земной поверхности, может увеличивать поток радона, выходящего из земли, до 10 раз за счет перепада давления воздуха в помещениях здания и в атмосфере. Этот перепад примерно равен 5 Па и обусловлен двумя причинами: ветровой нагрузкой на здание (разрежение, возникающее на границе газовой струи) и перепадом температур между комнатным воздухом и атмосферой (эффект дымовой трубы).

В жилье радон может поступать четырьмя путями: через разломы в фундаменте, с системой жизнеобеспечения (вода,

газ, уголь), из строительных материалов и через окна. Радон из почвы просачивается сквозь фундамент и накапливается в подвальных помещениях или непосредственно под полом. Известны случаи, когда в подвальных помещениях, снабженных вытяжной вентиляцией, за счет которой происходит подсос радона из почвы, объемная концентрация радона достигала 8000–10000 Бк/м³, что превышало нормы в 40–50 раз. Существенное значение имеет наличие трещин в фундаменте, особенно если они находятся в непосредственном соседстве с разломами в геологических структурах. Проветривание подвалов или наличие бокового сноса вдоль пола существенно понижает поток радона из почвы в жилье.

Высокая подвижность благородного газа приводит к существенному повышению концентрации радона в воде по сравнению со слабо растворимыми в воде материнскими нуклидами радона, поэтому радон в дома может поступать с водопроводной водой, особенно в сельской местности, где артезианские скважины или колодцы пробиты в содержащих радий породах. В водопроводной воде централизованного водоснабжения концентрация радона чрезвычайно мала, но в глубоких артезианских скважинах создаются условия для накопления его больших количеств — до 100 МБк/м³. В настоящее время 10% населения Земли пьют воду с содержанием активности по радону 0,1 МБк/м³ и 1% — с содержанием 1 МБк/м³. Иногда суммарная доза радиации при использовании воды с повышенной концентрацией радона может быть очень высокой. Так, более 60 000 шведов ежедневно потребляют воду с содержанием радона выше 1000 Бк/л, что приводит к 50 случаям заболеваний раком легких в год.

Из-за разнообразия условий радононакопления в водах в разных странах приняты различные величины предельно допустимых концентраций радона, которые ограничивают использование вод с высоким его содержанием. Так, в Финляндии предельно допустимые концентрации установлены на уровне 300 Бк/л, в Швеции — 300 Бк/л, в Ирландии — 200 Бк/л. Агентство по охране окружающей среды США рекомендует предельную величину содержания радона в воде 11,1 Бк/л. В российских НРБ-99 предельный уровень содержания радона в воде, при котором уже требуется вмешательство, установлен на уровне 60 Бк/кг при отсутствии в воде других радиоактивных веществ (на Украине — 100 Бк/л).

Существуют простые способы снижения радона в питьевой воде. Один из наиболее доступных и эффективных про-

мышленных методов — аэрация — используется в процессе водоподготовки на городских очистных сооружениях, когда пузырьки воздуха пропускаются через толщу воды, насыщаются, в частности, радоном и возвращаются опять в воздух (эта процедура обычно снижает концентрацию радона в воде на порядок). Заметно снизить концентрацию можно с помощью фильтров из активированного угля, которые способны удалять до 99,7% радона. Но самый простой метод — кипячение, так как при кипячении воды или приготовлении горячих блюд радон в значительной степени улетучивается.

В некоторые дома радон поступает не столько из почвы, сколько из строительных материалов. Часто строительные материалы (за исключением древесины, стекла и стали) содержат значительные количества урана и тория и, следовательно, радия — материнского изотопа радона. Пески и гравий некоторых карьеров содержат адсорбированный радий (фильтрация природных обогащенных радием вод). Соответственно и бетон, приготовленный из таких компонентов, содержит радий, генерирующий радон.

Выход радона из строительного материала в атмосферу жилья зависит от эманулирующей способности стен, которая определяется пористостью, температурой, перепадом давлений. С точки зрения поступления радона в жилые помещения пористые бетоны весьма опасны, особенно изготовленные из шлаков угольных электростанций, эманулирующая способность которых приближается к 100%. В этом смысле граниты менее опасны: хотя радия в них и больше, но эманулирующая способность составляет доли процента. Поэтому радон из гранитов в жилое помещение практически не поступает. Наличие штукатурки обычно понижает поступление радона из стен. Исключение составляет штукатурка японских традиционных домов, отличающаяся повышенным содержанием ^{224}Ra . Во многих регионах Японии поток ^{220}Rn высок и достаточно опасен.

В зависимости от концентрации изотопов ^{40}K , ^{226}Ra и ^{232}Th в различных строительных материалах мощность дозы за счет внешнего облучения в домах изменяется от $4 \cdot 10^{-8}$ до $12 \cdot 10^{-8}$ Гр/ч. В среднем в кирпичных, каменных и бетонных зданиях мощность дозы в 2—3 раза выше, чем в деревянных. Более существенной является доза от внутреннего облучения, создаваемого радоном.

Опасен не сам радон, а нелетучие продукты его распада. На их концентрацию в воздухе помещения существенное

влияние оказывает наличие аэрозолей: их концентрация, физико-химические свойства, размеры и функция распределения по размерам, зарядовое состояние, процессы адсорбции продуктов деталями интерьера и наличие в помещении ионизаторов воздуха. Продукты распада радона в воздухе находятся в двух видах: в атомарно-дисперсном состоянии (т.е. в свободной ионной форме) и в адсорбированном на аэрозолях виде (рис. 6.12). Распределение радионуклидов между двумя видами зависит от процессов сорбции-десорбции продуктов распада на аэрозолях, т.е. от типа изотермы сорбции, адсорбционной емкости аэрозольной частицы и температуры. Активности адсорбированных радионуклидов распределены по размерному спектру аэрозоля. При этом радиоактивное равновесие между аэрозолями нарушается, причем возможен как «нормальный», так и «аномальный» сдвиги равновесия. Продукты распада радона отлагаются на тканях мебели, драпировках и т.п.

Концентрация радона в жилом помещении определяется равновесием между поступлением радона и его стоком. Концентрация радона уменьшается за счет распада, уноса системой вентиляции, адсорбции на мебели, шторах и т.п. На концентрацию радона существенное влияние оказывает тип и скорость вентиляции, характер и интенсивность тепловой конвекции, наличие и режим работы установок искусственного климата и тип теплового уплотнения окон и дверей. Обычно, чем лучше теплоизоляция, тем выше в помещении



Рис. 6.12. Взаимодействие радона и продуктов его распада («активного налета») с аэрозолями в воздухе жилого помещения и стенами комнаты

будет концентрация радона; даже однократный воздухообмен за 1 час снижает концентрацию радона на два порядка.

Вдыхание радона, находящегося в помещениях, обуславливает накопление эффективной дозы облучения, равную примерно 1 мЗв в год. В неблагоприятных случаях дозы от радона могут быть гораздо больше. В отдельных домах содержание радона такое же, как в урановых шахтах. Некоторые люди в течение жизни систематически получают за счет радона эффективные дозы в десятки мЗв в год. В Великобритании выявлено более 20 тыс. домов, в которых эффективные дозы за счет радона превышают 20 мЗв в год. Иногда показатель концентрации радона и его дочерних продуктов в воздухе (эффективная равновесная объемная активность) достигает более 1000 Бк/м³, что соответствует дозе свыше 40 мЗв в год. Относительное число таких домов составляет от 0,01 до 0,1%.

Информацию о величине индивидуального облучения получают из результатов национальных инспекций. Обычно концентрация радона в жилых помещениях оказывается распределенной по логарифмически нормальному распределению (рис. 6.13).

Особенно важен контроль за содержанием радона в детских садах и яслях, так как радон более всего опасен для детей (в силу более низкой сопротивляемости детского организма).

В настоящее время концентрация радона в жилых помещениях в России регламентируется, и во вновь строящихся и проектирующихся зданиях она не должна превышать 100 Бк/м³. При концентрации радона в эксплуатирующихся зданиях свыше 400 Бк/м³ может быть поставлен вопрос о переселении жильцов.

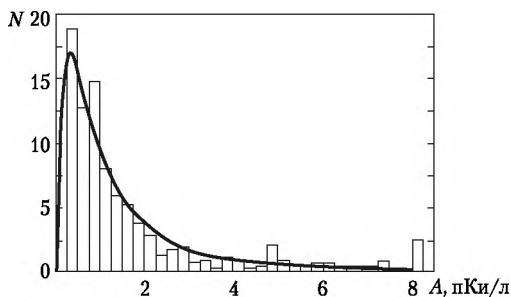


Рис. 6.13. Диаграмма распределения радона по жилым помещениям

Сплошная линия — график логарифмически нормального распределения

Подавление радонового риска включает оптимизацию жилых помещений с точки зрения поступления в них радона, создание радонозащищенных домов и уменьшение медико-биологических последствий облучения населения радонном.

Противорадоновые меры включают подбор оптимальных режимов проветривания и уборки объектов и помещений; организацию и реконструкцию принудительной вентиляции с обязательным воздухообменом подвальных помещений; герметизацию перекрытий пола первого этажа; поднятие фундаментов зданий сельского типа; кипячение или отстаивание питьевой воды; реорганизацию систем водоснабжения (для подземных источников), обеспечивающую снижение радона в питьевой воде в местах водозабора. Поступление радона существенно подавляет покрытие стен обоями (особенно специально разработанными для блокировки радона), красками и лаками на эпоксидной основе. Хорошие результаты дает применение композитных покрытий. Реализация этих мер позволяет существенно снизить радиационную дозу.

В неподвижном воздухе тяжелый радон обычно прижат к почве и его наибольшая концентрация создается на первых этажах. За время миграции из почвы к верхним этажам радон успевает распасться. Концентрация радона в атмосфере зависит от температуры. Поскольку температура в течение суток изменяется периодически, то и концентрация радона снаружи здания также циклически изменяется. Например, если летом выйти в московский двор в 4 ч утра, пропустить через фильтр воздух в течение 20 мин, а затем измерить его α -активность, то он будет фиксировать около 2000 имп/мин. Высокая активность связана с тем, что при низкой ночной температуре коэффициенты диффузии газ — газ малы и радон далеко удалиться от почвы не может. Если подобное измерение провести в 13 ч дня, то фильтр будет фиксировать уже около 500 имп/мин (воздух прогрелся, коэффициент диффузии увеличился и радон поднялся на большую высоту, в результате чего его концентрация у земли уменьшилась). Помимо суточных колебаний существуют низкочастотные сезонные колебания, связанные с климатическими изменениями. На колебания концентрации радона в атмосфере существенное влияние оказывают температура (среднее значение и амплитуда колебания, разность температур почвы и атмосферы), атмосферное давление, тип (снег, дождь, туман) и интенсивность осадков.

Некоторые примеры флюктуаций радона и физико-химических параметров атмосферы приведены на рис. 6.14.

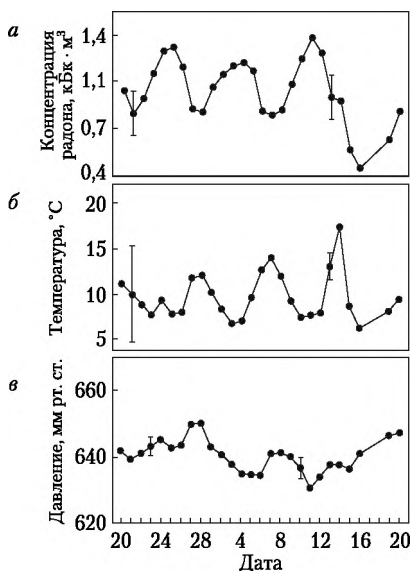


Рис. 6.14. Изменение во времени концентрации радона в помещении (а), температуры в комнате (б) и атмосферного давления вне здания (в)

Радоновые поля обычно сильно эволюционируют в пространстве и времени. Для облегчения и наглядности интерпретации подобных процессов строятся атласы (наборы) карт двумерного распределения концентрации радона и продуктов его распада на местности. Набор подобных карт позволяет судить о динамике изменения интенсивности радонового поля в пространстве и времени. При оценке радонового риска широко используют демографические карты. В первую очередь проводится сравнение карты распределения радона в воздухе помещений с картой распределения плотности населения в том же регионе. Финансовые ресурсы государства, выделенные на мероприятия по снижению радонового риска, направляются лишь в те районы, где высоки как концентрация радона, так и плотность населения. Но часто ресурсов не хватает. Тогда строят еще одну карту — распределения детских садов в стране. Плотность детских садов отражает долю детей (т.е. наиболее чувствительной к радиации части населения) в популяции. Финансовая поддержка преимущественно направляется в те регионы, где фиксируется корреляция трех параметров: концентрация радона

в воздухе помещения, плотности населения всех возрастов и плотности детского населения.

На основе собранной информации рассчитываются дозовые карты и карты возможного распространения рака легких и других заболеваний, связанных с воздействием радиации. Подобные карты получили названия карт радонового риска.

6.4. Экологический риск предприятий ядерной индустрии

6.4.1. Очистка сбросов предприятий ядерного топливного цикла

Предприятия ядерного топливного цикла выделяют в окружающую среду радиоактивные вещества. Сбросы бывают двух типов — жидкие и газообразные.

Сброс радиоактивных веществ — *контролируемое поступление радионуклидов в водоемы с жидкими отходами ядерной установки (например, АЭС).*

Выброс радиоактивных веществ — *поступление радионуклидов в атмосферу в результате работы ядерной установки.*

Допустимый выброс — *установленное для ядерной установки значение активности радионуклидов, удаляемых за календарный год в атмосферный воздух через систему вентиляции.*

Допустимый сброс — *установленное для ядерной установки (например, АЭС) значение активности радионуклидов, поступающих во внешнюю среду со сточными водами.*

При штатном режиме работы реактора эти сбросы (выбросы) не велики, поскольку АЭС оснащены эффективными системами очистки сбросов от радионуклидов и других вредных веществ. Эти системы удерживают все недопустимые с точки зрения экологии компоненты и не допускают их выхода за пределы технологических линий.

С самого начала при создании предприятий ядерного топливного цикла уделяли большое внимание всем аспектам безопасности, повышению надежности и работоспособности реакторного оборудования, разработке норм безопасности и определению степени риска в ядерной энергетике. Поэтому состояние окружающей среды вокруг АЭС благоприятнее, чем в других областях энергетики. Это достигается тем, что прямой выход радиоактивных отходов ядерных реакторов в окружающую среду предотвращается многоступенчатой системой радиационной защиты (топливная матрица, оболочка ТВЭЛов, контур теплоносителя, герметичные производственные помещения). Так, на всех АЭС предусматрива-

ют меры по предотвращению радиоактивных выбросов в окружающую среду как в условиях нормальной эксплуатации, так и при аварийных ситуациях. Защита населения от недопустимого радиационного воздействия в случае аварии обеспечивается защитными и локализирующими устройствами. Первые предупреждают развитие аварии и ограничивают ее масштаб, вторые ограничивают радиационные последствия аварии для окружающей среды.

Существуют два способа снижения загрязнения окружающей среды: активный и пассивный. Активный способ заключается в предупреждении выбросов радиоактивных продуктов в окружающую среду в результате совершенствования технологических схем и оборудования; создания замкнутого технологического процесса, исключающего какие-либо выбросы; отработки и совершенствования топливных элементов; создания высокоэффективных систем очистки. Пассивный способ основан на использовании эффекта рассеивания примесей радиоактивных веществ. Тот или иной способ предотвращения загрязнения окружающей среды выбирают, учитывая такие факторы, как тип и мощность реактора, плотность населения вблизи станции и метеорологические условия в зоне размещения атомной станции, отработку и эффективность очистки таких систем.

Любая работающая АЭС оказывает влияние на окружающую среду по трем направлениям: газообразные (в том числе радиоактивные) выбросы в атмосферу, выбросы большого количества тепла и неизбежное распространение вокруг АЭС какого-то количества жидких радиоактивных отходов. При штатной эксплуатации ядерной установки выброс радионуклидов в окружающую среду не должен превышать некоторых пределов, установленных законодательством страны.

На АЭС и радиохимических заводах образуются твердые, жидкие и газообразные отходы.

Значительную долю отходов составляют загрязненные радионуклидами пожароопасные горючие твердые и жидкие органические материалы (ветошь, древесина, спецодежда, пластмасса, отработанные масла и т.д.). Основным способом кондиционирования таких отходов является сжигание с одновременной прочной фиксации зольного остатка и радионуклидов в твердую матрицу методом цементирования.

Очистку от радионуклидов вод, образовавшихся при дезактивации помещений, а также вод спецпрачечной и теплоносителя первого контура, содержащего борную кислоту, на-

чинают с упаривания. Переработка таких вод осуществляется в две стадии. На первой стадии получают чистый дистиллят, а на второй — упаренный раствор.

Концентрирование и переработка жидких радиоактивных отходов (ЖРО) значительно упрощается после удаления или разрушения содержащихся в них комплексонов (этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА), щавелевой, лимонной кислот и др.), а также поверхностноактивных веществ, которые связывают радионуклиды и затрудняют их выделение традиционными физико-химическими методами. Наиболее эффективным способом является их окислительное (O_3 , H_2O_2) и фотоокислительное ($УФ/H_2O_2$) разложение. Таким методом удастся разрушить комплекс $Co(II)$ — ЭДТА и выделить радиоактивный кобальт в осадок.

На АЭС образуются ЖРО двух типов: кубовые остатки (солевые растворы, возникающие после упаривания промышленных стоков) и пульпы (ионообменные смолы, перлит в солевых растворах). Их подвергают ионоселективной очистке, сушке, пиролизу органических соединений, затем либо цементируют, либо остекловывают.

Современные методы переработки жидких радиоактивных отходов подразделяются на две группы: «уплотнительные», обеспечивающие только сокращение объема находящихся на временном контролируемом хранении растворов за счет различных физико-химических методов концентрирования, и «разделительные», обеспечивающие отделение биологически опасных компонентов от обрабатываемого раствора в виде самостоятельной фазы.

При переработке ЖРО наибольшую трудность составляет обращение с высокосолевыми растворами. К высокосолевым относятся кубовые остатки установок АЭС, которые представляют собой растворы с общим содержанием до 400 г/л. Кроме растворимых неорганических солей в состав кубовых остатков входят органические комплексообразующие и поверхностно-активные вещества, а также нефтепродукты, масла, нерастворимые коллоиды и взвеси. Основной вклад (до 90%) в общую активность кубовых остатков АЭС вносят долгоживущие радионуклиды цезия: ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{134}Cs и ^{137}Cs .

Для удаления ионов металлов из сточных вод используют осаждение, ионный обмен, электролитическое выделение, мембранную технологию и адсорбцию.

Для извлечения радионуклидов из ЖРО широко применяются неорганические сорбенты. Они, в отличие от органи-

ческих ионнообменников, обладают более высокой механической прочностью, химической и радиационной устойчивостью, многие имеют невысокую стоимость.

Для извлечения радионуклидов цезия часто используются сорбционные методы с использованием сорбентов на основе ферроцианидов переходных металлов. Данный тип сорбентов обладает высокой селективностью к ионам цезия, а также химической, термической и радиационной устойчивостью. В настоящее время для очистки высокосолевых ЖРО (кубовых остатков АЭС) в России используют сферогранулированный ферроцианидный сорбент «Термоксид-35».

Выделение изотопов Cs и Sr осуществляют сорбцией на неорганических ионно-обменных сорбентах, например на основе фосфата титана $\text{Ti}(\text{OH})_{1,36}(\text{HPO}_4)_{1,32} \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ (продукт из отходов обогащения апатито-нефелиновых руд). Фосфорнокислотные катиониты наиболее эффективны для удаления из ЖРО наведенных продуктов коррозии.

Удаление ^{137}Cs и ^{90}Sr и ^{63}Ni (продукта коррозии реакторных материалов) из жидких отходов при наличии высоких концентраций нерадиоактивных ионов можно осуществить путем адсорбции на ионнообменном материале $\text{K}_{2x}\text{Mg}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ ($x = 0,5-1$). Высокой селективностью к цезию при его извлечении из засоленных водных растворов обладает гранулированный ферроцианидный неорганический сорбент.

Извлечение ионов $^{60}\text{Co}^{2+}$, $^{85,90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$, ^{131}I и $^{131}\text{IO}_3^-$ из водных растворов можно эффективно провести путем сорбции на слоистых двойных гидроксидах двух- и трехвалентных металлах.

Выделение ^{60}Co (5,27 л) из жидких отходов проводят методом соосаждения, поскольку Co^{2+} образует в водных растворах малорастворимые комплексы с триэтилендиамином $[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3\text{N}_2]$. Применяются и краун-эфиры, например 18-краун-6, но наиболее широко используется осаждение с гидроксидами переходных металлов, особенно с $\text{Fe}(\text{III})$. Хорошие результаты дает соосаждение с $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

В процессе эксплуатации АЭС происходит накопление отработанных радиоактивных масел, в том числе трансформаторных. Их очистку от ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{144}Ce и ^{106}Ru обычно проводят сорбционными методами: масло обрабатывают CaO с одновременной сорбцией радионуклидов на образовавшемся гидроксиде кальция, либо раствором щелочного перманганата и ферроцианидной смеси состава $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Иногда для этой цели применяют грану-

лированные наноккомпозиты, содержащие в своем составе частицы углерода или цеолита NaX, а также сорбенты на основе крупнопористого цеолита.

Основным потенциальным источником загрязнения биосферы и облучения населения, проживающего вблизи АЭС, являются газоаэрозольные отходы, образуемые в процессе эксплуатации станции. Хотя эти выбросы не ведут к заметному загрязнению окружающей среды, предпринимаются меры, направленные на дальнейшее их снижение.

В реакторе на урановом топливе образуются посредством деления атомов 300 различных радионуклидов, из которых 30 могут попасть в атмосферу. Среди них: ^{129}I ($T_{1/2} = 16 \cdot 10^6$ лет), ^{14}C (5730 лет), ^{137}Cs (30 лет), ^3H (12,3 лет), ^{85}Kr (10,6 лет), ^{131}I (8 дн), ^{133}Xe (5,27 дн), ^{133}I (5,27 дн), ^{133}I (20,9 ч), ^{41}Ar (1,82 ч), ^{87}Kr (78 м), ^{138}Xe (17 м), ^{16}N (7,35 с). Реактор типа ВВЭР образует в год приблизительно 40 000 Ки газообразных РАО. Большинство из них удерживается фильтрами или быстро распадаются, теряя радиоактивность. При этом РБМК дают на порядок больше газообразных выбросов, чем ВВЭР.

Большая часть радиоактивности газоаэрозольных выбросов генерируется короткоживущими радионуклидами и без ущерба для окружающей среды распадается за несколько часов или дней.

Кроме обычных газообразных выбросов (табл. 6.5 и 6.6) АЭС время от времени выбрасывает в атмосферу небольшое количество радионуклидов — продуктов коррозии реактора и первого контура, а также осколков деления ядер урана — ^{51}Cr , ^{54}Mg , ^{60}Co , ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{144}Zr и др. Они прослеживаются на несколько десятков километров вокруг любой АЭС.

Первым защитным барьером, удерживающим продукты деления урана в топливе, является оболочка ТВЭЛа. Вслед-

Таблица 6.5

Образование газообразных радиоактивных веществ (включая РБГ¹) на АЭС с разными типами реакторов

Тип реактора	Активность, МБк/МВт (эл.) · год		
	РБГ, ТБк	иод	аэрозоли (без иода)
ВВЭР	0,11–0,28	0,74–9,25	0,37–11
РБМК	< 2,8	3,7–560	0,3

¹ РБГ — радиоактивные благородные газы.

Таблица 6.6

Состав РБГ и йода в газообразных отходах АЭС

Нуклид	ВВЭР	РБМК
⁴¹ Ar	0,2	0,3
⁸⁵ Kr	6	0,7
^{85m} Kr	5,4	6,6
⁸⁷ Kr	1	13,4
⁸⁸ Kr	2,2	18,6
¹³³ Xe	72	35,2
¹³⁵ Xe	13,2	25,4
Всего РБГ	100	100
¹³¹ I	58,9	23,8
¹³³ I	31,9	43,5
¹³⁵ I	8,3	32,7

ствие возможной разгерметизации оболочек ТВЭЛов продукты деления могут проникать в теплоноситель. Там они находятся в замкнутом герметичном контуре, включающем в себя бак реактора, насосы, теплообменное оборудование и трубопроводы. Это оборудование является вторым защитным барьером на пути проникновения радиоактивных веществ в окружающую среду. Третий и четвертый защитные барьеры на пути проникновения радиоактивных веществ во внешнюю среду — это производственные помещения первого контура: герметичные боксы и защитная оболочка реактора с обслуживающими их защитными системами.

Газообразные отходы после очистки и фильтрации рассеивают в атмосфере через вентиляционные трубы с соблюдением нормативов по выбросу радиоактивных веществ.

В процессе эксплуатации АЭС образующиеся в первом контуре реактора газы выводятся из контура (либо утечкой теплоносителя, либо организованной продувкой) на очистку.

Криптон трудно улавливается фильтрами, он очень подвижен в атмосфере (в том числе и потому, что не поглощается ни Мировым океаном, ни почвами). Масштабы образования ⁸⁵Kr на несколько порядков выше, чем всех остальных радионуклидов и составляют порядка 375 Ки·МВт·год. Криптон как химический элемент не вовлекается в биологические процессы. Однако он поглощается тканями тела при дыхании и хорошо растворяется в жировых тканях человека и животного. Поэтому испускаемая им радиация оказывает

влияние на биологические процессы, например блокируя электропроводность тканей. Малые дозы облучения $^{85}\text{Kг}$ повышают частоту рака кожи, опасен он для беременных. $^{85}\text{Kг}$ изменяет электропроводность атмосферы, вызывая некоторые геофизические эффекты, например уменьшает электрический заряд Земли и изменяет магнитное поле, увеличивает электризацию гроз, изменяет характер осадков, увеличивает число смерчей и торнадо. Количество $^{85}\text{Kг}$ в атмосфере ежегодно увеличивается. Сейчас его содержание в атмосфере в миллионы раз выше, чем до начала атомной эры.

При реакции деления, а также при распаде продуктов деления образуется несколько радионуклидов йода: ^{129}I , ^{131}I , ^{132}I , ^{133}I , ^{134}I , ^{135}I . Для всех из них, за исключением ^{129}I , в активной зоне реактора достаточно быстро устанавливается равновесное состояние. Попасть в окружающую среду радионуклиды йода могут только при разгерметизации оболочки ТВЭЛа и первого контура. Как источник облучения наиболее важным нуклидом йода является ^{131}I . В равновесных условиях его активность составляет 0,92–1,1 пБк/МВт. Долгоживущий ^{129}I не обнаруживают в окружающей среде вокруг АЭС, и его выбросы значительно меньше выбросов других радионуклидов йода.

^{131}I может существовать либо в аэрозольной, либо в газовой форме. Соотношение этих форм зависит от многих факторов и различно для разных АЭС; оно может меняться по пути доставки отходов к сбросным устройствам. В отходах ^{131}I представлен молекулярным йодом и йодом в органических соединениях, главным образом в виде йодистого метила CH_3I . На реакторах с обычной водой 73% радионуклидов йода присутствуют в виде органических соединений, 22% в виде йодноватистой кислоты, 5% в виде элементарного йода. Средние выбросы ^{131}I из реакторов с кипящей водой и водой под давлением равны 74–185 и 1,85–22,2 МБк/МВт(эл)·год. Выбросы ^{131}I из реактора РБМК ниже, чем из ВВЭР.

Йодные фильтры — важный компонент систем вентиляции и газоочистки. Рабочими веществами в них являются активированные угли (например, СКТ-ЗИК) или импрегнированный йодид-диазобисциклооктаном бария (комплексное соединение $m\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot n\text{BaI}_2$) углеволокнистый сорбционно-фильтрующий материал Бусофит. Такой фильтр эффективно поглощает как элементарный йод, так и $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ — наиболее проникающую (трудноуловимую) форму радиойода ^{131}I .

Часть продуктов деления, продукты распада РБГ и нуклиды с наведенной активностью образуют аэрозоли, которые с воз-

душными потоками могут поступать во внешнюю среду. Количество таких аэрозолей зависит от типа реактора, его мощности, эффективности систем газоочистки, водоочистки и ограничивающих барьеров, продолжительности эксплуатации и т.п.

Помимо радиоактивных при работе АЭС образуются многочисленные стабильные продукты, в той или иной степени взрывоопасные (например, водород и озон) или токсичные. Поэтому системы очистки являются комбинированными — они перерабатывают смеси радиоактивных и стабильных газов.

Для отделения аэрозолей от чистых газов используется фильтрация. Для избавления от радиоактивных веществ используется метод выдержки, при котором смесь газов выдерживается в некотором сосуде вплоть до полного распада короткоживущих радионуклидов. Используются не только методы выделения и разделения, но и методы конверсии (например, дожигание водорода (как против, так и трития) для превращения его во взрывобезопасную и легко удаляемую воду).

Промышленные методы очистки газов осуществляют с помощью твердых поглотителей или катализаторов — «сухие методы» очистки; с помощью жидких поглотителей — жидкостная очистка; очисткой без применения поглотителей и катализаторов. К первой группе относятся методы, основанные на адсорбции, химическом взаимодействии с твердыми поглотителями и на каталитическом превращении примесей в безвредные или легко удаляемые соединения. Сухие методы очистки проводят с неподвижным слоем сорбента, поглотителя или катализатора, который периодически подвергается регенерации или замене. Такие процессы чаще осуществляют в «кипящем» или движущемся слое, что позволяет непрерывно обновлять очищающие материалы. Жидкостные способы основаны на абсорбции извлекаемого компонента жидким сорбентом. Еще одна группа методов очистки основана на конденсации примесей и на диффузионных процессах (термодиффузия, разделение через пористую перегородку).

Очистка сбросов от некоторых радиоактивных веществ включает выдержку для естественного распада радионуклида (в течение времени, сравнимом с десятью периодами его распада). Выдержке подвергают непосредственно отходящий газ на протоке или в газгольдерах либо после предварительной подготовки: сжатия, сжигания, разделения, а также в адсорбционных колоннах.

Очистка газов от взвешенных частиц (аэрозолей) достигается механическими и электрическими средствами. Механи-

ческую очистку газов производят воздействием центробежной силы, фильтрацией сквозь пористые материалы, промывкой водой. Электрическая очистка газов применяется для улавливания высокодисперсных частиц пыли или туманов. Осаждение аэрозолей осуществляется электрическим полем высокого напряжения (до 50 000 В), что вызывает ионизацию газа; частицы аэрозолей получают дополнительный заряд и осаждаются на противоположно заряженном электроде.

Коротко остановимся на особенностях очистки технологических газов АЭС от радиоактивных изотопов криптона, ксенона и йода.

В настоящее время применяют два способа удаления криптона и ксенона из технологических газов АЭС: адсорбция на активированном угле и криогенная дистилляция. Для обеспечения безопасности процесса предварительно удаляют водяные пары, метан, окислы азота, углекислый газ, озон, кислород и водород.

Для очистки отходящих газов АЭС с реактором ВВЭР используется адсорбционный метод очистки, основанный на динамической адсорбции радионуклидов криптона и ксенона в колонне с активированным углем, работающей в режиме непрерывного потока. Она обеспечивает очистку в $1 \cdot 10^2$ — $1 \cdot 10^4$ раз, что позволяет поддерживать активность газовых выбросов АЭС значительно ниже норм, установленных санитарными правилами. Газообразные и аэрозольные отходы выводят с помощью вентиляционных систем. Газы перед выбросом в вентиляционную трубу очищаются на аэрозольных и йодных фильтрах.

Отводимые от технологического оборудования газы состоят из азота с примесью водяного пара, водорода, газообразных продуктов деления. Объем этих газов равен 4—70 м³/ч для реакторов типа ВВЭР, в которых первый контур замкнут и герметичен. Время пребывания в нем радиоактивных веществ намного больше, чем в разомкнутом первом контуре кипящего реактора типа РБМК. Поэтому период полувыведения радиоактивных газов из первого контура большой: часы и даже сутки. При выдержке в камерах газов с высокой концентрацией водорода возможно образование взрывоопасной гремучей смеси. Для устранения этого газы разбавляют азотом, что, однако, увеличивает габариты камер.

На АЭС с ВВЭР источники газообразных отходов подключены к циркуляционному газовому контуру. В контуре в специальном аппарате с платиновым катализатором дожи-

гается радиолитический водород. Из циркуляционного контура газ поступает в систему газоочистки, которая состоит из трех параллельных взаимозаменяемых ниток. Одна нитка работает постоянно, вторая принимает на себя газ эпизодически в процессе дренирования первого контура, когда наблюдается повышенное газовыделение, третья нитка (регенерация цеолитовых колонн) осуществляется нагретым атмосферным воздухом — резервная. Адсорбер рассчитан на работу при температуре окружающей среды. Вместимость адсорбера по йоду и его соединениям очень велика: система полностью адсорбирует ^{131}I . Регенерация цеолитовых колонн осуществляется нагретым до температуры 350—380°C атмосферным воздухом. Для осушки газа от влаги предусматривают три адсорбера, работающие в следующем режиме: один работает, второй регенерируется, третий — в резерве.

Система газоочистки АЭС призвана не только осушать газы и удалять радионуклиды, но и избавляться от взрывоопасных газов (например, водорода), превращая их в безопасные вещества (например, в воду). Водород сжигают на платиновых катализаторах в контактных аппаратах.

В схеме установки для очистки сбросных газов РБМК использован конденсационный способ очистки газа. Он более экономичен, что для кипящих реакторов важно ввиду значительного объема отходящих радиоактивных газов. Сначала влагу конденсирует в пароежектором холодильнике при $T \approx 0^\circ\text{C}$, а затем вымораживают в газоохладителе. Сухой и охлажденный газ подают в угольные адсорберы, причем сначала в головной адсорбер с малым объемом угля, который предназначен для предотвращения попадания влаги и радиоактивных аэрозолей в основной адсорбер. Угольная колонна может быть использована в режиме до проскока, рециркулярном режиме и в режиме «вечной» колонны. Наиболее высокая степень очистки газа от удаляемого компонента достигается при использовании попеременно работающих колонн. Одна находится в работе, другая — регенерируется. Цикл регенерации должен быть короче рабочего, либо в работу включают резервную колонну. В рабочем цикле колонна работает до момента появления компонента в регистрируемом прибором количестве или концентрации.

При работе АЭС и радиохимических заводов образуется значительное количество воды, содержащей тритий. Особенно много такой воды там, где используется ядерный реактор, в котором замедлителем является тяжелая вода. Утечка воды

вызывает увеличение дозовых нагрузок на персонал, что приводит к необходимости смены воды. Тритий выделяется и при переработке ТВЭЛов, накапливаясь как в водной, так и в органической фазе. Обычно его переводят в тритиевую воду путем каталитического сжигания.

Вода, содержащая тритий, подлежит захоронению и переработке. Снижение концентрации трития в воде до биологически опасной нормы путем разбавления недопустимо. От тритиевой воды избавляются закачкой ее в старые нефтяные скважины или в глубинные образования, имеющие водонепроницаемые пласты как кверху, так и снизу. Другой способ основан на пропускании воздуха, содержащего пары тритиевой воды над адсорбентами, в качестве которых, например, могут выступать кристаллогидраты (хорошие результаты дает применение фосфорной керамики). Адсорбенты или кристаллогидраты, содержащие тритий, захоранивают как твердые отходы. Более кардинальный способ основан на разложении воды (каталитическим, химическим и электролитическим методами), выделении водорода и последующем разделении его изотопов.

Отделение T_2O от D_2O и H_2O — сложная задача, так как концентрация трития в тяжелой воде мала и коэффициенты разделения (особенно пары T_2O от D_2O) малы. Аппаратура для разделения реализует каталитический изотопный обмен (используется гидрофобный катализатор — платина на полисорбе) — жидкая вода — водород, при котором происходит извлечение трития, дейтерия и протия из тяжелой воды и перевод их в газовую фазу. Электролизер с твердополимерным электролитом позволяет полностью превращать воду в обогащенный тритием водород и кислород. Смесь изотопов водорода подается на ректификационную колонну. За счет массообмена происходит концентрирование трития в нижней части колонны, а протия — в ее верхней части. Тритий хемосорбируется активированным титаном с образованием гидрида титана и направляется на хранение.

6.4.2. Техногенные радионуклиды в природных средах

Проблему распространения техногенных радионуклидов в среде обитания проиллюстрируем на примере долгоживущего изотопа ^{99}Tc .

^{99}Tc ($T_{1/2} = 2,13 \cdot 10^5$ лет) — чистый β -излучатель с $E_{\text{макс}} = 0,294$ МэВ, нарабатываемый на ядерном реакторе, является

основным техногенным радиотоксином, загрязняющим окружающую среду.

В энергетическом реакторе мощностью 300 МВт ежегодно накапливается до 3 кг технеция. Деление 1 г ^{235}U в тепловых реакторах приводит к 27 мг ^{99}Tc . На 1 кг продуктов деления урана приходится 10 г Tc (выход ^{99}Tc при делении ^{235}U составляет 6,06%, ^{233}U — 4,9%, ^{239}Pu — 6,21%). С наибольшим выходом образуются ^{99}Tc (6,06%), ^{101}Tc (5,6%), ^{102}Tc (4,3%). Реактор мощностью 3500 МВт (тепл.) производит 100 г ^{99}Tc в день или 6 ТБк (10 кг) ^{99}Tc /ГВт (тепл.) в год. В реакторе мощностью $2,8 \cdot 10^5$ кВт образуется 3 кг Tc ежегодно. Отрабатывшее ядерное топливо (ОЯТ) энергетического реактора содержит около 1 кг/т. Легководный реактор с выгоранием 33 000 МВт/дн/т первоначально присутствующих тяжелых металлов приводит к образованию количеству 0,77 кг ^{99}Tc на 5 м³ отходов (после 3 лет их хранения).

Ежегодное накопление Tc в мире в результате работы АЭС составляет около 6 т, и к 2005 г. его наработано порядка 60 т. Тенденция повышения степени выгорания ядерного топлива приведет к еще большему увеличению накопления этого радионуклида. Поэтому по мере развития ядерной энергии он может вносить существенный вклад в радиационную дозу, получаемую населением.

Основными источниками поступления Tc в окружающую среду являются проведение ядерных испытаний (180 ТБк), сбросы атомных электростанций (4 ГБк), атмосферные выпадения после Чернобыльской аварии (0,75 ТБк) и выбросы от заводов по переработке ядерного топлива. Еще одним источником поступления технеция ^{99m}Tc в окружающую среду является его использование в медицине, которое в будущем будет возрастать. В природных средах технеций обычно находится в форме TcO_4^- — хорошо растворимой и подвижной в водной фазе.

При нормальной эксплуатации реакторов АЭС выделение из них в окружающую среду технеция очень мало. 1 МБк технеция выделяется в год из реактора мощностью 1000 МВт(эл.). За 6000 реакторо-лет при средней мощности реактора 700 МВт(эл.) общее выделение ^{99}Tc составит только 4,2 ГБк. Однако аварии на АЭС и предприятиях ядерного топливного цикла приводят к сравнительно заметным выбросам технеция в окружающую среду.

Долгоживущий ^{99}Tc — один из наиболее опасных компонентов высокоактивных отходов. Его соединения в степени окис-

ления (VII) обладают высокой летучестью и растворимостью в природных водах и низкой сорбцией на породах и минералах. Он присутствует практически во всех компонентах среды обитания. В частности, ^{99}Tc обнаружен в почвах и водах вблизи радиохимических заводов. Например, в зоне аэрации на комбинате в Хэнфорде (США) выделилось 500 Ки технеция; концентрация этого изотопа составила 95 Ки/л в осадках и 3100 пКи/л в грунтовых водах вблизи ядерного центра Ок-Ридж.

Формы существования технеция в многокомпонентной системе геологической среды зависят в основном от следующих факторов: окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и pH системы; взаимодействия с неорганическими соединениями; влияния органических комплексообразующих агентов и воздействия микроорганизмов. Окислительно-восстановительные условия в геологической среде определяют стабилизацию технеция в конкретных валентных состояниях.

Основной формой существования технеция, находящегося в глубинных горизонтах грунтовых вод, являются его комплексы с гуминовыми кислотами. Состав комплексов зависит от pH, содержания гуминовых кислот, солевого фона и наличия восстановителей. В аэробных условиях при pH 9–11 комплексы формируются в виде труднорастворимых осадков. Увеличение солевого фона приводит к подавлению сорбции Tc на минералах. Присутствие восстановителей приводит к образованию легко сорбирующихся форм и осадка гидратированного TcO_2 . Микроорганизмы поглощают кислород, растворенный в воде и сдвигают окислительно-восстановительное равновесие в системе в сторону малых величин Eh. В аэрированных растворах с высокими величинами Eh технеций находится в малосорбируемой на различных породах форме аниона TcO_4^- . В этих условиях не происходит образования коллоидных частиц Tc в растворе. При высоких восстановительных потенциалах Eh технеций в анионной форме сорбируется минералами плохо. Процессы фиксации технеция почвами и породами в восстановительных условиях в основном обусловлены химическим осаждением (взаимодействие с гуминовыми кислотами).

^{99}Tc обладает высокой подвижностью в природных водах. В окисленной форме технеций находится в хорошо растворимой в воде анионной форме и не сорбируется минералами и глинисто-песчаными грунтами. В случае кристаллической породы миграционными каналами являются трещины, заполненные водой.

В системах «природные воды — глины» в анаэробных условиях Tc(VII) восстанавливается Fe(II) до Tc(IV) и полностью сорбируется на глинистых породах и минералах. Лимитирующей стадией процесса сорбции является восстановление Tc(VII) до Tc(IV) соединениями Fe(II) , имеющимися в горных породах. При доступе воздуха начинается процесс окисления Fe(II) и Tc(IV) и десорбции образовавшегося Tc(VII) . Поэтому в низких степенях окисления технеций малоподвижен, а в высоких степенях окисления высокоподвижен и может далеко удаляться от захоронения РАО.

Технеций обнаружен во всех морях и океанах Земли. В морях удельная активность Tc находится в интервале $1,0\text{--}7,4 \text{ мкБк} \cdot \text{л}^{-1}$, а в Тихом океане — $0,49\text{--}3,33 \text{ мкБк} \cdot \text{л}^{-1}$. Содержание ^{99}Tc в воде Ирландского и Северного морей превышает средний уровень в результате их загрязненности производственными стоками завода переработке по ОЯТ в Селлафилде (Англия). Основное содержание Tc в других районах Мирового океана связано с глобальными выпадениями.

Воды Баренцева моря загрязнены осадками, выпавшими в результате советских ядерных испытаний на Новой Земле, и сбросами атомного флота. Но основными источниками загрязнения арктических морей являются происходящие на протяжении многих лет выбросы заводов, расположенных в Англии и Франции.

Перерабатывающий ОЯТ завод «Селлафилд» расположен на северо-западном побережье Англии (Ирландское море). Сейчас здесь имеются две установки по переработке и очистное сооружение для высокоактивных жидких отходов. Кроме того, там размещаются остановленные реакторы и установки, проходящие процесс утилизации. Именно с двух заводов по переработке ОЯТ происходят радиоактивные выбросы, распространение которых прослеживается от северной части Ирландского моря к побережью Норвегии и к Баренцеву морю, вплоть до Шпицбергена (рис. 6.15). В результате проводимых Селлафилдом сливов Ирландское море на сегодняшний день считается самой радиоактивной зоной в мире.

В период 1995—1999 гг. общий сброс составил 550 ТБк (900 кг), после 2000 г. завод сбрасывал 90 Бк (140 кг) в год. Из-за такого сброса водоросли и некоторые рыбы накопили заметное количество технеция. Например, в Европейском лобстере (омаре) содержится 1 Бк/кг технеция.

Французский перерабатывающий завод Ла Аг (La Hague, мыс в проливе Ла-Манш), наряду с Селлафилдом, является



Рис. 6.15. Распространение арктическими течениями ^{99}Tc из сбросов английского и французского радиохимических заводов

основным источником радиоактивного загрязнения в северо-восточной Атлантике, Северном и Баренцевом морях. Несмотря на то что объем производимых заводом сливов не настолько высок, как на Селлафилде, их следы обнаруживаются по всей территории вплоть до Баренцева моря.

Поведение технеция в окружающей среде управляется химией почв, отложений и воды, а также биологической активностью. Технеций существует преимущественно в валентных состояниях VII и IV в окислительных и восстановительных условиях соответственно. Растворенный Tc в окислительных условиях присутствует как акваоксанион TcO_4^- , плохо адсорбирующийся и хорошо растворимый. Поскольку концентрация Tc(VII) в зоне аэрации и грунтовых водах не лимитируется процессами адсорбции или растворения, то Tc(VII) весьма подвижен в среде с окислительными свойствами. В восстановительной среде технеций существует как Tc(IV), образует плохо растворимые соединения, активно сорбирующиеся на поверхностях минералов. Поэтому Tc(IV) малоподвижен. Следует, однако, учитывать, что наличие в компонентах среды лигандов, склонных к комплексообразованию (оксалаты, ацетаты, гуминовые кислоты и др.) может повысить растворимость и, следовательно, подвижность Tc(IV).

6.4.3. Аварии на предприятиях ядерного топливного цикла

Несмотря на то что при проектировании предприятий ядерной индустрии проблемам безопасности уделяется первостепенное внимание и что эксплуатация этих предприятий

находится под постоянным и пристальным надзором, на них случаются сбои в работе и даже аварии. В том числе — с серьезными последствиями для работников предприятия, населения и окружающей среды.

Авария на ЯУ — нарушение эксплуатации ядерной установки (например, атомной станции), при котором произошел выход радиоактивных материалов и (или) ионизирующих излучений в количествах, приводящих к значительному облучению персонала, населения и окружающей среды.

Аварийная ситуация — состояние ядерной установки (например, атомной станции), характеризующееся нарушением пределов безопасной эксплуатации, но не перешедшее в аварию.

Радиационная авария — нарушение пределов безопасной эксплуатации, при котором произошел выход радиоактивных материалов или ионизирующего излучения за предусмотренные границы в количествах, превышающих установленные для нормальной эксплуатации значения.

Ядерная авария — потеря управления цепной реакцией в реакторе либо образование критической массы при перегрузке, транспортировке и хранении тепловыделяющих сборок, приведшее к потенциально опасному облучению людей или к повреждению ТВЭЛов сверх допустимых пределов.

Радиационный инцидент — событие, при котором происходит облучение в дозах, превышающих установленные пределы для соответствующих категорий лиц.

Система локализации аварии — в случае возникновения аварийной ситуации, при которой разгерметизируется первый контур ЯЭУ, системы локализации должны полностью исключить возможность попадания радиоактивных веществ в окружающую среду.

Развитие систем безопасности на предприятиях ядерного топливного цикла направлено на снижение вероятности инцидентов, особенно крупных. Средством оперативного информирования общественности о значимости, с точки зрения безопасности, событий, происходящих на ядерных установках, является Международная шкала ядерных событий (ИНЕС, *INES*), разработанная МАГАТЭ в 1988 г. (табл. 6.7 и 6.8). Реально характеризуя события, шкала облегчает достижение единообразного понимания событий ядерным сообществом, средствами массовой информации и общественностью.

Шкала охватывает уровни от нулевого события, не существенного для безопасности, до седьмого — крупная авария. Сеть связи «Информационная система ИНЕС» получает от

национальных координаторов и распространяет между ними в течение 24 часов «Формуляры классификации события», содержащие информацию о ядерных событиях, когда значимость, с точки зрения безопасности, находится на уровне 2 и выше. Формуляр классификации события предназначен для того, чтобы помочь каждому национальному координатору ИНЕС представить общественности и средствам массовой информации своей страны необходимую информацию о ядерных событиях в других странах.

Шкала разрабатывалась на основе изучения опыта прошлых событий, а также в соответствии с параметрами ядерной и радиационной безопасности (см. табл. 6.7).

В прямой зависимости от уровня событий находится комплекс вызванных ими последствий (см. табл. 6.8).

Международная шкала разделена на семь уровней. Более низкие уровни называются инцидентами (уровни от 1 до 3), а верхние уровни (уровни от 4 до 7) — авариями. События, которые не имеют значения для безопасности, классифицируются как находящиеся ниже шкалы или соответствуют нулевому уровню и называются отклонениями. Промышленные аварии или другие события, которые не имеют отношения к авариям на ядерной установке и которые не классифицируются по данной шкале, определяются как выходящие за рамки шкалы. Пожары считают выходящими за рамки шкалы, если они не связаны с радиационной опасностью.

События классифицируются по трем категориям: воздействие за пределами промплощадки, воздействие в пределах площадки и ухудшение систем безопасности.

Важным элементом в структуре международной шкалы является соотношение семи уровней и трех критериев. Пер-

Таблица 6.7

Международная шкала ядерных событий

Авария	7. Крупная авария. 6. Серьезная авария. 5. Авария с риском за пределами площадки. 4. Авария без значительного риска за пределами площадки. 3. Серьезный инцидент
Инцидент	2. Инцидент. 1. Аномалия
Отклонение	0 Ниже шкалы. Не существенно для безопасности

Международная шкала ядерных событий для оперативной передачи сообщений о значимости событий с точки зрения безопасности

Степень и определение	Последствия вне площадки АЭС	Последствия на площадке АЭС	Примеры
7. Тяжелая авария	Выброс значительной части радиоактивного материала из активной зоны реактора, содержащий коротко- и долгоживущие радиоактивные продукты деления (в количестве тысяч терабеккерелей ^{131}I), в результате которого будут превышены дозовые пределы для запроектных аварий	Тяжелые повреждения активной зоны и физических барьеров; возможность острых лучевых поражений; острые и отдаленные последствия для здоровья населения (на обширной территории, возможно не в одной стране); долговременные последствия для окружающей среды	Чернобыль, СССР, 1986 г.
6. Серьезная авария	Выброс радиоактивных материалов (в количестве, радиологически эквивалентном тысячам – десяткам тысяч терабеккерелей ^{131}I) в результате которого дозовые пределы для проектных аварий будут превышены, а для запроектных – нет. Требуется полномасштабное выполнение мероприятий по защите персонала и населения в случае аварий в радиусе 25 км, включающих эвакуацию населения	Тяжелые повреждения активной зоны и физических барьеров; серьезные последствия для здоровья людей	ПО «Маяк», СССР, 1957 г.

¹ Терабеккерель (1 ТБк) = 10^{12} Бк (распад/с) ≈ 27 Ки; 1 Зиверт = 100 бэр.

Продолжение табл. 6.8

Степень и определение	Последствия вне площадки АЭС	Последствия на площадке АЭС	Примеры
5. Авария с рисками для окружающей среды	Ограниченный внешний выброс (в количестве, радиологически эквивалентном сотням — тысячам терабеккерелей ^{131}I), приводящий к незначительному превышению дозовых пределов для проектных аварий; в некоторых случаях требуется частичное введение планов мероприятий по защите персонала и населения на случай аварии	Тяжелые повреждения активной зоны и физических барьеров, вызванные механическим воздействием и плавлением; крупная авария с превышением критичности, крупный пожар или взрыв с выбросом большого количества радиоактивности в пределах установки	Windscale, Великобритания, 1957 г. (военный реактор); Три-Майл-Айленд, США, 1979 г.
4. Авария без значительных рисков для окружающей среды	Незначительный внешний выброс радиоактивности в окружающую среду в количествах, не превышающих дозовые пределы для населения при проектных авариях. Необходимость в защитных мероприятиях за пределами площадки маловероятна, за исключением контроля пищевых продуктов	Серьезные повреждения активной зоны и радиологических барьеров; облучение персонала с летальным исходом (облучение работающих примерно равно 1 Зв); проведение крупных восстановительных работ на площадке	Saint-Laurent, Франция, 1980 г.; Tokai-mura, Япония, 1999 г.
3. Серьезный инцидент	Очень малый выброс радиоактивных веществ, в количестве, не превышающем 5-кратного допустимого суточного выброса; облучение населения на уровне доли установленных пределов. За пределами площадки не требуется принятия защитных мер	Серьезное распространение радиоактивности; облучение персонала с серьезными последствиями; значительное переоблучение работающих (порядка 50 мЗв)	Vandelllos, Испания, 1989 г.; Сибирский химический комбинат, 1993 г.

Степень и определение	Последствия вне площадки АЭС	Последствия на площадке АЭС	Примеры
2. Инцидент	Инциденты со значительным нарушением мер безопасности (отказы оборудования или отклонения от нормальной эксплуатации), которые хотя и не вызывают непосредственного влияния на безопасность станции, но способны привести к корректировке мер безопасности. Сохранение глубоководной безопасности, позволяющей справиться с последующими отходами	Значительное распространение загрязнения; облучение персонала, превышающее годовую предельную дозу	Частые события
1. Аномальная ситуация	Отклонения от разрешенного режима эксплуатации, вызванное отказом оборудования, ошибкой человека или процедурными несоответствиями. Не представляют какого-либо риска, но указывают на недостатки в обеспечении безопасности	Не существенно для безопасности	Частые события
0. Отклонение ниже уровня шкалы	Отклонения от эксплуатационных пределов и условий, устраняемые в соответствии с предусмотренным регламентом	Не имеет отношения к безопасности	Частые события

вый критерий связан с количеством выброса радиоактивных веществ во внешнюю среду, т.е. фиксирует наиболее опасную сторону аварийной ситуации, затрагивающую непричастных к объекту людей; второй критерий характеризует обстановку на самом объекте, имеющую отношение прежде всего к персоналу; третий критерий является показателем состояния технических систем объекта.

Второй столбец табл. 6.8 связан с событиями, приводящими к выбросам радиоактивности за пределами площадки. Поскольку только это последствие оказывает непосредственное воздействие на население, естественно, что такие выбросы являются предметом особой озабоченности. Поэтому нижний уровень в этом столбце соответствует выбросу, в результате которого лица, находящиеся вне площадки и подвергшиеся наибольшему облучению, получают дозу облучения, эквивалентную одной десятой годового дозового предела для населения; это событие классифицируется на уровне 3. Как правило, такая доза составляет также порядка 0,1 средней годовой дозы естественного фоновое излучения. Наивысший уровень представляет собой крупную ядерную аварию с широкомасштабными последствиями для здоровья людей и окружающей среды.

В третьем столбце табл. 6.8 рассматривается воздействие события на площадке. Эта категория охватывает диапазон уровней от 2-го (загрязнение и (или) переоблучение персонала) до 5-го (серьезная авария на станции, например расплавление активной зоны реактора).

Четвертый столбец табл. 6.8 связан с инцидентами на ядерных установках или во время перевозки радиоактивных материалов, в ходе которых деградировала глубоководная защита. Инциденты в этом столбце классифицируются на уровнях 1–3.

Рассмотрим теперь некоторые инциденты, произошедшие на предприятиях ядерного топливного цикла разных стран.

На радиохимических заводах США по наработке оружейного плутония произошли серьезные инциденты, приведшие к самоподдерживающейся цепной реакции (СЦР). Сюда относится авария на радиохимическом заводе Y-12, Ок-Ридж (штат Тенесси) 16 июня 1958 г. (1 человек получил дозу 3,65 Гр, 7 человек — дозы от 0,23 до 3,39 Гр); авария в научной лаборатории в Лос-Аламосе (штат Нью-Мексико) 1958 г. (1 человек погиб (доза 120 Гр), 2 человека получили серьезное облу-

чение (1,3 и 0,35 Гр); инцидент 1959 г. на химическом заводе по переработке в штате Айдахо (2 человека облучены дозами 0,5 и 0,32 Гр); авария на заводе *Wood River Junction* 1964 г. (1 человек погиб (доза 100 Гр), 2 человека получили дозы около 1 Гр) и на химическом заводе в штате Айдахо 17 октября 1978 г.

В Англии ядерный инцидент, сопровождающийся СЦР, произошел в Windscale 24 августа 1970 г. Вследствие СЦР в 1983 г. на реакторе RA-2 (Буэнос-Айрес, Аргентина) 1 человек погиб (доза 37 Гр). В 1999 г. на заводе по производству ядерного топлива в г. Токаймура (Япония) погибли 2 человека.

На заводах по обогащению урана происходили инциденты, сопровождающиеся утечкой или взрывом UF_6 , отравлением работников парами фтора и загрязнением оборудования ураном. Примерами являются взрыв UF_6 в лаборатории в Ок-Ридже, штат Тенесси, США, 1944 г. (2 погибли, 5 человек пострадали), аварийная утечка UF_6 , Франция, 1977 г. и утечка UF_6 на *Sequayah Fuels Corporation*, Gore, штат Оклахома, США, 1986 г. (1 погибший).

К загрязнению территорий и морских акваторий приводили аварийные утечки радиоактивных растворов. Примерами являются утечка радиоактивного материала на радиохимическом заводе в Ла Аге, Франция (1977), приведшая к значительному загрязнению почвы; протечка радиоактивной жидкости в грунт в Селлафилде, Англия (1979) и загрязнение берега моря в Селлафилде (1983).

В Канаде 12 декабря 1952 г. произошла первая в мире серьезная авария на АЭС. Техническая ошибка персонала АЭС Чолк-Ривер (штат Онтарио) привела к частичному расплавлению активной зоны. Тысячи кюри продуктов деления попали во внешнюю среду, а 3800 м³ радиоактивно загрязненной воды было сброшено прямо на землю неподалеку от реки Оттавы. В 1955 г. «человеческий фактор» привел к аварии реактора EBR-1 (штат Айдахо, США). В процессе эксперимента с плутонием в результате неверных действий оператора, реактор саморазрушился, выгорело 40% его активной зоны. В 1957 г. в Виндскейле (Англия) произошла крупная авария на реакторе по наработке оружейного плутония. В активной зоне возник пожар. Получили повреждения 150 технологических каналов, что повлекло за собой выброс радионуклидов. Радиоактивные осадки загрязнили обширные области Англии и Ирландии; радиоактивное облако достигло Бельгии, Германии, Норвегии. В 1969 г. случилась авария

подземного ядерного реактора в Люценсе (Швейцария). Пещеру, где находился реактор, пришлось замуровать. В 1969 г. во Франции на АЭС «Святой Лаврентий» взорвался реактор мощностью 500 МВт. Крупная авария произошла 28 апреля 1979 г. на АЭС Тримайл-Айленд в штате Пенсильвания, США. В результате сбоев в работе оборудования и ошибок операторов произошло расплавление 53% активной зоны реактора. Произошел выброс в атмосферу радиоактивных изотопов ксенона и йода. В реку Сукуахана было сброшено 185 м³ слаборадиоактивной воды. Эвакуировано 200 тысяч человек.

В 1980 г. авария на АЭС в Сен-Лоране, Франция, привела к частичному повреждению активной зоны реактора, но внешнего выброса радиоактивности не было (уровень 4). Авария в 1983 г. произошла на критической сборке РА-2 в Буэнос-Айресе (Аргентина), оператор погиб. В 1989 г. имел место инцидент на АЭС в Вандельосе (Испания), внешнего выброса радиоактивности не произошло. Однако повреждение систем безопасности станции привело к значительной деградации защиты. В 1999 г. произошла авария на заводе по изготовлению топлива для АЭС в г. Токаймура (Япония), началась ЦПР, погибли 2 человека. В 2004 г. произошла авария на АЭС «Михама», о. Хонсю (Япония), сотрудники АЭС получили серьезные ожоги, 4 человека погибли, 18 серьезно пострадали.

В Японии 11 марта 2011 г. произошло самое мощное за всю историю страны землетрясение, за которым последовало цунами. В результате на АЭС «Фукусима-1» произошла крупная радиационная авария (7-го уровня по шкале ИНЕС). Землетрясение и удар цунами вывели из строя внешние средства электроснабжения и резервные дизельные генераторы, что явилось причиной неработоспособности всех систем охлаждения и привело к расплавлению активной зоны реакторов на энергоблоках 1, 2 и 3. Кроме того, на АЭС произошло несколько взрывов водорода. Взрыв 12 марта 2011 г. на энергоблоке 1 обрушил часть бетонной стены, 4 человека ранены. Уровень радиации на границе промплощадки станции сразу после взрыва достиг 1015 мкЗв/ч, через 4 минуты — 860 мкЗв/ч, через 3 часа 22 минуты — 70,5 мкЗв/ч. Вслед за этим произошли взрывы 14 марта 2011 г. на энергоблоке 3, а 15 марта 2011 г. на энергоблоке 2. Одновременно на блоке 4 произошел пожар в хранилище ОЯТ, радиоактивные вещества стали поступать в атмосферу. Корпуса реакторов не пострадали. Со станции эвакуирован весь персонал (вести

борьбу с катастрофой остались 50 инженеров), а в 10-километровой зоне вокруг АЭС была проведена эвакуация населения. В результате аварии были повреждены активные зоны реакторов 1-го, 2-го и 3-го энергоблоков. Согласно оценкам, выбросы радионуклидов составили: ^{131}I (10% от чернобыльского выброса) и ^{137}Cs составили $1,3 \cdot 10^{15}$ Бк и $6,1 \cdot 10^{15}$ Бк. Большая часть радионуклидов поступила в Тихий океан. В конце 2012 г. уровень радиации на побережье, где находится АЭС «Фукусима-1», превышал норму более чем в сто раз.

Аварии случались и на радиохимических заводах и АЭС в СССР.

В 1968 г. в институте технической физики, ВНИИТФ (Челябинск-70) произошла ядерная авария на критической сборке из металлического урана. Два оператора погибли. Так, на ПО «Маяк», Челябинск-65 (г. Озерск), 10 декабря 1968 г. произошла СЦР в растворе плутония. Пострадали два человека: один умер, другой перенес острую лучевую болезнь тяжелой степени, у него ампутировали обе ноги и руку. В 1971 г. в Институте атомной энергии им. И. В. Курчатова (Москва) произошла СЦР при эксперименте с урановым ТВЭЛом. Два оператора, получившие дозы облучения 60 и 20 Гр, умерли; еще двое сотрудников были облучены высокими дозами. В 1978 г. на Сибирском химическом комбинате, г. Северск (Томск-7) произошла ядерная авария при выполнении технологических операций со слитками металлического плутония. Пострадали 8 человек, 1 оператор получил дозу облучения 2,5 Гр на все тело и 20 Гр на кисти рук (их пришлось ампутировать), остальные 7 человек были облучены в дозах от 5 до 60 рад. В 1997 г. на Новосибирском заводе химических концентратов произошла авария в цехе по производству урановых таблеток для ТВЭЛов. Мощность дозы составила 10 Р/с. В 1997 г. в ВНИИЭФ (г. Саров) возникла СЦР на критической сборке из металлического урана, экспериментатор погиб.

6.4.4. Ядерные аварии с серьезными экологическими последствиями

Перейдем теперь к трем ядерным авариям в СССР, имевшим серьезные экологические последствия.

Начнем с событий, приведших к существенным загрязнениям радионуклидами обширных территорий на Южном Урале. Они связаны с деятельностью ПО «Маяк» (Челябин-

ская область) по наработке оружейного плутония. Дело в том, что в 1946—1956 гг. сбросы средне- и высокоактивных жидких отходов ПО «Маяк» производили в открытую речную систему Теча — Исеть — Тобол. Всего за эти годы было сброшено 76 млн м³ сточных вод с общей активностью по β -излучению 2,75 млн Ки. Радиационному воздействию подверглись 124 тыс. человек, проживающих в населенных пунктах на берегах рек, 7,5 тыс. человек, переселенных из 20 населенных пунктов, получили дозы 3—170 сЗв.

Серьезная аварийная ситуация, известная как Куштымская (по названию расположенного недалеко от ПО «Маяк» г. Кыштым), возникла 29 сентября 1957 г., когда в результате технической неисправности взорвалась одна из емкостей-хранилищ высокоактивных отходов. В ней была нарушена система охлаждения, в результате чего произошел взрыв сухих солей — нитрата и ацетата натрия, образовавшихся в результате выпаривания растворов в емкости. Взрыв полностью разрушил емкость из нержавеющей стали, содержащую около 75 т отходов, сорвал и отбросил на 25 м бетонную плиту перекрытия каньона. В окружающую среду была выброшена смесь радионуклидов общей активностью 20 млн Ки. Большая часть радионуклидов осела вокруг хранилища, а жидкая пульпа, активность которой составляла 2 млн Ки, была поднята на высоту 2 км и образовала радиоактивное облако, состоящее из жидких и твердых аэрозолей. Основные нуклиды выброса: ¹⁴⁴Ce (66%), ⁹⁵Zr (25%) и ⁹⁰Sr (5%). Радиоактивные вещества в этих аэрозолях находились в хорошо растворимых соединениях — нитратах. Радиоактивное облако прошло над территорией Челябинской, Свердловской и Тюменской областей. При этом произошло выпадение радиоактивных осадков и загрязнение местности. Образовавшийся след получил название Восточно-Уральского радиоактивного следа (рис. 6.16). Территория его с плотностью загрязнения ⁹⁰Sr более 0,1 Ки/км² составила 23 тыс. км², оказались загрязненными 217 населенных пунктов, где проживало 272 тыс. человек. Облучение населения было как внешним, так и внутренним: 2280 человек за 250 дней нахождения в зоне загрязнения получили дозу 17 сЗв, а 7300 человек за 770 дней проживания — примерно 6 сЗв.

Еще одна аварийная ситуация возникла весной 1967 г. в результате пылевого переноса радионуклидов с обсохшей береговой полосы озера Карачай (открытого хранилища жидких радиоактивных отходов) на промплощадке ПО «Маяк». Ра-

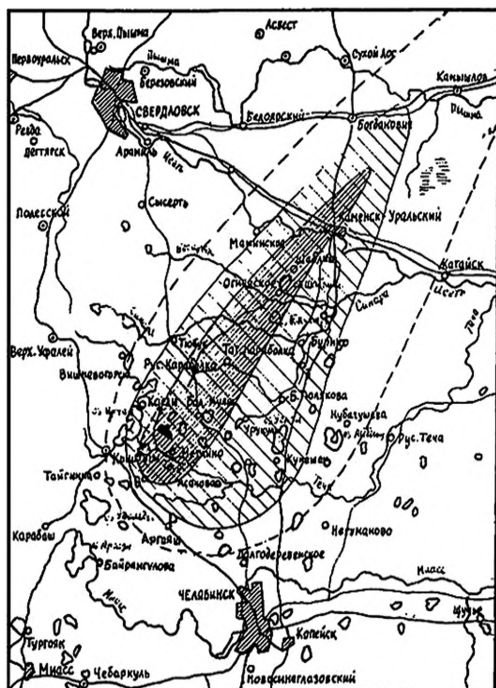


Рис. 6.16. Восточно-Уральский радиоактивный след (1957 г.)

диоактивные вещества активностью 600 Ки, состоящие преимущественно из частиц иловых отложений, рассеялись на расстоянии 75 км (рис. 6.17). В выпавшей смеси содержались в основном ^{137}Cs и ^{90}Sr . Радиоактивный след охватил территорию 2700 км², на которой находились 63 населенных пункта с численностью жителей 41,5 человек. Поглощенная доза в результате внешнего облучения для 4800 жителей ближайшей зоны составила 1,3 сЗв, для жителей дальней зоны — 0,7 сЗв.

В ночь с 25 на 26 апреля 1986 г. на Чернобыльской АЭС, расположенной в 160 км к северо-востоку от Киева и в 15 км к северо-западу от Чернобыля, произошла авария, повлекшая за собой тяжелые последствия для людей и окружающей природы. Авария произошла на четвертом блоке при проведении проектных испытаний одной из систем обеспечения безопасности, входящей в состав энергоблока реактора типа РБМК-1000. Суть испытаний — использование механичес-

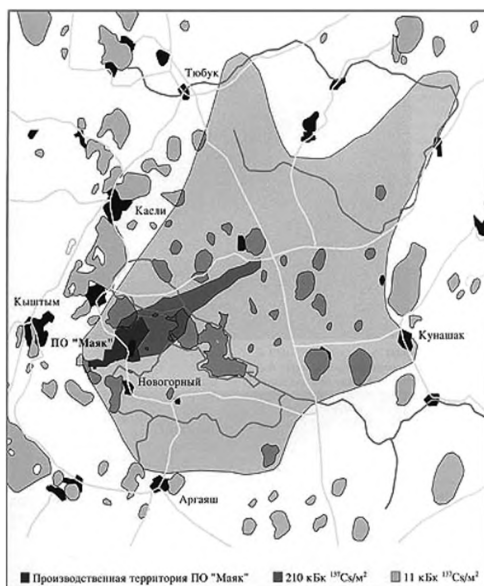


Рис. 6.17. Загрязнение территории ^{137}Cs в результате ветрового разноса (ПО «Маяк», 1967 г.) из озера Карачай

кой энергии останавливающихся турбогенераторов для выработки электроэнергии в условиях наложения двух типов аварийных ситуаций: а) полной потери электроснабжения АЭС; б) максимальной проектной аварии, при которой происходит разрыв трубопровода большого диаметра циркуляционного контура реактора.

Испытания проводили в режиме пониженной мощности, с повышенным прохождением теплоносителя через реактор. Испытания выявили серьезные просчеты в конструкции реактора: 1) наличие высокого положительного парового коэффициента реактивности; 2) появление положительного мощностного эффекта реактивности при любых режимах эксплуатации; 3) неудовлетворительную конструкцию стержней системы управления и защиты реактора. Кроме того, были допущены недочеты в организации испытаний, обусловленные как упущениями нормативно-технической документации, так и недостаточной квалификацией персонала АЭС. Реактор к моменту полного вывода на режим испытаний находился в неустойчивом, трудноуправляемом состоянии. Включение аварийной защиты привело к обратному эффекту повыше-

ния давления, подъему уровня в барабанах-сепараторах, повышению давления и разрыва технологических каналов в реакторном пространстве. Произошли два мощных взрыва с разрушением части реакторного блока и машинного зала, повлекших за собой возникновение пожара и выброс в атмосферу радиоактивных веществ.

В результате взрыва была полностью разрушена активная зона и верхняя часть здания реактора. Были уничтожены барьеры и системы безопасности, защищавшие окружающую среду от радионуклидов, наработанных в ОЯТ.

Суммарная активность выброса (без инертных газов) составила 50 МКи, или приблизительно 4% общей активности топлива в реакторе. Состав выброса в целом соответствовал изотопной структуре топлива в реакторе, в котором преобладали короткоживущие радионуклиды, в первую очередь ^{131}I ($T_{1/2} = 8,02$ дн). Из долгоживущих радионуклидов в составе выброса преобладал ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,17$ лет). ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28,9$ лет) было значительно меньше. Еще меньше было ^{239}Pu ($T_{1/2} = 24\,113$ лет), представляющего наибольшую опасность в долгосрочном плане и входящего в состав горячих частиц (компонентов разрушенных ТВЭЛов), отличающихся чрезвычайно высокой удельной активностью.

Большая высота радиоактивного выброса (до 2 км) и изменчивость метеорологической обстановки в период с 26 апреля по 10 мая 1986 г. (прежде всего изменение направления ветра на 360°) определили особенности последующего выпадения радиоактивных материалов на почву и воду, а также характер загрязнения территории (прежде всего его огромную площадь). Радиоактивные выпадения были зарегистрированы на удалении более 2 тыс. км от места аварии, затронув в той или иной степени территорию по крайней мере 20 государств. Только на территории Белоруссии, Украины и России загрязнению ^{137}Cs с плотностью выпадений свыше 1 Ки/км² подверглась территория 131 тыс. км² с населением около 4 млн человек, в том числе около 1 млн детей. Вторая особенность выброса — неравномерность загрязнения территории радионуклидами. Наибольшее загрязнение ^{90}Sr и ^{239}Pu обнаружено в радиусе 30 км от места аварии. Однако и в 30-километровой зоне, и за ее пределами плотность радиоактивного загрязнения отличалась в 10 и более раз (табл. 6.9, рис. 6.18).

Из чернбыльских выпадений главная опасность для здоровья исходила от продуктов деления, таких как ^{131}I и ^{137}Cs . Они биологически активны и при попадании в организм вме-

Таблица 6.9

Радиоактивное загрязнение ^{137}Cs территории некоторых стран в результате чернобыльской катастрофы

Страна	Площадь, км ²				Итого
	Плотность загрязнения ¹³⁷ Cs, Ки/км ²				
	1—5	5—15	15—40	более 40	
Россия	39 280	5480	2130	310	47 170
Украина	34 000	1990	820	640	37 450
Белоруссия	29 920	10 170	4210	2150	46 450
Итого	103 200	17 610	7160	3100	131 070

сте с пищей задерживаются в нем. Йод опасен в течение первого месяца после аварии. Цезий потенциально опасен в качестве примеси в травах на пастбищах и в зерновых культурах. Радиоактивные изотопы цезия в течение долгого времени препятствовали производству продовольствия на загрязненных землях.

Согласно официальной статистике авария на Чернобыльской АЭС привела к следующим последствиям: 200 000 чел. — участники ликвидации аварии, острая лучевая болезнь заре-

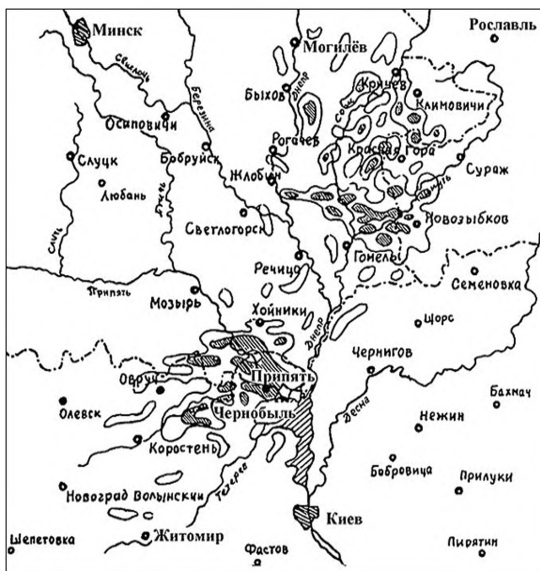


Рис. 6.18. Выпадения радионуклидов вокруг Чернобыля

гистрирована у 134 чел, 28 погибли в первые месяцы (пожарные), 17 умерли в течение 17 лет от самых разных причин, в том числе от инфаркта и дорожных аварий, 145 — от поражения лейкозов, 50 — от радиационных заболеваний (вероятность смерти 90%). Пик заболеваний пришелся на 1992—1995 гг., диагностирован в 55 случаях рак щитовидной железы, 12 из которых вызваны радиацией (смертность 3%). Других видов раков не отмечено. Повышенной смертности не зарегистрировано. Сразу после аварии потребовалась эвакуация 120 тыс. жителей (вынужденное переселение), затем было осуществлено переселение 100 тыс. жителей (экспертами считается неоправданным).

Ряд защитных мер, таких как быстрая йодная профилактика, реализовано не было, что вызвало со временем рост новообразований щитовидной железы. Позже, к концу 1980-х гг., была реализована масштабная программа по ранней диагностике патологий щитовидной железы. Быстрое оперативное вмешательство исключило смертельные исходы. Других радиологических последствий аварии для населения отмечено не было. Не выявлено роста лейкозов среди населения; у населения не зарегистрировано ни одного случая лучевой болезни. В настоящее время на подавляющем большинстве загрязненных территорий радиационная обстановка нормализовалась, хотя эти территории по-прежнему считаются зонами радиоактивного загрязнения.

Дикая природа пострадала не очень существенно. Радиационное поражение затронуло менее 5% площади лесов 30-километровой зоны. Погибло 560 га леса. Изменение уровней загрязнения территорий в сторону уменьшения определяется следующими процессами: 1) естественный распад радионуклидов; 2) заглубление радионуклидов под действием природно-климатических процессов; 3) перераспределение радионуклидов в почвенном слое за счет антропогенного воздействия. Темпы снижения загрязнения почв стабилизировались на уровне 3% в год.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение радиационной, ядерной и экологической безопасности.
2. Какую роль экологический риск играет в концепции анализа и управления риском?
3. Перечислите основные источники радиации в природных средах.

4. Что такое: нормальный радиационный фон?
5. Назовите основные компоненты космического излучения.
6. По каким ядерным реакциям возникают космогенные радионуклиды?
7. Какие естественные радионуклиды преобладают в почве, морской воде и атмосфере?
8. Чем характеризуются процессы эманирования и эскаляции?
9. Какие радионуклиды присутствуют в растениях и организме животных?
10. Что такое радоновый риск? В чем состоит опасность радона?
11. Сравните радиационную опасность изотопов радона: радона, торона и актинона.
12. Сравните преимущества и недостатки различных методов мониторинга радона и продуктов его распада.
13. Перечислите основные механизмы поступления радона в жилые помещения.
14. Какому статистическому распределению подчиняется концентрация радона в домах и квартирах?
15. На каких принципах базируется дозиметрия радона?
16. Что такое скрытая энергия и рабочий уровень? От каких параметров они зависят?
17. Дайте определение эквивалентной равновесной объемной активности.
18. Назовите основные механизмы миграции радона в природных средах.
19. С чем связаны флуктуации концентрации радона в атмосфере?
20. В чем состоят особенности географии радонового риска?
21. Дайте определение таким понятиям, как сброс и выброс радиоактивных веществ. Какие радионуклиды поступают в природную среду при работе АЭС?
22. Что такое допустимый выброс радиоактивных веществ при штатной работе АЭС? Что такое аварийный выброс?
23. Назовите основные методы очистки газовых сбросов АЭС от радиоактивных, взрывоопасных и токсичных веществ.
24. Дайте определение понятиям радиационная и ядерная авария.
25. Перечислите события, которые ранжирует Международная шкала ядерных событий.
26. Приведите примеры ядерных аварий в разных странах.
27. В чем причины аварии на Чернобыльской АЭС?
28. Назовите основные меры, осуществляемые для преодоления экологических последствий аварий на АЭС и предприятиях ядерного топливного цикла.

Глава 7

МЕДИЦИНСКАЯ РАДИОХИМИЯ

В результате изучения данной главы и выполнения необходимого объема самостоятельных работ студент будет:

знать

- основные принципы радионуклидной диагностики (сцинтиграфия, радиоиммунный анализ, одно- и двухфотонная томография) и терапии (радионуклидная и радиоиммунная терапии);

уметь

- нарабатывать радионуклиды медицинского назначения и синтезировать радиофармпрепараты для различных применений в различных сферах ядерной медицины;

владеть

- навыками решения радиохимических задач при синтезе радиоактивных веществ медицинской направленности;
- методологией организации безопасных работ на территории госпиталей и больниц.

Медицинская радиохимия занимается исследованием состояния и миграции радионуклидов в живых организмах, синтезом меченых молекул медицинского назначения, созданием радиофармпрепаратов и утилизацией радиоактивных веществ после их использования для целей диагностики и терапии.

В настоящее время в медицине используются разнообразные радиоактивные изотопы и источники ионизирующих излучений. Лечение пациентов проводится как закрытыми, так и открытыми источниками радиации. Закрытые источники используются в радиационной диагностике (рентгеновская компьютерная томография (КТ)), в радиационной терапии (гамма-терапия, электронная, протонная, нейтронная, ионная (адронная) терапия, внутриволостная терапия, брахитерапия) и в лучевой хирургии (установки типа «гамма-нож»). Открытые источники применяются в радионуклидной диагностике (сцинтиграфия, однофотонная эмиссионная компьютерная томография, позитронная томография) и в радионук-

лидной терапии (альфа- и бета-терапия, терапия с помощью излучателей оже-электронов и электронов конверсии и др.).

В ядерной медицине радионуклиды используются для диагностики или терапии в виде радиофармпрепаратов, производимых в специальных радиохимических лабораториях, позволяющих осуществлять направленный синтез меченых соединений.

Обычно диагностика и терапия проводятся раздельно, но в последнее время стали использовать пары изотопов одного и того же элемента, один из которых является диагностическим (испускает γ -лучи или позитроны), а другой терапевтическим (испускает α - или β^- -частицы).

Прежде чем переходить к основному материалу, дадим определения некоторым важным понятиям.

Радиационная медицина — *наука, изучающая особенности воздействия ионизирующего излучения на организм человека, принципы лечения лучевых повреждений и профилактики возможных последствий облучения населения.*

Ядерная медицина — *направление медицины, использующее радиоактивные вещества для диагностики и терапии.* Методы ядерной медицины отражают физиологические и патофизиологические изменения, происходящие в организме, динамику протекающих в органе физиологических или биохимических процессов, т.е. выявляют отклонения от нормы на ранних стадиях и точно локализуют патологию. Это достигается использованием радиофармацевтических препаратов (РФП), способных накапливаться в определенных морфологических структурах.

Радионуклидная диагностика — *лучевое исследование, основанное на использовании соединений, меченных радионуклидами.* В качестве таких соединений применяют радиофармпрепараты.

Однофотонная эмиссионная компьютерная томография (ОФЭКТ) — *метод томографии, используемый в медицине.* Основан на получении трехмерных изображений источников γ -излучения. Информация обычно представляется на дисплее компьютера в виде поперечных разрезов в разных плоскостях, но может быть представлена и в другом виде, в зависимости от целей исследования.

Сцинтиграфия — *метод функциональной визуализации, заключающийся во введении в организм радионуклидов и получении изображения путем регистрации испускаемого ими излучения.*

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ), двухфотонная эмиссионная томография — *радионуклидный томографический метод исследования внутренних органов человека или животного.* Метод основан на регистрации пары γ -квантов, возникающих при аннигиляции позитронов. Позитроны возникают при позитронном β -распаде радионуклида, входящего в состав РФП, который вводится в организм перед исследованием.

Радиоиммунный анализ — *метод количественного определения биологически активных веществ (гормонов, ферментов и др.) в биологических жидкостях, основанный на конкурентном связывании анализируемых нерадиоактивных и аналогичных им радиоактивных веществ со специфическими связывающими системами, с последующим детектированием излучений.*

Радиофармацевтические препараты (радиофармпрепараты (РФП)) — *диагностические и лечебные средства, неотъемлемой частью которых является радиоактивный нуклид.* Радиофармпрепарат — это химическое вещество, имеющее радиоактивную метку и включающееся в естественный метаболизм при его введении в организм.

Радионуклидная терапия — *способ лечения различных заболеваний путем введения в организм больного различных терапевтических РФП, которые, накапливаясь в патологическом очаге в организме, например в злокачественной опухоли, испускают излучение с коротким пробегом, разрушающее поврежденную ткань.*

Радиоиммунная (таргетная) терапия — *направление лечения, при котором радиоактивная молекула прикрепляется в моноклональному антителу.* Это позволяет направить источник излучения прямо в опухоль.

7.1. Радионуклидная диагностика

Радионуклидная диагностика предназначена для выявления различных заболеваний человека. Ее методы основаны на регистрации γ -излучения от радиофармпрепаратов, введенных в организм пациента, с последующим анализом характера и динамики распределения радиоактивных веществ. Она позволяет получать динамическое изображение органов и оценивать их функциональные изменения на тканевом и клеточном уровнях. Характер распределения РФП в организме определяется способами его введения, интенсивностью

кровотока, объемом циркулирующей крови, типом метаболического процесса. К методам радионуклидной медицины относится функциональная *in vivo* (сцинтиграфия, одно- и двухфотонная эмиссионная томография) и лабораторная *in vitro* (радиоиммунология) диагностика.

Радионуклидная диагностика основана на введении пациенту РФП, обладающего сродством к исследуемому органу или ткани и наличием радиоактивной метки (вещество, меченное радионуклидом, являющимся γ -излучателем), позволяющей определить динамику и количество накопившегося РФП с помощью внешнего детектора ионизирующего излучения. РФП вводится в организм при помощи инъекции, заглатывания или ингаляции. Гамма-излучение, выходящее из тела пациента, дает картину объемного распределения источников излучения в теле пациента, что позволяет врачу судить о состоянии различных органов и их патологиях. Поскольку излучение поступает из диагностируемого органа, а не транслируется извне, то появляется возможность его детального исследования: полученная картина отображает не только анатомические аномалии, но и биологические процессы.

Измерение накопления РФП в организме и его выведения, направленное на получение информации о функциональном состоянии органа, осуществляют с помощью радиометрии, которая позволяет определить величины накопления данного РФП в зоне интереса. Результаты исследования выражают в относительных величинах, чаще всего в процентах по отношению к количеству РФП, введенного в организм пациента, либо по отношению к окружающим тканям. Типичным примером является изучение функции щитовидной железы методом радиометрии накопленного в ней радиоактивного йода.

Радиография позволяет изучить динамику накопления РФП в органе либо прохождения РФП по органу с током жидкости (крови, мочи и др.). Результаты выражаются в виде кривой зависимости радиоактивности от времени.

Преимущество радионуклидной диагностики — ее универсальность. Она используется для определения анатомических, функциональных и биохимических изменений в организме человека, возникающих при заболеваниях, и для выявления многих проявлений болезни. К преимуществам радионуклидной диагностики относят также физиологичность исследований; высокую информативность, позволяющую получать диагностическую информацию на ранних эта-

пах развития заболевания; отсутствие осложнений; продолжительность исследований; хорошую переносимость; низкие лучевые нагрузки; отсутствие необходимости предварительной подготовки пациента к исследованиям. Радионуклидная диагностика обеспечивает возможность исследования любой системы органов человека и находит применение в неврологии, кардиологии, онкологии, эндокринологии, пульмонологии и т.п. Она позволяет не только получать статические изображения, но и допускает наложение изображений, зафиксированных в разные моменты времени, обеспечивая изучение динамики процесса.

РФП используются в основном для борьбы с онкологическими заболеваниями, реже их применяют для диагностики бактериальных инфекций.

Медицинские исследования, связанные с использованием радионуклидов, проводят в специальных лабораториях, оснащенных средствами защиты персонала от излучения и предотвращения загрязнения радиоактивными веществами. Проведение радио-диагностических процедур регламентируется нормами радиационной безопасности для пациентов. Врач определяет допустимость с точки зрения радиационной безопасности выполнения того и иного радионуклидного диагностического исследования.

7.1.1. Сцинтиграфия

Основное направление радионуклидной диагностики — визуализация распределения РФП как во всем организме, так и в отдельных органах или тканях. Это реализуется в методе сцинтиграфии, который получил такое название из-за того, что способ регистрации радиации построен на эффекте сцинтилляции — образовании световых вспышек при взаимодействии γ -излучения с кристаллофосфорами. Поступающая информация обрабатывается компьютером с целью построения двумерного изображения радиационного поля и его интерпретации. В основе сцинтиграфии лежит избирательное накопление и выведение РФП исследуемым органом. Она позволяет изучить топографию органа, выявить в нем морфологические, функциональные и метаболические нарушения.

При сцинтиграфии внутривенно, через дыхательную или пищеварительную систему (рис. 7.1) вводится препарат, меченный γ -излучающим радионуклидом. РФП накапливается

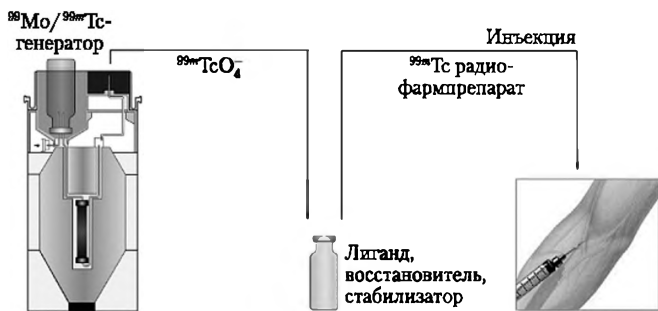


Рис. 7.1. Последовательность операций в методе скинтиграфии

в органах и тканях, из которых начинает исходить γ -излучение, считываемое гамма-камерой, в результате чего получается двумерная картинка, называемая скинтиграммой.

Различают статическую скинтиграфию скелета, всего тела, щитовидной железы, шеи, легких, печени и селезенки, головного мозга, грудной клетки, почек и др.

Диагностический аппарат состоит из следующих узлов:

- сцинтилляционного детектора, осуществляющего преобразование γ - или β -излучения в энергии световых квантов и затем — в электрические сигналы;
- усилителя электрических импульсов, поступающих со сцинтилляционно-детектирующего устройства;
- амплитудного анализатора импульсов — устройства, которое способствует дифференцированию поступающих с усилителя сигналов;
- устройства регистрации и представления информации — преобразователя сигналов дифференциального дискриминатора в цифровую, графическую или визуальную информацию;
- специализированного или универсального компьютера для управления процессом сбора данных и их обработки.

Прибором для регистрации излучения от РФП в процессе исследования является сцинтилляционная камера (гамма-камера).

Сцинтилляционная гамма-камера — прибор для радиоизотопной диагностики. Представляет собой многоканальный коллиматор; на выходе каждого из его каналов установлены ФЭУ, сигналы которых обрабатываются на компьютере. После введения в организм препарата, меченного радиоактивными изотопами, с помощью гамма-камеры получают на экране картину распределения препарата в исследуемом органе,

а также наблюдают в динамике процесс его перемещения по организму.

Гамма-камера предназначена для визуализации и исследования кинетики накопления РФП во внутренних органах и физиологических системах организма пациента. Она регистрирует и подсчитывает количество фотонов, испускаемых исследуемым органом, и формирует карту вспышек каждого из них в пространстве, строя изображение органа. Статические изображения отображают данные, полученные в конкретной точке в течение исследования, динамические изображения отображают изменения результатов измерения с течением времени.

Гамма-камера состоит из детектора — длинного большого сцинтилляционного кристалла, обычно из NaI(Tl), световода, набора фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), сменных свинцовых многоканальных коллиматоров и блока электронных устройств, обеспечивающих определение координат и амплитуд сигналов, компьютера и консоли оператора. Система для диагностики всего тела требует наличия подвижного детектора, который проходит вдоль пациента, либо подвижного стола, который движется под неподвижным детектором.

Метод сцинтиграфии основан на получении диагностической информации по повышенному накоплению РФП в патологическом очаге. Например, при метастатическом поражении скелета РФП распределяются в метастазах в большем количестве, чем на других участках, что отображается на сцинтиграммах в виде «горячих» очагов. Сцинтиграфия с остеотропным РФП позволяет обнаруживать метастазы опухоли в кости за четыре месяца до появления их рентгенологических признаков. При сцинтиграфии щитовидной железы с использованием ^{131}I получают отчетливое изображение всей железы. Для сцинтиграфии легких используют меченые макро- и микроагрегаты альбумина сыворотки крови человека, которые задерживаются в капиллярах легких.

О патологических изменениях в органе судят по снижению или отсутствию в нем РФП. При этом на сцинтиграммах появляются «холодные» очаги, отображающие утрату функциональной активности ткани в области опухоли, разрастания соединительной ткани, снижения кровотока. Для изучения функций внутренних органов особенно сердечно-сосудистой системы, почек и печени получают серию изображений в течение определенного промежутка времени. Используют РФП, способные быстро накапливаться в орга-

не или быстро проходить через этот орган, не участвуя в обмене веществ. Продолжительность записи и ритм получения сцинтиграмм выбирают в зависимости от особенностей функционирования органа, характера РФП, задач диагностики. Для записи быстро происходящих процессов (например, деятельности сердца) применяют устройства, позволяющие упорядочить сбор информации, связав серию изображений органа с отдельными фазами цикла его функционирования.

Временные изменения пространственного распределения РФП регистрируют, получая многократные изображения за промежутки времени от нескольких миллисекунд до сотен секунд. Регистрация излучения ведется одновременно по всему полю, что дает возможность при регистрации отдельных кадров с интервалом до 0,1 с определять характер перемещения РФП в исследуемом органе.

При динамической сцинтиграфии в памяти компьютера накапливается большое количество кадров в определенный промежуток времени. Компьютер производит подсчет показателей из нескольких зон интереса и автоматически строит график на экране дисплея. Полученные кинетические кривые позволяют, например, с большой точностью определить ход наполнения желчного пузыря и (по количеству РФП, выводимого с желчью в кишечник) состояние сфинктера. Примеры статической и динамической сцинтиграфии приведены на рис. 7.2 и 7.3.

Важным направлением ядерной медицины является исследование функционирования органов или тканей, их взаимодействие, метаболизм или выделение трассера. Данное направление называется фармакокинетикой.

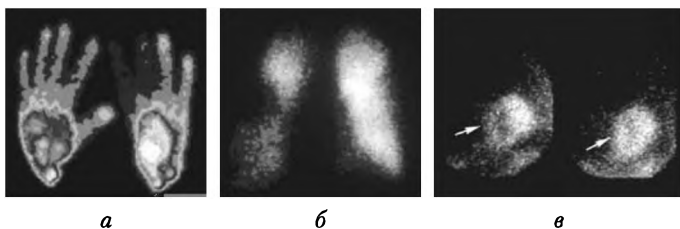


Рис. 7.2. Примеры сцинтиграмм:

а — сцинтиграмма кистей с ^{99m}Tc -эритроцитами; *б* — сцинтиграмма легких с ^{99m}Tc -микросферами альбумина; *в* — сцинтиграмма миокарда с ^{201}Tl при хронической ишемической болезни сердца до (слева) и после (справа) операции аортокоронарного шунтирования (область межжелудочковой перегородки указана стрелками)

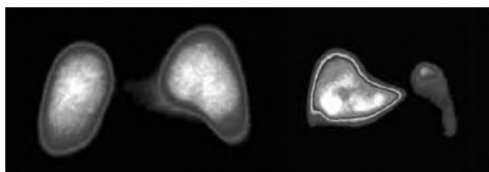


Рис. 7.3. Динамическая сцинтиграфия печени

Фармакокинетика — раздел медицины, изучающий кинетические закономерности химических и биологических процессов, происходящих с лекарственным средством в организме млекопитающего. Это наука о химических превращениях лекарства в организме.

В фармакокинетике с использованием РФП диагностику проводят либо методами сцинтиграфии, либо путем регистрации динамики перемещения РФП в организме с представлением информации в виде кривых: активность в органе — время (рис. 7.4). Часто оба метода совмещают. Фармакокинетика используется для исследования функции селезенки, почек, печени и легких.

Радионуклидная диагностика возникла с использования ^{222}Rn для исследования состояния дыхательных функций при туберкулезе легких. Позднее для изучения функциональной деятельности легких и сердца стали применять ^{133}Xe . Радиоизотопное исследование позволяет изучить вентиляцию и перфузию легких. При вдыхании ^{133}Xe можно определить участие долей легкого в акте дыхания, исследовать бронхиальную проходимость во время полувыведения препарата. Диагностика выявляет патологические очаги в легком, которые длительно задерживают или, наоборот, не накапливают изотоп.

Методы фармакокинетики включают ^{14}C -тест дыхания. Пациент глотает меченные ^{14}C соединения, которые метабо-

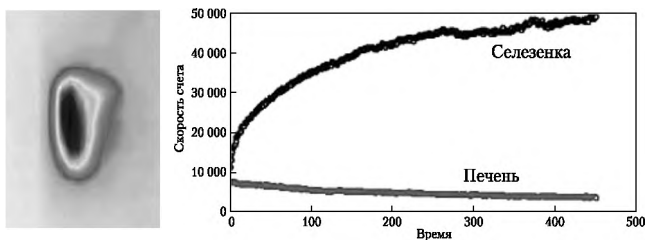


Рис. 7.4. Сцинтиграфия с эритроцитами, мечеными $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (разрыв селезенки)

лируют в его организме с выделением углекислого газа (одно соединение из 3000). Активность выдыхаемого воздуха фиксируется на бета-счетчике. По уровню активности выдыхаемого CO_2 судят о функциональной деятельности желудочно-кишечного тракта, печени, а также проводят раннюю диагностику диабета. Действие препарата основано на том, что при наличии предрасположенности к язвенным заболеваниям происходит выделение углекислого газа с повышенным содержанием ^{14}C (рис. 7.5).

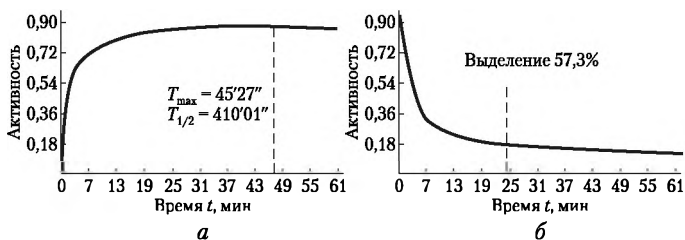


Рис. 7.5. Примеры зависимостей, регистрируемых в фармакокинетике печени:

a — сорбция РФП; *б* — десорбция РФП

Как отмечалось, радиофармпрепараты — это химические вещества, содержащие в составе своей молекулы радиоактивные изотопы. В зависимости от цели исследования применяют либо метаболические РФП (т.е. молекула РФП является одним из звеньев того или иного метаболического процесса) — для изучения метаболизма, либо РФП перфузионного типа распределения (молекула РФП не является частью метаболической цепочки и имеет определенные размерные характеристики). Оптимальным радионуклидом для РФП является тот, который позволяет получить максимум диагностической информации при минимальной лучевой нагрузке на больного. Излучение, генерируемое радиоактивным изотопом, должно быть удобным для регистрации его радиодиагностической аппаратурой. Для этого необходимо, чтобы γ -кванты, испускаемые изотопом, минимально поглощались и рассеивались в тканях, обеспечивая высокую эффективность счета импульсов при низкой радиационной дозе.

Указанным требованиям удовлетворяют нуклиды, основной диапазон энергий которых составляет 40—400 кэВ, а наиболее предпочтительным является гамма-спектр с интервалом энергий 100—250 кэВ. При этом должны отсутствовать сопутствующие α -, β - или γ -излучения, чтобы избежать до-

полнительной радиационной нагрузки на пациента. В ядерной диагностике предпочитают использовать радионуклиды, распадающиеся путем электронного захвата с выделением монокроматического гамма- или рентгеновского излучения. Период полураспада изотопа должен составлять величину не менее 1,5 дня. Он подбирается в зависимости от продолжительности проведения теста (обычно 1—4 дня). Необходимо, чтобы в результате распада получался стабильный или долгоживущий радионуклид. Период полувыведения изотопа и меченного им РФП должен быть не слишком большим и не слишком маленьким. Меченые продукты метаболизма должны быстро выводиться из организма.

Идеальный РФП должен быть химически и биологически устойчив, распространяться только в пределах диагностируемой анатомической области. РФП должен быстро и без разложения поступать в исследуемый орган, находиться в нем требуемое время и быстро выводиться из организма, снижая лучевую нагрузку. Необходимо обеспечить для пациента токсикологическую и радиационную безопасность РФП и продуктов его превращения в организме. Распределение радионуклида в организме зависит от его химических свойств, а также от свойств молекулы, в состав которых он входит.

Важнейшими характеристиками РФП являются: физическое состояние и химический состав препарата, в том числе наличие примесей в целевом веществе; общая и удельная активность целевого радионуклида; радиохимическая чистота, т.е. присутствие в препарате других радионуклидов.

Радиофармпрепарат должен иметь форму, подходящую для введения человеку, т.е. он должен быть стерилен, апирогенен, не должен содержать токсичных соединений, должен готовиться в виде препарата с биосовместимым рН (4,0—10,5) и содержать биосовместимый носитель, например, жидкость, в которой РФП суспендирован или растворен, такую, чтобы композиция была физиологически приемлемой, т.е. чтобы ее можно было вводить в организм человека без токсического воздействия. Биосовместимым носителем является стерильная, апирогенная вода для инъекций, физиологический раствор, водный раствор солей катионов плазмы с биосовместимыми сахарами или гликолями. РФП содержит консервант, подавляющий рост опасных микроорганизмов. Регулирующий агент используется для обеспечения рН раствора, требуемого для введения человеку. В РФП часто добавляют радиопротектор, т.е. соединение, которое ингиби-

рует реакции деградации, типа окислительно-восстановительных процессов, путем захвата реакционноспособных свободных радикалов образующихся в результате радиолитического распада воды.

Пригодность РФП обуславливается его способностью непосредственно участвовать в биологических функциях организма или отдельного органа (например, избирательное поглощение ^{131}I щитовидной железой). Однако этот критерий не является первостепенным, так как можно включить радионуклиды в состав различных химических соединений, биологические свойства которых резко отличаются от используемого нуклида (например, распределение в организме $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в соединении с технефитом, пентатехом, броммезидой и другими веществами совершенно иное, чем самого технеция).

Пригодность РФП для решения конкретных клинко-диагностических задач определяется также кинетикой РФП и продуктов его метаболизма в организме. РФП подразделяются на органотропные к патологическому очагу (физиологически тропные РФП) и соединения без выраженной селективности (инертные РФП). По способности проникать сквозь тканевые барьеры РФП подразделяются на диффундирующие и недиффундирующие. Диффузионные свойства РФП определяются степенью включения РФП в метаболические процессы и характером кровоснабжения ткани и органа. РФП выбирают также с учетом механизма и скорости выведения его из организма: он не должен накапливаться в критических органах и облучать их.

Наконец, производство РФП должно быть простым и экономичным.

Существуют реакторные, циклотронные и генераторные изотопы (табл. 7.1).

Реакторные нуклиды (^{131}I , ^{133}Xe) производят либо помещая мишень из стабильного вещества в нейтронный канал реактора, либо выделяя продукты распада из топливных стержней или урановых мишеней. Эти нуклиды, обычно β^- -излучатели, обладают довольно высокой радиотоксичностью, поэтому реакторные радионуклиды непопулярны в ядерной диагностике.

Циклотронные радионуклиды (^{67}Ga , ^{123}I , ^{111}In , ^{201}Tl , ^{199}Tl , ^{15}O , ^{18}F и ^{13}N) производят на циклотроне бомбардировкой мишени α -частицами, протонами или дейтронами. Эти изотопы распадаются в основном путем электронного захвата с выделением γ -излучения, которое является оптимальным для проведения радиодиагностических исследований. Недо-

Изотопы для радионуклидной диагностики

Элемент	Изотоп	$T_{1/2}$	Излучение
Фосфор	^{32}P	14,2 дн	β : 1,7 МэВ
Стронций	^{89}Sr	50,5 дн	β : 1,49 МэВ, γ : 0,909 МэВ (0,015%)
Технеций	$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6,01 час	γ : 0,14 МэВ (89%)
Йод	^{125}I	59,5 дн	ЭЗ : 0,027 МэВ (113,7%), 0,031 МэВ (25,8%), γ : 0,036 МэВ (6,7%), β : 0,61 МэВ
Йод	^{131}I	8,05 дн	β : 0,606 МэВ (89,7%), γ : 0,365 МэВ
Йод	^{132}I	2,3 час	β : 1,23 МэВ, γ : 0,67 МэВ
Ксенон	^{133}Xe	5,25 дн	β : 0,25 МэВ (99,3%), γ : 0,081 МэВ (36,5%), X : 0,03 МэВ (39%)
Самарий	^{153}Sm	46,28 ч	β : 0,203 МэВ (35,4%), 0,268 МэВ (21%), γ : 0,07 МэВ (5,4%) и 0,1 МэВ (38)%
Индий	$^{113\text{m}}\text{In}$	99,3 м	γ : 0,329 МэВ, X : 0,026 МэВ, ЭК : 0,37 МэВ
Золото	^{198}Au	2,7 дн	β : 0,8 МэВ, γ : 0,412 МэВ
Таллий	^{199}Tl	7,43 ч	ЭЗ , γ : 0,158, 0,208 ... 1,5 МэВ, X : 0,072 кэВ

статком таких радионуклидов является высокая стоимость их производства.

^{123}I ($T_{1/2} = 13,22$ ч, $E_{\gamma} = 0,16$ МэВ) получают облучением ^{134}Xe протонами с энергией 28 МэВ. Он применяется для визуализации и исследования функции щитовидной железы, сердца, почек и мозга.

Изотопы рения ^{186}Re (3,72 дн) и ^{188}Re (17 ч) в виде комплексов используются для получения диагностических изображений в радионуклидной терапии, для снижения болей при костных метастазах, в интервенционной кардиологии и радиоиммунной терапии, а изотоп ^{181}Re (19,9 ч) с удобным периодом полураспада и энергией γ -квантов — в клинической медицине. Нейтронодефицитные изотопы ^{182}Re (64 ч), $^{182\text{m}}\text{Re}$ (12,7 ч) и ^{183}Re (70 дн) получают на циклотроне облучением природного тантала 30 МэВ α -частицами.

В радионуклидной диагностике чаще всего применяют $^{99\text{m}}\text{Tc}$, имеющий моноэнергетический спектр γ -излучения (140 кэВ), удобный для скинтиграфии. Этот нуклид доступен для клинического использования, так как получается из молибденового генератора, легко образует комплексы с химическими соединениями, тропными (обладающие сродством) к различным тканям организма и, благодаря короткому периоду полураспада, позволяет минимизировать облучение пациента.

Приготовление РФП включает в себя получение исходного радионуклида с необходимыми ядерными характеристиками и последующий перевод его в связанную химическую форму.

В медицине нашли применение различные РФП на основе технеция $^{99m}\text{TcO}_4$, цитрата- ^{99m}Tc и других солей технеция, группы коллоидных препаратов с применением ^{99m}Tc и др. Технеций используется для мечения биологически активных молекул, таких как пептиды, стероиды, и другие рецептор-распознающие вещества. Препараты ^{99m}Tc изготавливаются в различных формах, специфических для определенных органов, групп органов или систем. Возможность использования препарата для диагностики заболеваний того или иного органа сильно зависит как от валентного состояния технеция, так и от свойств вещества, в которое он помещается.

Радиофармпрепараты на базе ^{99m}Tc по биологической специфичности можно разделить на три группы: 1) пертехнетаты натрия или калия; 2) комплексы Tc(VII) с различными лигандами; 3) комплексы Tc(IV) с различными лигандами. Пертехнетат натрия накапливается в щитовидной железе, гонадах, околоушной железе и почках. Пертехнетат-ион не имеет биологической специфичности, и поэтому препараты первой группы могут быть использованы для диагностики всех органов и систем. Они выводятся из организма в течение одного дня. В препаратах второй группы, которые имеют более высокую биологическую специфичность, чем пертехнетат, технеций входит в состав мицелл, находясь в состоянии Tc(VII) или Tc(IV) . Третья, наиболее многочисленная, группа включает комплексные соединения, для получения которых необходимо восстановление пертехнетат-иона до более низких степеней окисления. Биологическая специфичность комплексных соединений технеция выражена наиболее сильно. Среди них встречается много соединений со спиртами, сахарами, нуклеиновыми кислотами, нуклеопротеидами, полисахаридами. Известны препараты с фитином или дигидротиоктовой кислотой, а также хелатные комплексы технеция.

При создании комплексов с радионуклидами используются комплексобразующие кислоты и их физиологически приемлемые соли — поставщики лигандов. Наиболее важными являются: бета-метилпентадекановая кислота (БМПДК, *BMPP*); бис/амино-этилпиперазин/тетраметиленфосфоновая кислота (АЭТМФК, *BMPDA*); бромезида — 2,4,6-триметил-3-бромфенил карбамои-

лиминодиуксусная кислота (*Bromesida*); гексаметилпропилен-аминоксим (ГМПАО, *HMPAO*); гиппуран — о-иодгиппурат натрия (*hippuran*); гексаметапол — трис-(диметиламино) фосфиноксид $[(CH_3)_2N]_3PO$; гидрокси-этилендиаминтриметилен фосфоновая кислота (*HEEDTMP*); 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота (ОЭДФ, *HEDP*); дитиоэтилдитиокарбамат натрия (ДДК, *DDTC*, $C_5H_{10}NS_2Na$); димеркаптосукциновая кислота ДМСА (димеркаптоянтарная кислота, ДМЯК, *DMSA*); 1,4,7,10-тетраазаациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота (ДОТА, *DOTA*, $CH_2CH_2NCH_2CO_2H$)₄); 1,4,7,10-тетраазаациклододекан-1,4,7,10-тетраметиленфосфорная кислота (ДОТМФК, *DOTMP*); диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА, *DTPA*, $HOOCCH_2N[CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2]_2$); диэтилентриаминпентаметиленфосфоновая кислота (ДТПМФК, *DTPMP*); золедроновая кислота — [1-гидрокси-2-(1H-имидазол-1-ил)этилиден] бис [фосфоновая кислота], $C_5N_{10}N_2O_7P_2$; иминодиацетат (ИДА, *IDA*); изатин — индол-2,3-дион-5-пирролидинилсульфонил-изатин; инозин-5'-монофосфат (ИМФ, *IMP*); 1-карбоксизэтилен диаминтетраметилен-фосфоновая кислота (*CEDTMP*); меркаптоацетилтриглицин (МАГ-3, *MAG₃*); метилендифосфонат (МДФ, *MDP*); м-йодбензилгуанидин (МИБГ, *MIBG*, $C_8H_{10}IN_3$); 4,2-метоксиизобутилизонитрил (МИБИ, *MIBI*); мизонидазол (*MISO*); нитрилотриметиленфосфоновая кислота (НТФ, *NTMP*, $N[CH_2P(O)(OH)_2]_3$); оксабифор — оксабис(этиленнитрило)тетраметилен фосфоновая кислота (оксабифор-кислота, *oxabifor*); 1,4,7,10-тетраазаациклододекантетраметилен фосфоновая кислота (*DOTMP*); тетрофосмин — 1,2-бис[ди-(2-этоксизтил)фосфино]-этан, тетро-фосмин; трис/2-аминоэтил/амингексаметиленфосфоновая кислота (*TTHMP*); фтордезоксиглюкоза (фторо-*D*-глюкоза, ФДГ, *FDG*, $C_6H_{11}FO_5$); N-(2,6-диэтилацетоанилидо)иминоуксусная кислота (ХИДА, *EHIDA*); этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА, *EDTA*, $C_{10}H_{16}N_2O_8$); этилендиамин-тетраметил-фосфоновая кислота (ЭДТМФ, *EDTMP*, $C_6H_{20}N_2O_{12}P_4$); этиленцистеиндимер (ЭЦД, *ECD*); N,N'-этилен-бис[2-(2-гидроксифенил)]глицин (*EHPG*); этилендиамин(2-гидроксифенилуксусная) кислота (ЭДДНФУК, *EDDHA*); мета-йодбензилгуанидин (МИБГ, *MIBG*).

Метод скинтиграфии начался с использования $^{99m}TcO_4^-$ для декорирования щитовидной железы. Этот РФП оказался первым агентом, биораспределение которого основано на физических свойствах комплекса (заряд, размер, липофильность и др.). Позднее комплексы ^{99m}Tc были применены для декорирования таких органов как печень, почки, кости, сердце и мозг. Здесь используются ^{99m}Tc — РФП на основе комплексонов — производных аминуксусной кислоты. Они представляют собой отрицательно заряженные комплексы с тех-

нецием. Их путями перемещения можно управлять модификацией периферийного лиганда. Так, высоко гидрофильный комплекс Тс с *ДТРА* выделяется через почечную систему, тогда как липофильная ХИДА выделяется через печеночный тракт и поэтому используется для скинтиграфии печени. Активно применяемый для скинтиграфии почки комплекс технеция [^{99m}Tc]-МАГ-3 представляет собой анионный о-Тс(V) комплекс. Для диагностики костей используются комплексы на основе метилendisфосфоната (МДП). В кардиологии применяются изоцианидные комплексы Тс(I).

[^{99m}Tc]-Комплексы используются для оценки мозгового потока крови. Комплексы для таких применений способны проникать через неповрежденный гематоэнцефалический барьер по механизму пассивной диффузии, что достигается использованием маленьких, нейтральных липофильных молекул. Желательно, чтобы они захватывались ловушками в мозгу и удерживались там. Такие комплексы принадлежат к классу оксо-комплексов Тс(V) с центральным $[\text{Tc}=\text{O}]^{3+}$ ядром.

Для оценки функционального состояния гепатацитов и желчных путей, а также визуализации печени применяют меченные ^{99m}Tc препараты на основе иммунодиуксусной кислоты, включая ^{99m}Tc -дизофенин (2,6-диизопропилфенилкарбамоилметилиминодиуксусную кислоту, DISIDA); ^{99m}Tc -меброфенил (3-бром-2,4,6-триметилфенилкарбамоилметилиминодиуксусную кислоту); ^{99m}Tc -2,6-диизопропилфенилкарбамаилиминодиуксусную кислоту, EHIDA; ^{99m}Tc -лидофенин (2,6-дифенилкарбамоилметилиминодиуксусную кислоту) и др.

Наряду с ^{99m}Tc в радионуклидной терапии используют изотопы рения и самария, в частности: [^{153}Sm] — *EDTMP*, [^{153}Sm] — оксабифор, [^{186}Re] — *HEDP*, [^{188}Re] — *HEDP*, [^{188}Re] — *MDP*. Золендроновая кислота является бисфосфонатом и обладает свойством ингибировать костную резорбцию. *In vitro* она ингибирует активность и индуцирует апоптоз остеокластов, блокирует остеокластическую резорбцию минерализованной костной и хрящевой ткани. Комплексы ^{186}Re , ^{188}Re , ^{99m}Tc , ^{153}Sm , ^{177}Lu и ^{90}Y с золендроновой кислотой считаются перспективными как для скинтиграфии, так и для радионуклидной терапии.

Обширное применение в медицинской диагностике нашли препараты на основе изотопов йода: ^{125}I (60 дн) и ^{131}I (8,1 дн). Для диагностики легких применяется [^{123}I (13,2 ч)] — МИБГ. Радиофармпрепарат, меченный ^{123}I , например [^{123}I] — ИМФ, связывается с амфетаминовыми рецепторами нейронов. Его

поглощение в веществе головного мозга отражает распределение кровотока.

В организм человека вводится крайне небольшое количество РФП (около 10^{-10} молей), поэтому воздействие его на организм определяется исключительно интенсивностью и типом излучения радионуклида.

Одни и те же РФП применяются в разных методах диагностики и терапии. Так, препараты технеция ^{99m}Tc в основном предназначены для сцинтиграфии, но многие из них используются и в однофотонной эмиссионной томографии (ОФЭТ). Например, фосфонаты/биофосфонаты для диагностики костей, тетrafosфин и сестамиби — для перфузии миокарда, ГМПАО и ЭЦД — для исследования функции головного мозга и т.п. Препараты с ^{188}Re применяются как в диагностике, так и в терапии.

Контроль качества РФП осуществляется национальными комиссиями. При производстве РФП применяют различные методы контроля: физические (определение радионуклидной чистоты, объемной и удельной активности), химические (установление радиохимической и химической чистоты) и биологические (определение стерильности и апиrogenности).

Радионуклидная чистота — *доля общей активности препарата, обусловленная необходимым радионуклидом*. Объемная активность (содержание радионуклида в 1 мл препарата) устанавливается с учетом метода применения и срока хранения РФП. Удельная активность (содержание радионуклида в единице массы основного вещества) определяется возможным влиянием количества последнего на биологическое поведение препарата и его токсическими свойствами.

Радиохимическая чистота — *доля радионуклида, находящегося в РФП в необходимой химической форме*. Например, если радиохимическая чистота ^{131}I -гиппурана составляет 98%, это означает, что 98% ^{131}I в препарате связано с гиппураном. Химическая чистота препарата определяется наличием в нем посторонних, немеченых химических веществ, например органических продуктов разложения основного вещества, примесей тяжелых металлов и т.д. Контроль радиохимической и химической чистоты проводят с помощью хроматографии, спектрофотометрии и других методов.

Радиофармпрепарат может представлять собой атом (например, ^{222}Rn), меченую молекулу (например: $^{15}\text{O}_2$, $^{11}\text{CO}_2$, НТО), ион металла (например: $^{81, 82, 86}\text{Rb}$, $^{201}\text{Tl}^{3+}$), ион аммония $^{13}\text{NH}_4^+$, соединение металла (например, органический комплекс техне-

ция или самария), коллоид, липосому. В последнее время комплекс радионуклида через промежуточную молекулу (линкер) прикрепляют в молекуле-транспортеру (вектору), целенаправленно доставляющей источник излучения в зону интереса. Основная задача вектора — обеспечить поступление биологически активного соединения, меченого радионуклидом, в поражаемую клетку организма, причем точно в нужную часть клетки (ядро, цитоплазма, органеллы), одновременно предотвращая разрушение меченого вещества до накопления в заданной области. В состав вектора входят наноконтейнер, в который упаковывают терапевтические субстанции, и система адресной доставки, расположенная на внешней поверхности наноконтейнера. Для создания векторов используют наночастицы из биосовместимых полимеров и вирусные частицы, лишенные способности к размножению, а также многие биологически активные молекулы (пептиды, энзимы, лиганды рецепторов, антитела к антигенам и т.п.). Это позволяет планировать, какой орган/ткань/процесс будет использоваться или подвергаться радиационному воздействию в терапевтических целях, так как именно биомолекула ответственна за транспорт РФП в целевую область и за селективное связывание с рецепторами на поверхности клеток. Накоплению РФП с линкером в пораженном органе способствует тот факт, что на поверхности злокачественной клетки имеются белковые молекулы, имеющие сродство к пептидам.

Открытие в опухолевых клетках рецепторов, способных взаимодействовать с природными пептидами, а также развитие химии синтетических пептидов обусловили появление новых РФП — меченых пептидов (аналогов соматостатина и бомбензина).

Соматостатин — один из гормонов гипоталамуса; по химическому строению является пептидным гормоном.

Например, синтетический аналог соматостатина — циклический октреотид, меченный ^{111}In или $^{99\text{m}}\text{Tc}$, — применяют для визуализации нейроэндокринных опухолей.

Для адресации наноконтейнеров их модифицируют молекулами, узнающими поверхностные рецепторы клеток-мишеней, например антителами к этим рецепторам (рис. 7.6). Предложены векторные системы доставки лекарств без наноконтейнеров, в которых адресная молекула непосредственно прикрепляется к лекарственному веществу.

Вектор (переносчик) — молекула для направленной доставки лекарственных веществ.

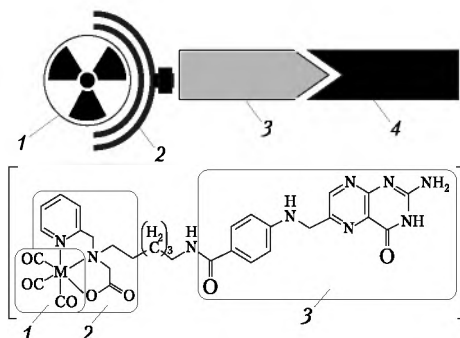


Рис. 7.6. Конъюгат хелатного комплекса радионуклида с линкером и вектором в контакте с мишенью:

1 — радионуклид (например, ^{99m}Tc) в составе комплексного соединения; 2 — хелатор, выполняющий роль линкера; 3 — вектор — молекула, направленно доставляющая источник излучения в зону интереса; 4 — цель, атакуемая РФП (например, рецептор на поверхности злокачественной клетки)

РФП позволяют получать изображения мест с аномальным метаболизмом, визуализируя опухоли, очаги воспаления или места тромбоза. Сцинтиграфия с использованием меченных изотопами фосфатных соединений — самый чувствительный тест на костные метастазы. Введение лейкоцитов, меченных ^{99m}Tc , диагностирует воспалительные процессы (рис. 7.7).

Методами изотопной диагностики проводятся исследование перфузии миокарда, визуализация щитовидной железы, изучение опорожнения желудка, определение места и интенсивности кишечного кровотечения, визуализация печени и селезенки, визуализация почек с расчетом скорости клубочковой фильтрации, диагностика мочеточника, визуализация мошонки и яичек, скелета, костных метастазов, костного

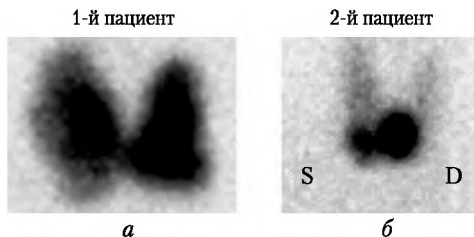


Рис. 7.7. Сцинтиграфия щитовидной железы:

a — признаки многоузлового зоба; *б* — признаки тиреотоксической аденомы щитовидной железы

мозга, сцинтиграфия молочной железы и др. Диагностика решает такие задачи, как определение показаний к проведению хирургической операции резекции печени, корректировка курсов лучевой терапии больных с метастазами опухолей, оптимизация лечения на клеточном уровне, локализация границ оперативного вмешательства при саркомах нижних конечностей, установление возможности отказа от операции ампутации нижних конечностей при саркоме, выработка тактики послеоперационного лечения больных.

7.1.2. Радиоиммунный анализ

Важным направлением изотопной диагностики является использование радионуклидов для медицинских целей, но вне тела человека.

Радиоиммунный анализ (РИА) не требует построения изображений. Он основан на иммунных реакциях с использованием меченых соединений и отличается высокой чувствительностью и специфичностью.

В лабораторных исследованиях *in vitro* (вне организма) радиоактивное вещество добавляют к образцам тканей, взятым из организма пациента. Активность образцов измеряется при помощи счетчиков радиоактивных излучений, специально предназначенных для исследования биологических проб: γ - и β -радиометры с автоматической сменой проб для определения гормонов и других биологических веществ в средах организма *in vitro* и колодезные счетчики, применяемые для измерения объема циркулирующей крови.

Присутствие или отсутствие некоторого радиоактивного материала легко детектировать, даже если он существует в очень небольшой концентрации. Радиоизотопами можно метить молекулы образцов *in vitro*. Существуют сотни тестов для определения состава крови, сыворотки, мочи, гормонов, антигенов и многих лекарств посредством ассоциированных радионуклидов.

РИА был разработан для определения уровня эндогенного инсулина в плазме крови человека. Он основан на конкуренции определяемого вещества со своим меченым аналогом за ограниченное число мест связывания у высокоспецифичных антител. В тест-системе радиоактивный лиганд связывается со специфическими антителами к немеченому лиганду, в результате чего образуется комплекс «меченый лиганд — антитело». Определяемый гормон (лиганд) плазмы крови

конкурирует с меченым аналогом за связывающие места анти-тела и тем самым снижает взаимодействие последнего с мет-кой. Поэтому соотношение концентраций свободного и свя-занного с антителом лигандом уменьшается. Связанную и свободную формы меченого соединения разделяют адсорб-цией. Заключительными этапами РИА являются радиомет-рия одной из фракций, построение калибровочной кривой, отражающей динамику изменений радиоактивности связан-ного (или свободного) лиганда в зависимости от количества внесенного в пробирку немеченого аналога (стандарта). Кон-центрация целевого вещества (например, гормона) в анали-зируемом образце устанавливается сравнением радиоактив-ности этого образца со скоростью счета в стандартных пробах и перенесения полученного значения на калибровоч-ную кривую.

К преимуществам РИА относятся: высокая чувстви-тельность — способность выявлять минимальные количества веще-ства; специфичность — измерение количества только одного строго определенного вещества; точность — определение ис-тинного количества вещества; воспроизводимость резуль-татов; простота выполнения анализа и значительная пропуск-ная способность; отсутствие лучевой нагрузки на пациента.

Недостатками РИА считаются: недолговечность хране-ния меченого лиганда по причине физического распада мет-ки, ее отщепления и радиолиза носителя; разрушение лиган-да при йодировании; необходимость высокой очистки лиганда; недостаточная чувствительность при низком содер-жании определяемого вещества в биологических жидкостях; низкая специфичность, обусловленная неселективным свя-зыванием меченого соединения компонентами плазмы кро-ви; необходимость предварительной экстракции определяе-мого лиганда в тех случаях, когда он связан с белками плазмы, а также при наличии в крови веществ, обладающих перекрестной иммунореактивностью по отношению к опреде-ляемому лиганду. Несмотря на недостатки РИА является са-мым распространенным методом радиоизотопного анализа.

В радиоиммунном анализе используют РФП на основе меченных радионуклидами (^3H , ^{14}C , ^{32}P , ^{33}P , ^{131}I , ^{123}I , ^{111}In и др.) антител или антигенов, но чаще всего применяют изо-топ йода ^{125}I , который имеет период полураспада 60 дней и высокую удельную радиоактивность. В РИА выбор радио-активной метки не ограничен, так как методы измерения ак-тивности, используемые *in vitro*, весьма чувствительны.

Большой период полураспада радионуклидов, используемых РФП, удобен для применения. Используются изотопы биологически значимых элементов (железо или кобальт). Йод удобен, так как может быть легко встроен во многие органические молекулы. Энергия радиоактивного распада не должна быть слишком большой. Высвобождение большого количества энергии может разорвать химические связи и привести к снижению химической стабильности. Например, ^{125}I предпочтительнее, чем ^{131}I , а ^{32}P предпочтительнее, чем ^{32}P .

Для радиоиммунного анализа выпускают стандартные наборы реагентов, каждый из которых предназначен для определения концентрации какого-либо одного вещества.

Радиоиммунный анализ широко используется в лабораторной диагностике. С помощью РИА в биологических жидкостях определяют количество биологически активных веществ (гормонов, факторов роста, ферментов, маркеров злокачественных новообразований). Метод нашел применение в диагностике заболеваний сердечно-сосудистой и эндокринной систем, для установления причин бесплодия, нарушения развития плода, в онкологии, для определения концентрации в крови иммуноглобулинов, ферментов и лекарственных веществ. Реакции с использованием меченых антител и антигенов составляют основу методов экспресс-диагностики инфекционных заболеваний.

7.1.3. Однофотонная эмиссионная компьютерная томография

Термин «эмиссионная томография» (ЭТ) относится к двум методам получения трехмерных изображений областей интереса. Обе техники основаны на внедрении в организм пациента РФП и измерении радиационного поля, создаваемого излучением радионуклида вне тела больного. К ЭТ относится однофотонная эмиссионная компьютерная томография (ОФЭКТ) и двухфотонная эмиссионная компьютерная томография (позитронная эмиссионная томография, ПЭТ). Оба метода применяются для исследования биологических функций в организме человека с целью обнаружения и описания отклонений, характерных для конкретных заболеваний — онкологических, неврологических, сердечно-сосудистых и т.п.

Эмиссионная компьютерная томография, как и сцинтиграфия, генерирует «молекулярные» изображения, создавае-

мые излучением от молекул РФП, распределенных в организме человека. Метод является неинвазивным, т.е. никак не повреждает исследуемый объект.

Основными стадиями эмиссионной томографии являются: производство РФП, введение РФП в тело пациента, сбор данных, измерение γ -излучения, реконструкция и анализ изображения.

Эмиссионная томография позволяет визуализировать протекание биологических процессов *in vivo*. Она реализуется путем интеграции двух методик: кинетического варианта метода меченых атомов и компьютерной томографии. Анализ кинетики накопления и выведения молекулярного зонда, в качестве которого используется меченное радионуклидом биологически активное вещество, проводится в рамках математических моделей, описывающих динамику перераспределения РФП при его вовлечении в биологический процесс. Томография дает возможность преобразовать невидимые поперечные сечения через внутренности человека в видимые изображения, доступные для анализа на компьютере. Технология позволяет обращаться с изображением как с массивом чисел, представляющих локальные значения свойств изучаемого объекта, а также рассчитывать необходимые для диагноза параметры органов и тканей. Результатом являются трехмерные изображения анатомических распределений РФП, возникающие в ходе протекания исследуемого биологического процесса.

В ходе эмиссионной томографии проводится регистрация излучения, накопление данных, их предварительная обработка, построение изображений, их восстановление, анализ, интерпретация и постановка диагноза. Формирование изображений означает не только отображение свойств объекта на поверхность проекции этого изображения, но и классификацию объектов по их физическим, химическим и радиологическим свойствам. Сюда входят стратегии отображения, математические концепции, используемые для моделирования этих стратегий, классификация недостатков, характерных для конкретных типов отображения. Проводится определение границ зон интереса, измеряется периметр, площадь и объем объекта, характеризуется его сегментация, текстура, описывается характер движения диагностируемого объекта. Процесс заканчивается морфологическим анализом изображения и оценкой точности диагностики.

В эмиссионной томографии данные записываются прибором, создающим изображение, и представляются в форме

проекций. Цель томографии — оценка распределения РФП по некоторому срезу, исходя из проекционных данных. В системах ЭТ получают проекции для множества различных одномерных срезов одновременно, после чего создается трехмерное (3D) распределение радиоактивного вещества.

Первой стадией томографии является производство РФП, подходящего для обнаружения заболевания. Качество изображения зависит от количества введенного в исследуемый объект РФП, однако действие излучения на внутренние органы накладывает ограничения на размер безопасной дозы препарата. Молекулы РФП метят γ -излучающим радионуклидом. Радиация распространяется во всех направлениях изнутри тела пациента с интенсивностью, пропорциональной локальной концентрации РФП (эта концентрация зависит от способности изучаемого объекта аккумулировать РФП, причем важно, чтобы концентрация метки в диагностируемом органе была существенно выше, чем в окружающих тканях). Гамма-лучи, исходящие от пациента, детектируются и записываются в память компьютера. Детекторы окружают пациента или вращаются вокруг него. Регистрируется интенсивность излучения в различных направлениях выхода γ -лучей, а затем результаты оцифровываются и преобразуются в гистограмму из столбцов, содержащих параметры проекций.

При статическом исследовании на изображениях фиксируется распределение РФП в среднестатистический момент времени относительно всего периода получения данных. Такое исследование возможно, когда физиологически обусловленные изменения в распределении РФП во времени очень медленные или когда количество испускаемых γ -лучей настолько мало, что для создания изображения с удовлетворительным качеством требуется длительный период получения данных.

Динамическое исследование имеет цель зафиксировать распределение РФП как функцию времени. Такое исследование применяется для визуальной оценки функции органа. Оно необходимо для определения кинетических параметров. В импульсном исследовании получение данных синхронизировано с ритмом сердечных сокращений или с дыханием пациента. Важное применение метода — исследование деятельности сердца, представленное в виде короткого фильма, передающего движение во время одного сердечного цикла пациента. Этот единственный удар сердца является сложной картиной, сформированной с помощью усреднения данных, собранных за время наблюдения большого количества сер-

дечных циклов. При импульсной томографии сердца сигнал электрокардиограммы используется для синхронизации полученных данных. Гамма-лучи, регистрируемые сразу же после начала каждого сердечного цикла, объединяются для формирования составного первого кадра.

ПЭТ и ОФЭКТ различаются по типу радиоизотопа, являющегося меткой: в ОФЭКТ-исследованиях используются РФП, меченные изотопом, являющимся источником γ -излучения, а в ПЭТ — β^+ -излучения.

Однофотонная эмиссионная компьютерная томография (ОФЭКТ) позволяет получать объемное изображение распределения γ -излучающих радионуклидов. Схема диагностики приведена на рис. 7.8.

В этом методе на основе 2D-изображений срезов тканей (органов) с помощью компьютерных программ реконструируют трехмерное изображение. Для достижения высокого качества сканирования энергия γ -кванта должна составлять 60–300 кэВ. В этом случае основные радионуклиды для однофотонной томографии — это ^{99m}Tc , ^{131}I , ^{123}I , ^{111}In и др. (табл. 7.2). Как правило, они же применяются для скинтиграфии.

Специфические РФП, проникающие в опухолевые клетки, включаются в метаболизм опухолей. К ним относятся изотопы йода ^{123}I и ^{131}I , [^{123}I]-метайод-бензил-шванидин ([^{123}I]-МИБГ) и пятивалентный [$^{99m}\text{Tc}(\text{V})$]-ДМСА. Йод-131 успешно используется для диагностики различных видов рака щитовидной железы и его метастазов. Дифференцированные опухоли щитовидной железы сохраняют способность захватывать йод и включать его в синтез тиреоидных гормонов. Раковая опухоль в таких случаях визуализируется в виде «го-



Рис. 7.8. Схема метода однофотонной эмиссионной томографии

Типичные изотопы и РФП для ОФЭКТ

Объект исследования	Радионуклид	E_γ , кэВ	$T_{1/2}$	РФП	Активность, МБк
Кости	^{99m}Tc	140	6 ч	Фосфонты/биофосфонаты	800
Перфузия миокарда	^{99m}Tc	140	6 ч	Тетрофосмин; сестамиби	700
Головной мозг	^{99m}Tc	140	6 ч	ГМПАО; ЭЦД	555–1110
Легкие	^{123}I		13 ч	МИБГ	400
Белые клетки	^{111}In и ^{99m}Tc	171; 245	67 ч	<i>in vitro</i> меченые лейкоциты	18

рячего» очага. Часто вместо ^{131}I используют ^{123}I , который имеет ряд преимуществ: оптимальный для регистрации спектр энергетического излучения (159 кэВ) и короткий период полураспада, способствующий уменьшению лучевой нагрузки на пациента.

Основным способом введения радиометаллов в биомолекулы является использование специальных молекул, содержащих в себе функциональные группы двух типов, одна из которых позволяет образовывать прочные соединения с металлом, а вторая обеспечивает связь с молекулой-носителем.

Эмиссионный компьютерный томограф (рис. 7.9 и 7.10) представляет собой гамма-камеру, детектор которой имеет возможность вращаться вокруг пациента, делая несколько кадров под различными углами наклона. Компьютерная программа реконструирует срезы в любом направлении и любой



Рис. 7.9. Внешний вид аппаратуры для однофотонной компьютерной томографии

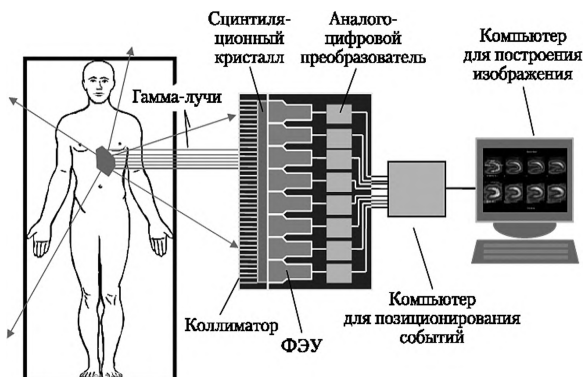


Рис. 7.10. Схема метода ОФЭКТ

толщины, что позволяет получить объемное изображение исследуемого органа.

ОФЭКТ-аппаратура располагает подвижным гентри для крепления и вращения головки камеры и коллиматоров по круговой, эллиптической или повторяющей контур тела пациента траектории. Некруговые траектории позволяют головке камеры быть ближе к телу пациента, таким образом увеличивая пространственное разрешение.

Гентри — *подвижная, как правило кольцевая, часть томографического аппарата, содержащая сканирующее оборудование.*

Гамма-лучи, которые проходят коллиматор, ударяются о первый элемент детектора, состоящий из кристалла сцинтиллятора. Сцинтиллятор конвертирует γ -лучи в световое излучение. Фотоны оптического диапазона детектируются набором ФЭУ. Считывания с ФЭУ около точки столкновения с γ -лучом используются для расчета двумерных пространственных координат испускания γ -луча относительно поверхности камеры. С учетом положения в системе координат эти события преобразуются в гистограммы.

Гамма-камера для однофотонной эмиссионной компьютерной томографии снабжается двумя детекторами в конфигурации 180° , однако этот угол может изменяться в пределах от 76° до 180° . К ней предъявляются требования высокой эффективности регистрации излучения и хорошего пространственного разрешения.

ОФЭКТ дает послойную картину распределения РФП в органе с последующей реконструкцией его трехмерного изоб-

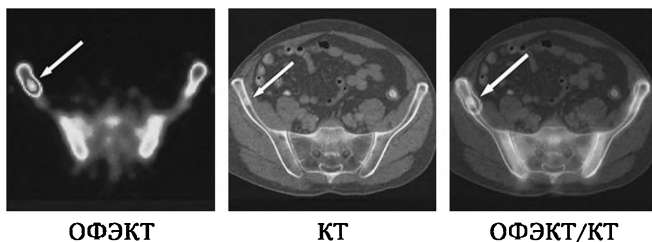


Рис. 7.11. Пример совмещения однофотонной компьютерной томографии и рентгеновской компьютерной томографии

ражения. Одновременно вычисляется объем функционирующей ткани органа. Совмещение ОФЭКТ и рентгеновской компьютерной томографии (КТ) обеспечивает комплексное радиационно-радиологическое исследование — комплекс ОФЭКТ/КТ (рис. 7.11). Объединение этих двух технологий в единой системе приводит к повышению точности обоих типов исследования.

В настоящее время предложено много РФП для ОФЭКТ, специфичных к опухолям, которые невозможно обнаружить другими диагностическими методами. Чем выше специфичность препаратов, тем важнее получение точной анатомической информации, получаемой методами компьютерной томографии.

В борьбе с раком легких используется РФП метайодбензилгуанидин (МИБГ, *MIBG*). Для получения изображений в методе сцинтиграфии МИБГ метится изотопом ^{123}I , а для целей терапии (разрушения раковых клеток) — изотопом ^{131}I . ОФЭКТ применяется в кардиологии для получения картины нарушения кровоснабжения миокарда и для оценки риска заболеваний коронарных артерий. Данная технология позволяет оценить степень кальцификации коронарных артерий, определить проходимость сосудов, измерить жизнеспособность миокарда.

ОЭКТ является информативным методом диагностики функционального состояния головного мозга и исследования ряда неврологических заболеваний (например, эпилепсии). Благодаря прямой визуализации мозговой перфузии ОЭКТ является ведущим методом исследования при сосудистых заболеваниях головного мозга, распознающим ранние стадии мозговой ишемии.

Визуализация мозгового кровотока производится с использованием инертных газов (^{133}Xe , ^{127}Xe или $^{81\text{m}}\text{Kr}$) либо с помо-

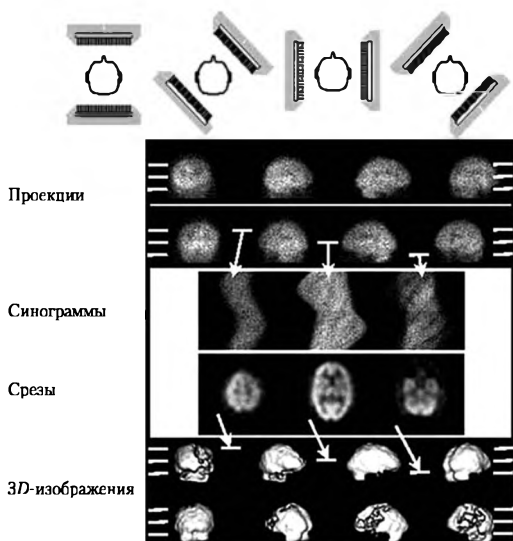


Рис. 7.12. Данные ОФЭКТ мозга и реконструкции

щью липофильных, проникающих через гематоэнцефалический барьер РФП, меченных ^{123}I , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{201}Tl и ^{199}Tl (рис. 7.12 и 7.13). Радиоактивный инертный газ ^{133}Xe , обладая высокой диффузионной способностью, удаляется из ткани мозга в строгой зависимости от локального мозгового кровотока (МК). Методики оценки МК основаны на предварительном насыщении мозга ^{133}Xe с последующей записью кривой элиминации, в результате чего получают абсолютные значения регионарного мозгового кровотока. Исследование с ^{133}Xe позволяет диагностировать нарушения МК при атеросклерозе внутричерепных артерий. Преимущество ксенона — его дешевое по-

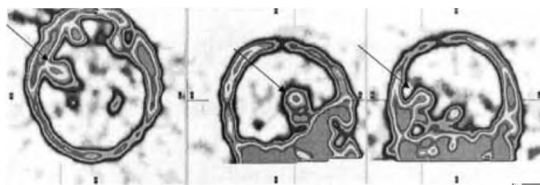


Рис. 7.13. ОЭКТ головного мозга:

в правой височной доле головного мозга визуализируется очаг раннего интенсивного патологического накопления РФП с неровными контурами неоднородной структуры, значительно превышающий накопление в окружающей мозговой ткани

лучение на ядерных реакторах и низкая лучевая нагрузка на пациента. Недостаток ^{133}Xe — трудности получения качественных изображений, причинами чего являются высокая летучесть, быстрое перераспределение, относительно невысокая энергия фотопика от γ -излучения.

Препарат [$^{99\text{m}}\text{Tc}$] — ГМПАО используется для выявления нарушений мозгового кровообращения, расстройств регуляции при эпилепсии, после травматической болезни головного мозга, а также при диагностике психических расстройств (болезнь Альцгеймера, шизофрения, депрессивные состояния). Существенным недостатком этого РФП является его нестабильность *in vitro*.

Перфузию головного мозга осуществляют комплексом [$^{99\text{m}}\text{Tc}$]-этиленцистеиндимер ([$^{99\text{m}}\text{Tc}$] — ЭЦД). Этот липофильный РФП фиксируется в клетках головного мозга пропорционально регионарному мозговому кровотоку. Он применяется при сосудистой патологии головного мозга, для раннего выявления мозговой ишемии, дегенеративных заболеваниях головного мозга.

7.1.4. Позитронная эмиссионная томография

Позитронная эмиссионная томография является наиболее чувствительным методом для *in vivo* (внутри организма) визуализации следовых количеств меченых молекул.

Как уже упоминалось, при столкновении позитрона, образовавшегося при β^+ -распаде ядра, с электроном среды образуются два γ -кванта с энергией 0,511 МэВ каждый, разлетающиеся в прямо противоположных направлениях (рис. 7.14).

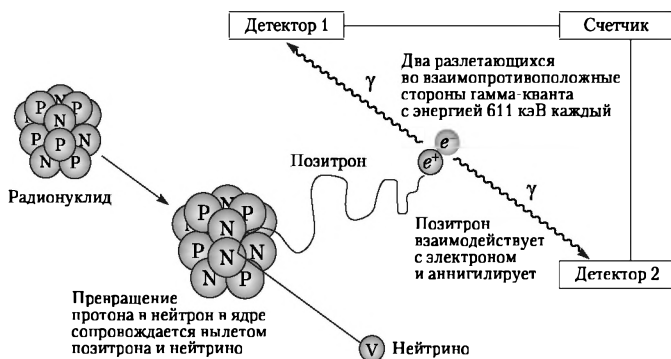


Рис. 7.14. Аннигиляция позитрона в системе ПЭТ

Этот эффект был положен в основу позитронно-эмиссионной томографии.

Метод позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) при помощи детектирующего оборудования (ПЭТ-сканера) отслеживает распределение в организме биологически активных соединений, меченных позитрон-излучающими радионуклидами и дает объемные изображения зон интереса. ПЭТ представляет собой неинвазивный метод определения концентраций соединений, меченных позитронными эмиттерами, в биологических тканях. Преимущество ПЭТ заключается в его высокой чувствительности, на два порядка большей, чем у ОФЭКТ, а также высоким пространственным разрешением (определяется пробегом позитронов в биологической ткани, составляющим обычно несколько миллиметров). Наличие среди позитронных эмиттеров радионуклидов основных элементов-органогенов (углерод, азот, кислород) позволяет использовать меченные этими радионуклидами разнообразные биологически активные соединения, содержащиеся в нормально функционирующем живом организме. Этот метод выявляет отклонения от нормы в функционировании систем, например головного мозга, дает врачу возможность количественно оценивать наблюдаемые патологические отклонения.

Основные радионуклиды, используемые в клинических исследованиях, это углерод ^{11}C , азот ^{13}N , кислород ^{15}O и фтор ^{18}F , поскольку эти химические элементы есть почти во всех соединениях в теле человека. Перспективными также считаются ^{64}Cu , ^{72}As , ^{89}Zr , ^{86}Y , ^{76}Br , ^{82}Sr , ^{68}Ga , ^{45}Ti , ^{43}Sc и ^{82}Rb . Предпочтение отдают позитронным эмиттерам с низкой максимальной энергией β^+ -частиц, что позволяет повысить пространственное разрешение изображения.

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) — это трехмерный визуализирующий лучевой метод исследования, основанный на способности радиоактивного изотопа накапливаться в тканях, обладающих высокой метаболической активностью. Метод выявляет участки с повышенной активностью обмена веществ, которые свойственны злокачественным опухолям. Он используется для получения изображений, отражающих как анатомическое строение ткани, так и их физиологические функции.

Позитронная эмиссионная томография обеспечивает визуализацию протекания биологических процессов *in vivo* с высоким пространственным разрешением. Используя на-

бор радиоактивных меток-трассеров, являющихся радиоактивными изотопами природных элементов, постоянно присутствующих в организме (^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{18}F), получают трехмерные изображения диагностируемых органов. Эти трассеры и природные заменители, а также лекарства, меченные радионуклидами, моделируют естественные сахара, протеины, воду и кислород, находящиеся в организме человека. ПЭТ позволяет получать функциональные изображения, отражающие процессы жизнедеятельности органов и тканей организма на молекулярном уровне, включая метаболизм глюкозы и утилизацию кислорода, интенсивность кровотока, концентрацию и сродство специфических рецепторов и др. Методом ПЭТ можно исследовать любую функцию организма. Следует только выбрать химическое соединение, критически важное для осуществления этой функции.

Позитронно-эмиссионная томография включает производство радионуклидов и радиохимический синтез меченых фармпрепаратов и получение изображений. Радиофармпрепарат вводят в тело пациента, после чего происходит позитронный распад радионуклида с последующей аннигиляцией; вылетевшие в разные стороны γ -кванты пронизывают тело пациента, фотоны входят в детекторы, зарегистрированные фотоны совмещают в акты совпадения, все события сохраняют в виде синограммы; осуществляется анализ данных.

Схема основных операций по диагностике, осуществляемой методом ПЭТ, приведена на рис. 7.15. Для проведения исследования малое количество РФП вводят пациенту внутривенно или путем ингаляции. РФП начинает циркулировать в кровяном русле и достигает, например, ткани головного мозга или сердечной мышцы, затем он поступает в клетки и распределяется в них. Спустя некоторое время его концен-

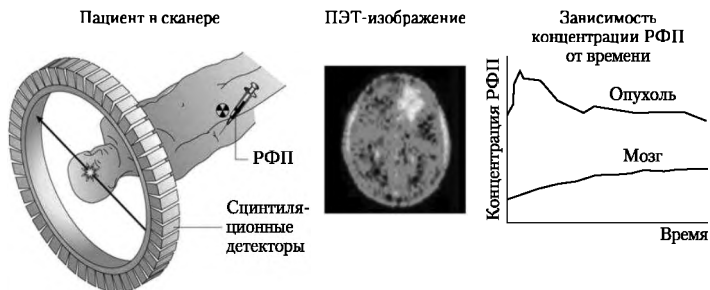


Рис. 7.15. Схема основных операций в ПЭТ

трация в тканях измеряется сканером, достаточно чувствительным для обнаружения даже небольшого количества радиоактивного вещества. Как только происходит аннигиляция, томограф регистрирует локализацию изотопа и вычисляет его концентрацию.

Сцинтиляционные детекторы настроены на регистрацию фотопика от аннигиляционного γ -излучения с энергией 0,511 МэВ. Регистрируемые противоположно направленные γ -лучи, возникающие в результате распада позитрония, называются линией совпадения. Каждая линия регистрирует именно те два γ -кванта, которые участвовали в акте аннигиляции. Линии совпадения используются в схеме регистрации для формирования томографических изображений. Эти данные реконструируют, получая карту интенсивности радиоактивного распада внутри объекта. Полученные изображения анализируются с целью выявления аномалий в интенсивности радиационного поля. Области повышенной (или пониженной) концентрации позитронного молекулярного зонда свидетельствуют о ненормальном функционировании органа.

Детекторы кольцеобразно располагаются вокруг исследуемого объекта. Томограф может быть оборудован 32 кольцами для одновременной томографии нескольких поперечных срезов. Каждый детектор работает в режиме регистрации совпадений со множеством расположенных напротив друг друга детекторов, определяя совпадения на нескольких углах. При наличии объекта гетерогенной структуры с неоднородным распределением источника позитронного излучения детекторы регистрируют радиационное поле, интенсивность которого изменяется в пространстве и (или) времени.

Компьютер получает данные о событиях совпадения (рис. 7.16), зарегистрированных в угловых и линейных положениях, воссоздает пространственно-временную конфигурацию интенсивности гамма-поля вокруг исследуемого объекта и выдает информацию в виде изображений (одного или нескольких, снятых в последовательные моменты времени). Затем компьютер решает обратную задачу, обеспечивая переход от пространственного распределения интенсивности гамма-поля к пространственному распределению источников излучения — молекул меченного радионуклидом зонда (сначала в плоскости сканирования, а затем во всем пространстве). При наличии центров повышенной абсорбции зонда (очагов поражения) осуществляется локализация таких центров (находятся все три пространственные координаты

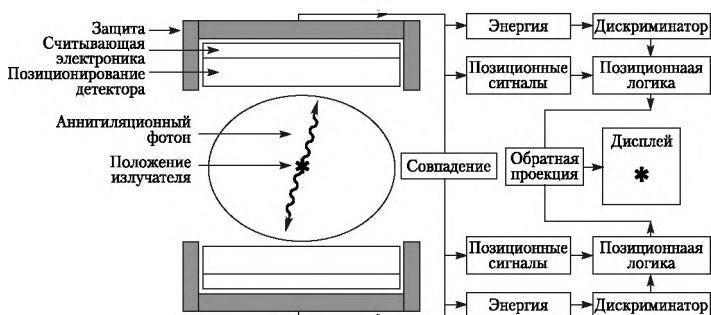


Рис. 7.16. Схема совпадения аннигиляционных фотонов

очагов), рассчитываются его размеры и форма, а также концентрация зонда в очаге (в динамических вариантах выдается зависимость количества зонда в опухоли от времени). При наличии нескольких близкорасположенных очагов, заслоняющих друг друга, предпринимаются меры по улучшению пространственного разрешения.

В детекторе для ПЭТ обычно используется сцинтиллятор на основе $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (германганат висмута), который обеспечивает большую эффективность счета.

ПЭТ-томограф позволяет проводить исследования не только одного органа или анатомической области (головной мозг, сердце, молочная железа и т.п.), но и любых по протяженности анатомических областей, включая исследования всего тела.

Недостаток ПЭТ — бедная анатомически информация изображений, что сильно затрудняет локализацию выявленных патологических очагов. Его преодолевают, объединяя в одном приборе ПЭТ с компьютерной томографией (КТ). Комбинация ПЭТ — КТ совмещает изображения этих диагностических способов и позволяет на одном срезе получить анатомическое изображение с наложенной на него картой метаболических процессов. Снимки ПЭТ — КТ, сочетающие функциональные и анатомические клинические данные, позволяют улучшить диагностику, планирование и контроль в онкологии. Метод ПЭТ — КТ на 100% отображает обмен веществ в клетках и тканях организма и процессы изменения органов. Преимуществом ПЭТ — КТ является возможность сканирования всего тела одновременно. Система позволяет с высокой точностью определять опухоли и степень их распространения, степень поражения органов, выявляет опухоли на ранней ста-

дии развития, распознает злокачественность и определяет скорость прогрессирования.

Комбинация ПЭТ и КТ связывает в единое целое преимущества обеих диагностических систем. На комбинированном снимке КТ представляет своего рода трехмерную анатомическую карту человеческого тела с наложением сверху картины ПЭТ, которая точно выявляет области ткани с повышенной биологической активностью. С помощью метода ПЭТ – КТ можно достоверно выявить, изобразить и измерить размеры довольно мелких раковых структур (рис. 7.17). Этот диагностический метод помогает также распознать возможный рецидив – новый рост раковой опухоли – намного раньше, чем при использовании обычных методов диагностики. Преимуществом комплексной диагностики является точная локализация нужного фрагмента органа перед операцией удаления опухоли. С ее помощью возможно детальное наблюдение за изменениями опухоли после лучевой или химиотерапии, что позволяет судить об успехе стратегии лечения.

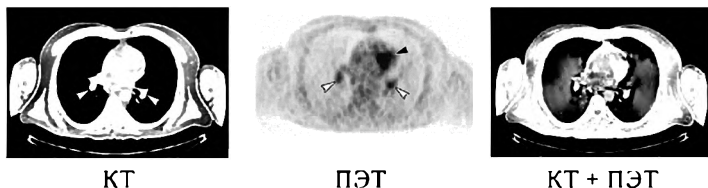


Рис. 7.17. Результаты одновременного использования методов КТ и ПЭТ

В ПЭТ для получения изображений используют РФП, меченные позитрон-излучающими ультракороткоживущими радионуклидами (УКЖР). Применение таких радионуклидов позволяет уменьшить время исследования и радиационную нагрузку на больного, так как большая часть препарата распадается уже во время исследования.

Метод УКЖР (в отличие от применения изотопов ^{99m}Tc или ^{123}I) не меняют химических свойств РФП, следовательно, они являются функциональными аналогами естественных метаболитов. Поэтому распределение в организме надлежащим образом выбранных РФП адекватно отражает параметры исследуемого биохимического процесса и (или) функционального состояния организма (табл. 7.3). Методом ПЭТ можно исследовать любую функцию организма. Необходимо только выбрать химическое соединение, критически важное для осуществления этой функции.

Наиболее часто использующиеся в ПЭТ радионуклиды

Нуклид	Период полураспада, мин	Реакция синтеза
^{15}O	2	$^{15}\text{N}(d, n)^{15}\text{O}$; $^{15}\text{N}(p, n)^{15}\text{O}$
^{13}N	10	$^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$
^{11}C	20	$^{10}\text{B}(d, n)^{11}\text{C}$
^{18}F	110	$^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$
^{68}Ga	67,63	$^{68}\text{Zn}(p, n)^{68}\text{Ga}$; $^{64}\text{Cu}(\alpha)^{68}\text{Ga}$

Чаще всего в ПЭТ используют ультракороткоживущие изотопы: ^{18}F , ^{11}C , ^{13}N и ^{15}O , с периодами полураспада 109,8, 20, 9,97 и 2 минуты соответственно. Короткий период полураспада данных изотопов позволяет проводить многократные исследования (в частности, при использовании РФП, меченых ^{15}O , — каждые 15 минут).

Изотопы для ПЭТ обычно производят на циклотронах по ядерным реакциям: $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$; $^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$; $^{14}\text{N}(d, n)^{15}\text{O}$; $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$ или $^{20}\text{Ne}(d, \alpha)^{18}\text{F}$. Изотоп ^{82}Rb , используемый для исследований функций миокарда, нарабатывают на генераторе ^{82}Sr (25 дн)/ ^{82}Rb (1,25 мин), а изотоп ^{68}Ga — на генераторе ^{68}Ge (270,8 дн)/ ^{68}Ga (67,63 мин). Долгоживущие ПЭТ-изотопы применяют параллельно с терапевтическими изотопами, что позволяет следить за процессами в тканях при проведении лечения (*in-vivo*-дозиметрия). Изотопы для ПЭТ производят на территории госпиталей, после чего их встраивают в химические соединения на применяемой автоматизированной аппаратуре.

Промышленностью выпускаются такие РФП, как [^{18}F]-фтордезоксиглюкоза (^{18}F -ФДГ), [$1\text{-}^{11}\text{C}$]-D-глюкоза, меченная [^{15}O] вода, [$^{15}\text{O}_2$], [^{11}C]-метил-L-метионин, [^{11}C]-лейцин, [^{18}F]-тирозин, [^{18}F]-фторхолин, [^{18}F]-фтортимидин, [^{18}F]-фтормизонидазол, [^{11}C]-L-3,4-дигидроксифенил-аланин ([^{11}C]-L-DOPA), [^{18}F]-DOPA и O-метил-[^{11}C]-раклоприд, [^{18}F]-флюмазенил и др.

Рассмотрим некоторые радионуклиды (табл. 7.4) и РФП на их основе (рис. 7.18), предназначенные для ПЭТ.

Углерод-11 (20,4 мин) в виде [^{11}C]-ацетата используется для количественной оценки окислительного метаболизма, для диагностики рака предстательной железы и опухолей мозга, для оценки метаболического состояния сердца. [^{11}C]-карфентанил применяется для идентификации мест связывания опиатных веществ в головном мозге, [^{11}C]-метионин — для исследования опухолей головы и шеи, легких, молочной железы, [^{11}C]-тиро-

Применение ультракороткоживущих радионуклидов в ПЭТ

Вещество	Активность, мКи	Применение
[O-15] вода	50	Мозговой кровоток
[N-13] аммоний	25	Перфузия миокарда
[C-11] ацетат	20	Коронарный кровоток и метаболизм
[F-18] ФДГ	10	Коронарный, церебральный и опухолевый метаболизм

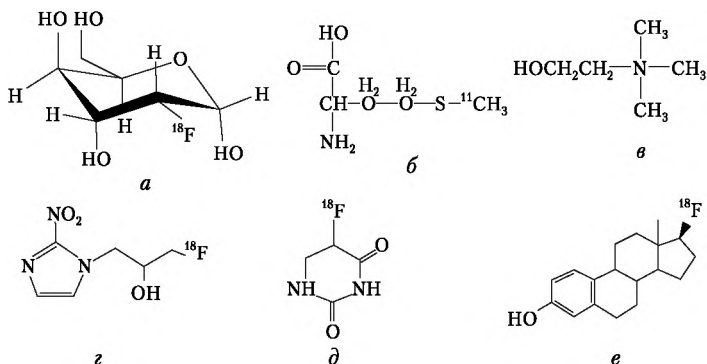


Рис. 7.18. Некоторые РФП для онкологических исследований методом ПЭТ:

a — фтордезоксиглюкоза (метаболизм глюкозы); *б* — метионин (метаболизм аминокислот); *в* — холин (метаболизм липидов); *г* — флормизониндазол (изучение гипоксии); *д* — фторурацил (метаболизм пиримидина); *е* — β -эстрадиол (рецептор к эстрогену)

зин — для исследования метаболизма белков, [^{11}C]-Метил-L-метионин, [^{11}C]-лейцин, [^{11}C]-L-ДОПА и О-метил- ^{11}C -раклоприд — для изучения синаптических процессов. [^{11}C]-Кокаин быстро накапливается и выходит из «полосатого тела» головного мозга, и временная диаграмма данного процесса коррелирует с временной моделью кокаинового «кайфа». ПЭТ также используется для исследования биологических эффектов кокаина.

Азот-13 (10 мин) в виде $^{13}\text{NH}_3$ используется для измерения кровотока. $^{13}\text{NH}_3$ быстро покидает кровяное русло и долго удерживается в тканях, что обеспечивает получение высококонтрастных изображений сердечной мышцы. Исследования с применением $^{13}\text{NH}_3$ комбинируют с введением [^{18}F]-ФДГ, что позволяет найти соответствие между миокардиальным кровотоком и метаболизмом глюкозы и рассчитать индекс жиз-

неспособности сердечной мышцы. $[^{13}\text{N}]$ -Путресцин ($1,4$ -диаминобутан, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$) используется для визуализации опухолей предстательной железы.

Кислород-15 ($2,1$ мин) применяется для определения объема крови в органах и для оценки метаболизма кислорода. H_2^{15}O и C^{15}O_2 используются при исследованиях локального кровоснабжения головного мозга, а также при определении объемной скорости кровотока; вода и кислород — при определении скорости потребления кислорода миокардом и при измерении степени некроза в опухоли, H_2^{15}O применяется как метка миокардиальной перфузии (контрастирующая с $^{13}\text{NH}_3$).

Фтор-18 ($T_{1/2} = 109$ мин) используется для изучения мест связывания галоперидола, снижающего беспокойство препарата. Как $[^{18}\text{F}]$, так и $[^{99\text{m}}\text{Tc}]$ имеют хорошую чувствительность к патологии скелета. Однако из-за того, что $[^{18}\text{F}]$ имеет большие различия в скорости накопления между мягкими тканями и костями скелета по сравнению с $[^{99\text{m}}\text{Tc}]$ -дифосфонатом, метод ПЭТ обследования всего тела анатомически и количественно точнее, чем такое же исследование на гамма-камере. ФДГ (^{18}F -2-фтор-2-дезоксид- D -глюкоза, фтордезоксиглюкоза ($[^{18}\text{F}]$ -FDG) — биологический аналог глюкозы — чаще других используется для проведения ПЭТ. $[^{18}\text{F}]$ -ФДГ позволяет с высокой чувствительностью выявлять самые разнообразные злокачественные новообразования. Аккумуляция этого индикатора в клетке прямопропорциональна эффективности функционирования белкового переносчика глюкозы АТФ. К сожалению, у ФДГ есть существенный недостаток — он накапливается не только в злокачественных опухолях, но и в сердце, и в мозге, что мешает анализу и приводит к неоправданному переоблучению. Поэтому сейчас при использовании ПЭТ в онкологии предпочитают меченые ^{18}F аминокислоты.

$[^{18}\text{F}]$ -холин (гидроксид 2-оксиэтилтриметиламмония, $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]\text{OH}^-$) применяется в исследованиях рака предстательной железы и опухолей мозга, $[^{18}\text{F}]$ -ДОПА — для нейроэндокринных опухолей, медуллярного рака щитовидной железы, а также для изучения синаптических процессов, $[^{18}\text{F}]$ -тирозин и $[^{18}\text{F}]$ -фторхолин — для определения уровня метаболизма и транспорта аминокислот и синтеза белков, $[^{18}\text{F}]$ -фтортимидин — для оценки скорости пролиферации опухолевых клеток, $[^{18}\text{F}]$ -формизонидазол — для выявления тканевой гипоксии.

Цинк-62, 63, 65. Цинк — обычный элемент в теле человека, он необходим для метаболической активности более чем 300 энзимов, входит в состав белков и нуклеиновых кислот, ответственен за липидный метаболизм, контролирует генную транскрипцию. Недостаток цинка приводит к некоторым хроническим заболеваниям. В диагностике для получения изображения изотопы ^{62}Zn (9,26 ч) и ^{65}Zn (243,47 мин) используются давно, РФП на их основе предназначены для исследования поджелудочной железы и опухолей головного мозга. Однако эти изотопы цинка имеют некоторые недостатки. ^{62}Zn — позитронный излучатель — распадается на другой позитронный излучатель ^{62}Cu (9,9 мин), который выступает как неизотопная примесь. Использование долгоживущего ^{65}Zn приводит к неоправданному облучению пациента. Поэтому сейчас более перспективным считается ^{63}Zn (ЭЗ, 38,47 мин, $E_{\beta^+} = 0,992\text{МэВ}$, что составляет 8,4%), распадающийся на стабильный ^{63}Cu . Это изотоп нарабатывают облучением природной меди ускоренными протонами.

Иногда один и тот же пептид метят разными радиоактивными металлами, что позволяет проводить диагностику разными методами. Например, октреотид — свободный пептид, применяемый для лечения осложнений после операций на органах брюшной полости, лечения острого панкреатита и остановки язвенных кровотечений, метят ^{111}In (диагностика методом ОЭКТ) и ^{68}Ga (ПЭТ).

Радиационные дозы в ПЭТ не велики. Лучевая нагрузка на все тело при внутривенном введении диагностических доз препарата ФДГ (150—555 МБк) составляет от 3,7 до 13,9 мЗв, на мочевой пузырь — от 17 до 64 мЗв, на селезенку — от 24 до 98 мЗв, а эффективная доза облучения при введении 1 МБк составляет для детей до 1 года — 0,13 мЗв, для детей от 1 года до 5 лет — 0,073 мЗв, для детей от 5 до 10 лет — 0,047 мЗв, для детей от 10 до 15 лет — 0,032 мЗв, для взрослых — 0,027 мЗв.

Кинетическое сканирование представляет собой измерение во времени накопления РФП в зоне интереса.

Помимо изображения распределения РФП в диагностируемой области ПЭТ проводит последовательную «фото съемку» процессов перемещения РФП по организму, накопления и вывода из изучаемого органа. Получаемые по серии фотоснимков одного объекта кинетические кривые «активность — время» обрабатывают в рамках различных математических моделей. Рассчитанные кинетические параметры дают важную информацию о функционировании того или

инного органа, новообразования или организма в целом. Другой способ исследования физиологических характеристик основан на периодическом отборе проб биологической жидкости (например, крови) и измерении ее активности. При этом динамика изменения активности в зоне интереса контролируется методом ПЭТ. В ходе обработки кинетических данных строят отдельно кинетическую кривую накопления препарата в зоне интереса и отдельно — кривую накопления ПФП в окружающей ткани (рис. 7.19).

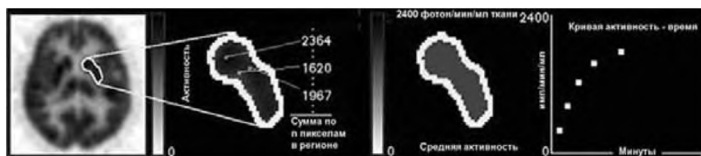


Рис. 7.19. Визуализация опухоли мозга и кинетическая кривая (активность — время) накопления РФП в опухоли РФП

На обработку поступает нормированная кривая — отношение активности в интересующей области к средней активности во всем исследуемом регионе. На рис. 7.20 показаны итерации при подгонке методом наименьших квадратов теоретических кинетических кривых, рассчитанных в рамках той или иной модели, к экспериментальной. Кинетические

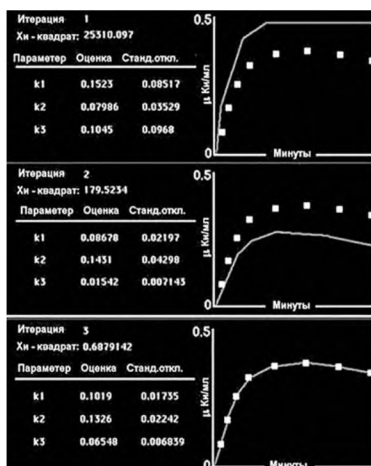


Рис. 7.20. МНК-подгонка экспериментальной кривой. Экспериментальные данные — временное изменение активности артериальной плазмы, отбираемой в ходе ПЭТ



Рис. 7.21. Позитронно-эмиссионная томография пациента с множественными метастазами рака щитовидной железы

модели собраны в «банк математических моделей» ПЭТ, представляющий собой набор дифференциальных уравнений, описывающих физиологические процессы в организме и в отдельных его органах.

ПЭТ позволяет осуществлять раннюю диагностику сложных заболеваний; оценивать функциональное состояние и жизнеспособность органов и тканей; осуществлять раннюю диагностику метастазирования в онкологии (рис. 7.21); на порядок снизить дозовые нагрузки на пациента при исследованиях; оперативно оценивать эффективность медикаментозной, лучевой и химиотерапии; выбирать наиболее эффективную тактику лечения.

ПЭТ применяется для диагностики злокачественных и доброкачественных опухолей, а также для измерения кровотока по коронарным артериям и выявления ишемической болезни сердца. В неврологии ПЭТ выявляет функциональные изменения головного мозга при сосудистых заболеваниях. В частности, ПЭТ позволяет получать функциональные изображения, отражающие процессы жизнедеятельности головного мозга на молекулярном уровне. Поэтому метод используется при изучении механизмов мозга, лежащих в основе человеческого сознания, для исследования мозговой организации внимания, эмоций, мышления, творчества, интеллекта, способности ориентироваться.

Подгонка экспериментальной кривой позволяет рассчитать параметры модели (биохимические или физиологические): константы скорости процесса, скорость потока крови, плотность рецепторов и др.

7.2. Радионуклидная терапия

Радионуклидная терапия (РНТ) — активно развивающееся направление ядерной медицины. При борьбе со злокачественными новообразованиями используют методы адресной доставки содержащего радионуклид лекарственного средства, к пораженному органу. Данная технология позволила пе-

рейти от облучения всего тела к избирательному уничтожению опухолей.

Современное использование радиоизотопов для терапии раковых опухолей основано на возможности доставки РФП непосредственно к раковым клеткам. Это обеспечивается соединением радионуклида с моноклональными антителами или пептидами, которые затем избирательно доставляются непосредственно к раковым клеткам. При этом испускаемое корпускулярное излучение должно характеризоваться высоким значением линейной передачи энергии, с тем чтобы благодаря короткому пробегу в тканях и высокому значению относительной биологической эффективности, высокоэнергетические частицы, образующиеся при распаде радионуклида, могли активно разрушать раковые клетки, не затрагивая здоровые. Желательно, чтобы радиоактивные изотопы испускали либо α -частицы (лечение рака крови, меланомы, уничтожение микрометастаз), либо β -частицы (уничтожение больших опухолей), либо оже-электроны и электроны конверсии (борьба с отдельными раковыми клетками).

В онкологии существуют различные объекты, к которым применимы методы радионуклидной терапии, главными из них являются рассеянные (одиночные) раковые клетки, метастазы и небольшие злокачественные опухоли. Радионуклидная терапия — метод уничтожения блуждающих по организму раковых клеток и небольших по размерам метастаз. С большими опухолями и метастазами борются хирургическими способами, внешним облучением или химиотерапией, а оставшиеся после таких воздействий одиночные клетки опухолей «добивают» методами радионуклидной терапии. РФП «двойного действия» не только доставляют терапевтически активные радионуклиды к месту опухоли, но одновременно повышают радиочувствительность раковых клеток, блокируя реакции восстановления поврежденных радиацией молекул ДНК, вовлеченных в онкологический процесс. Часто носителями источника излучения выступают молекулы, используемые как фармпрепараты в химиотерапии рака.

При радионуклидной терапии РФП вводят в тело пациента внутривенной инъекцией в жидкой или агрегатной форме, как компонент пищи, путем ингаляции в виде газа либо аэрозоля или инъекцией микрокапсулированного радионуклида. Некоторые методы требуют меченых радионуклидами собственных кровяных клеток пациента. Процедура РНТ реализуется в двух режимах: 1) госпитализация больных в «актив-

ные палаты» с пребыванием в них на закрытом режиме в течение определенного времени; 2) амбулаторный режим, когда пациента не госпитализируют, а после введения РФП сразу или после непродолжительной выдержки в отделении РНТ отпускают домой.

К преимуществам РНТ относятся: избирательность повреждения опухоли при высокой толерантности нормальных биологических тканей; возможность формирования в патологических очагах больших поглощенных доз (до 1000 Гр); хорошая переносимость процедуры терапии; незначительные побочные эффекты; относительно короткое время госпитализации; возможность использования для лечения тяжелобольных.

У радионуклидной терапии есть и недостатки. Это вид лечения может вызывать немедленные осложнения (расстройство желудочно-кишечного тракта, легочная и почечная недостаточность, сердечно-сосудистые проблемы), последующие осложнения, канцерогенность (возникновение вторичных раков), а также отдаленные последствия. Обычно радиотерапия применяется после хирургического вмешательства для удаления злокачественных клеток.

Как уже упоминалось, лучевая диагностика основана на использовании γ -излучения. Радионуклидная терапия, напротив, базируется на источниках мягкого корпускулярного излучения с небольшим пробегом в биологической ткани. Сюда относятся β -излучатели, излучатели оже-электронов и α -частиц. Если в радионуклидной диагностике стремятся вспомогательными методами повысить радиорезистентность организма и исследуемых органов, с тем чтобы уменьшить радиационные последствия, то в радионуклидной терапии ситуация сложнее: необходимо обеспечить хорошую радиорезистентность организма в целом, но резко увеличить чувствительность к радиации злокачественных опухолей и блуждающих раковых клеток. Низкая радиорезистентность облучаемого объекта позволяет снизить количество вводимого РФП и его удельную активность, а следовательно, уменьшить опасность переоблучения.

В радионуклидной терапии используются различные РФП, фармакокинетика которых определяет, где, когда и как долго будет происходить их накопление. РФП развивают свое действие локально, в том или ином органе, облучая и тем самым уничтожая злокачественные ткани. Условием успешной радионуклидной терапии является обеспечение высокой

локальной радиационной дозы в опухолевых клетках при низкой дозе в здоровых тканях. Это обуславливает основное требование к радионуклиду: энергия, испускаемая при его распаде, должна быть поглощена локально, а облучение всего органа должно быть минимальным.

РФП для РНТ метятся короткоживущими радионуклидами. Выбор радионуклида определяется такими факторами, как тип распада, период полураспада, энергия излучения (т.е. величина пробега частиц в ткани), ЛПЭ и относительная биологическая эффективность, удельная активность, природная распространенность материнского нуклида, радиохимическая чистота. Склонность радиоактивного изотопа отделяться *in vivo* от молекулы-носителя должна быть минимальной. Радионуклид должен испускать корпускулярную радиацию с наименьшим пробегом.

В РНТ используются изотопы, претерпевающие α - или β^- -распад. β^+ -Излучающие радионуклиды применяются в РНТ и ПЭТ для контроля за перемещением и локализацией РФП, меченного одновременно и β^- - и β^+ -излучателями, но в последнее время появились β^+ -РФП, предназначенные именно для терапии. Наиболее перспективными считаются радионуклиды, испускающие электроны Оже или электроны конверсии.

Интенсивное испускание изотопом высокоэнергетического γ -излучения нежелательно, поскольку оно приводит к облучению всего тела, однако низкоэнергетическое фотонное излучение (100–200 кэВ) полезно, так как его можно использовать для создания изображений, проведения дозиметрии и контроля за ходом лечения. Периоды полураспада должны составлять от 6 часов до 14 дней, в зависимости от фармакокинетики РФП. Время полураспада радионуклида, с одной стороны, должно быть достаточно большим для его производства, транспортировки и превращения в требуемую фармацевтическую форму, а с другой стороны, должно быть относительно коротким, чтобы минимизировать риск токсического воздействия препарата. Необходимо учитывать и возможное воздействие на организм всех дочерних радионуклидов, образующихся в результате распада α -излучающего радионуклида. Производство радионуклида с достаточно высокой радиоактивностью при необходимой удельной активности должно быть доступным и дешевым. Химические свойства радионуклида должны обеспечить высокий выход меченого продукта (например, меченых белков и пептидов) в мягких

условиях, образуя соединение, стабильное в условиях циркуляции крови.

Конкретный радионуклид можно использовать оптимальным способом только для опухолей конкретного размера. Радионуклиды, испускающие высокоэнергетические β -частицы, полезны для борьбы с большими опухолями, так как здесь большой пробег компенсирует плохое проникновение молекулы РФП в массу опухоли. При уменьшении размера опухоли эффективность использования β -излучения также уменьшается. Высокоэнергетические β -частицы неэффективны для разрушения небольших новообразований, так как основная энергия радиоактивного распада поглощается в окружающих опухоль здоровых тканях. Поэтому при борьбе с небольшими патологическими областями и метастазами предпочтение отдают α -излучателям, а при борьбе с отдельными раковыми клетками — излучателям оже-электронов.

Оже-электроны обладают пробегом в 10 мкм и дают терапевтических эффект только в случае, если излучатель находится в ядре клетки (это возможно, если радионуклид связан с ДНК). Пробег α -частиц (порядка 100 мкм) гарантирует терапевтический эффект только при условии, если α -частицы достигают клеточной мембраны, что возможно, если α -излучатель прицеплен к рецепторному лиганду.

Существуют общие радиохимические требования, которые следует выполнять при любом способе введения метки: выход целевого продукта в реакции синтеза меченого соединения должен быть максимальным; удельная радиоактивность соединения должна быть настолько высока, насколько это возможно; методы очистки должны обеспечить высокую радиохимическую чистоту; методы мечения должны обеспечивать сохранение свойств молекулы-носителя; следует обеспечить хорошую стабильность соединения при хранении, транспортировке и в условиях кровообращения; из-за высоких уровней радиоактивности желательно, чтобы мечение и очистка производились автоматически или под дистанционным управлением; радионуклид должен быть дешев и коммерчески доступен.

Эти требования отчасти противоречат друг другу. Например, высокий выход меченого продукта требует более или менее длительного времени реакции, так как нет химической реакции, происходящей мгновенно. Одновременно требуется высокая концентрация всех реактивов, включая радионуклид, а вещества с высокой концентрацией радионуклида

подвержены радиолизу. Риск повреждений при радиолизе высок для белков, эффективность действия которых определяется целостностью их структуры.

Ауторадиолиз может сделать соединение нефункциональным. Это приходится учитывать при выборе способа введения метки. Следует также предусмотреть тесты по проверке целостности молекулы препарата и принять меры для предотвращения радиолиза в течение синтеза РФП, его хранения и транспортировки. Так, аскорбиновая кислота эффективно защищает антитела при мечении α -излучающими металлами, растворение радиоактивных соединений заметно уменьшает радиолиз, а замораживание способствует сохранности меченых белков.

Выбор методов мечения зависит от стратегии снабжения больниц РФП. Возможны два подхода: изготовление РФП в центральном радиохимическом центре с последующим его распределением по больницам (например, РФП с ^{131}I); поставка в больницы комплектов для введения метки, с помощью которых РФП будет готовиться непосредственно перед введением его пациенту (например, РФП с ^{90}Y). Последний вариант обеспечивает большую гибкость и минимизирует влияние радиолиза препарата.

Наличие радионуклида с оптимальными с точки зрения терапии свойствами меченной им подходящей молекулы является необходимым, но недостаточным условием успешного проведения лечения. Нужно еще разработать метод доставки этого радионуклида к очагу поражения. Возможность селективного воздействия терапевтических РФП достигается за счет использования различных носителей и способов введения (внутриартериальное, внутрисосудистое, внутритуморозное). Предложены «почтовые» вещества (моноклональные антитела, пептиды, нановещества), которые присоединяются к раковым клеткам различного типа. Эти вещества обладают специфической особенностью связываться только с определенной антигенной детерминантой, в результате чего происходит процесс направленной доставки терапевтического радионуклида к целевой злокачественной клетке.

Выбор подходящей для введения в нее радионуклида физиологически активной молекулы определяется следующими принципами:

- молекула — носитель радионуклида должна участвовать в метаболических процессах, как злокачественных, так и нормальных клеток;

- молекула должна достаточно свободно проникать во внутрь злокачественной клетки сквозь поврежденную мембрану этой клетки;

- молекула должна прочно связываться с поверхностью злокачественной клетки;

- молекула должна образовывать связь с определенным моноклональным антителом или определенным рецептором.

В связке с такой молекулой радионуклид может благополучно проникнуть внутрь злокачественной клетки и уничтожить ее своим излучением.

В ядерной медицине широкое применение нашли РФП на основе комплексов с радиоактивными металлами, причем один и тот же лиганд может использоваться для получения как диагностического препарата, так и терапевтического. Так, комплекс золендроновой кислоты с ^{99m}Tc используется для диагностики раковых метастаз в скелете, а комплекс с ^{188}Re — для радионуклидной терапии.

Для эффективного использования РФП в радионуклидной терапии необходимо, чтобы с его помощью можно было создать высокую и селективную концентрацию препарата в объекте, намеченном для облучения, обеспечить длительное удержание РФП в нем при минимальном концентрировании в нормальной ткани.

Выбор изотопа с подходящим периодом полураспада осуществляют с учетом особенностей фармакокинетики молекулы-транспортера (вектора), которая призвана доставить радионуклид в зону интереса. Для терапевтического воздействия РФП должен достаточное время находиться в солидной опухоли, чтобы излучение успело разрушить злокачественные клетки. По этой причине в качестве носителя источника радиации используют молекулу достаточно большого молекулярного веса, например молекулу ДНК, способную встраиваться в ядро злокачественной клетки. Но такая молекула медленно и трудно проникает в опухоль и долгое время не выводится из нее. Очевидно, что изотоп со слишком коротким периодом полураспада распадется еще до того, как несущая его молекула проникнет в опухоль и обоснуется в ней. Мало того что не будет достигнут терапевтический эффект, возможно вредное облучение здоровых и чувствительных к радиации тканей. Чем больше молекулярный вес молекулы-носителя и чем медленнее его фармакокинетика, тем большим периодом полураспада должен обладать радионуклид. Однако период полураспада не должен быть слишком

большим, поскольку чрезмерно большой период полураспада увеличивает количество РФП, которое нужно переместить в опухоль для достижения терапевтических уровней активности с учетом распада и выведения.

Терапевтические РФП отличаются высокая толерантность нормальных тканей; малые побочные эффекты; полная реализация энергии β -частиц на расстояниях не более нескольких миллиметров, а α -частиц — на расстояниях нескольких десятков микрон; возможность формирования в патологических очагах больших поглощенных доз.

При выборе периода полураспада изотопа ориентируются не только на молекулярный вес, размеры и топологические характеристики молекулы-транспортера, но и на размеры опухолевых образований. Так, если мишенью являются рассеянные клетки, то период полураспада выбирают в диапазоне от нескольких часов до нескольких дней. Существенно большие периоды полураспада изотопа (одна или нескольких недель) необходимы для достижения существенного воздействия на солидные опухоли. В настоящее время соображения логистики, стоимости и доступности диктуют использование довольно короткоживущих терапевтических радионуклидов для меченых низкомолекулярных белков и пептидов с быстрым клиренсом.

Клиренс — *показатель скорости очищения биологических жидкостей или тканей организма.*

Преимуществом использования в терапии α -излучателей является их высокая линейная передача энергии и малый пробег в живой материи (десятки мкм), что обуславливает высокую эффективность и направленность уничтожения опухолевых клеток, в которых формируется чрезвычайно высокая (до 2 кГрей) локальная доза облучения.

В настоящее время в радиотерапии активно используются два десятка изотопов, претерпевающих α -распад. Энергия α -частиц заключена в интервале 5–9 МэВ, что позволяет им преодолевать расстояния в 5–10 диаметров клетки. Пробег является прямолинейным, причем выделение энергии составляет 80–100 кэВ/мкм на всей длине трека и возрастает до 300 кэВ в самом его конце. При определении терапевтической эффективности α -излучения ориентируются на два фактора: расстояние α -излучателя от ядра клетки и эффект отдачи тяжелого иона дочернего атома (эффект отдачи важен, если эмиттер α -частицы связан с ядерной ДНК). Альфа-излучатели перспективны для лечения микрометастазов опухолей и отдельных злокачественных клеток.

Радионуклидами для РФП являются излучатели ^{149m}Tb , ^{211}At , $^{212}, ^{213}\text{Bi}$, $^{223}, ^{224}\text{Ra}$, ^{225}Ac , ^{227}Th , генерирующие α -частицы с энергией E_α , равной 4–8 МэВ (ЛПЭ составляет порядка 80 кэВ/мкм, пробег 30–90 микрон). Такие РФП предназначены для хирургии на уровне клетки (лейкемия).

Альфа-частицы повреждают молекулы ДНК в 100–1000 раз сильнее, чем β -частицы. Например, доза α -излучения от ^{211}At ($E_\alpha = 5,87$ МэВ) в 300–400 раз выше, чем от ^{125}I ($E_\beta = 27,2$ –35,5 КэВ).

Самым легким α -излучателем является ^{149m}Tb (4,118 ч) который одновременно претерпевает электронный захват; ЭЗ 76,2%; β^+ 7,1%; α 16,7%; основные γ -кванты с интенсивностью E_γ , кэВ: 165 (26,6%), 352 (29,7%), 388 (18,6%), 670 (16,4%), 817 (11,8%), 853 (15,6%); α -лучи с $E_\alpha = 3,970$ МэВ). Пробег α -частиц 28 мкм, ЛПЭ 143 кэВ/мкм. Химические свойства тербия делают его перспективным в радиоиммунотерапии. Так, [^{149}Tb]-моноклональные антитела используются в радиоиммунотерапии опухолей. Кроме применения в α -терапии ^{149m}Tb своим β^+ -распадом создает еще дополнительную возможность использования этого нуклида в ПЭТ диагностике. ^{149m}Tb может быть получен прямым и косвенным путем в реакциях ядер мишеней с заряженными частицами (протоны, α -частицы, тяжелые ионы).

Основной изотоп радия ^{226}Ra (1600 лет) ранее широко использовался в ядерной медицине. Сейчас он вместе со своим дочерним изотопом — радоном (^{222}Rn) составляет базу радионуклидовой терапии. Кроме того, он применяется как мишень для получения различных α -излучающих радионуклидов медицинского назначения.

Другой важный изотоп радия — ^{223}Ra является одним из продуктов распада в ряду ^{235}U . Непосредственным материнским нуклидом ^{223}Ra (11,4 дн) является ^{227}Th (18,7 дн), образующийся из ^{227}Ac (21,7 лет). ^{223}Ra вместе со своими короткоживущими продуктами распада выделяет четыре α -частицы, причем 93% энергии распада этого участка радиоактивной цепочки приходится именно на α -излучение. Первым дочерним элементом ^{223}Ra является благородный газ — актинон (^{219}Rn , 3,96 с). Коммерческий продукт под названием *Alpharadin* представляет собой водный раствор $^{223}\text{RaCl}_2$, NaCl и цитрата натрия. Поскольку дочерние продукты распадаются практически одновременно, то радиационная доза создается в ближайшем от места распада ^{223}Ra пространстве. Следовательно, для создания терапевтической дозы требуется

существенно меньше исходного реактива, чем в случае элементов, испускающих при своем распаде одну α -частицу. α -Излучитель ^{224}Ra образуется в природном ряду ^{232}Th ; в медицинской практике его выделяют из изотопного генератора $^{228}\text{Th}/^{224}\text{Ra}$ экстракцией или сорбционным методом.

Перспективными для медицинского применения α -излучающими радионуклидами являются ^{213}Bi (46 мин), ^{212}Bi (60 мин), ^{223}Ra (11,4 дн), ^{225}Ac (10,0 дн) и ^{211}At (7,21 ч). Преимуществом ^{213}Bi является наличие слабого γ -излучения с энергией, примерно равной 0,4 МэВ, что дает возможность визуализировать опухоль с помощью гамма-камер.

Недостатком ^{212}Bi является сопутствующее ему и продуктам его α -распада интенсивное жесткое γ -излучение с энергией 1,3–2,6 МэВ, которое может отрицательно сказаться на здоровье пациента и требует принятия дополнительных мер по защите персонала клиник. Важно, что ^{223}Ra и ^{225}Ac имеют в своих цепочках распада относительно долгоживущие α -излучающие радионуклиды: ^{211}Pb (36 мин) и ^{213}Bi (46 мин). Так как атомы дочерних радионуклидов, которые образуются после распада материнских радионуклидов, присоединенных к антителам, отрываются от них и начинают двигаться в теле пациента самостоятельно, то чтобы не повредить здоровые клетки, распад до стабильного нуклида должен протекать практически мгновенно. Данное условие для ^{223}Ra и ^{225}Ac не выполняется. Кроме того, радий входит в одну подгруппу вместе с кальцием и может, замещая его, накапливаться в костных тканях.

Недостатками ^{211}At (7,2 ч) и ^{212}Bi (60,5 мин) являются их относительно короткие периоды полураспада, ограничивающие время обработки больных органов. Поэтому в качестве альтернативного β -излучателя используют ^{225}Ac (10 дн, ряд нептуния), свойства которого отвечают требованиям, предъявляемым к радионуклидам для радиотерапии, например, меченные ^{225}Ac ионоклональные антитела используются в радиоиммунотерапии опухолей. Кроме того, ^{225}Ac может служить в течение продолжительного времени источником для получения короткоживущего ^{213}Bi .

Один распад ^{225}Ac приводит к испусканию трех α -частиц с энергией, примерно равной 6 МэВ непосредственно в месте нахождения атома актиния. Среди дочерних продуктов распада актиния имеются два радионуклида со сравнительно большими периодами полураспада ^{213}Bi (45,6 мин) и ^{209}Pb (3,25 ч), что могло бы привести к большим радиационным эффектам.

Однако выносимый кровотоком из опухоли ^{213}Bi сильно разбавляется в теле пациента, что снижает радиационный эффект. Снижение дозы от возникающего в печени мягкого β -излучателя ^{209}Pb может быть достигнуто путем внутривенного введения раствора ЭДТА. Существует молекулярная конструкция, которая доставляет атом ^{225}Ac не на поверхность раковой клетки, а в ее ядро. В этом случае оболочка раковой клетки служит неким барьером, который защищает кровоток от попадания в него дочерних продуктов естественного распада ^{225}Ac .

Бета-излучения с относительно большим пробегом электронов (в мягкой биологической ткани от 1 мм до 1 см) таких изотопов, как ^{32}P , ^{67}Cu , ^{90}Y , ^{131}I , ^{153}Sm , ^{166}Ho , ^{177}Lu , ^{186}Re , ^{188}Re и ^{170}Tm с энергиями E_β в диапазоне 0,5–3 МэВ, действуют на скопления клеток, находящиеся на расстоянии 0,5–15 мм от излучателя. Высокоэнергетические β -частицы от ^{90}Y и ^{188}Re — неэффективны для уничтожения отдельных циркулирующих клеток или маленьких метастаз, так как только небольшая доля энергии электронов попадает в такие небольшие по размерам мишени, а остальная энергия выделяется в окружающие здоровые ткани. Высокоэнергетические β -частицы применимы для лечебных целей, если имеет место неоднородное распределение источников излучения в больших опухолях. В этом случае высокие энергии позволяют достигнуть более однородного распределения дозы по облучаемому объекту. Примерами β -излучателей со средними энергиями $E_{\text{макс}} = 0,4\text{--}0,8$ МэВ и средним пробегом электронов ($\geq 0,2$ мм при средней величине ≈ 1 мм) являются ^{47}Se , ^{67}Cu , ^{77}As , ^{106}Rh , ^{109}Pd , ^{111}Ag , ^{131}I , ^{143}Pr , ^{161}Tb , ^{177}Lu и ^{188}Re . β -Излучатели с относительно коротким пробегом частиц (0,52 мм): ^{33}P , ^{121}Sn , ^{177}Lu , ^{191}Os и ^{199}Au применяют для облучения небольших опухолей и метастаз. Типичным примером β -излучателя в радиотерапии является ^{131}I (8,04 дн, $E_{\text{ср}} = 0,606$ МэВ).

Поскольку остаточные после хирургического вмешательства и химиотерапии злокачественные клетки рассматриваются как наиболее подходящая мишень для радиотерапии, то наиболее перспективными считаются нуклиды, испускающие β -частицы низкой энергии. Некоторые радионуклиды помимо β -частиц испускают и γ -излучение, что позволяет проводить сцинтиграфию зон интереса. Примером является ^{177}Lu (6,65 дн), который используется как для диагностики, так и для борьбы с малыми опухолями или раковыми метастазами. К сожалению, при наработке путем облучения природного лютеция тепловыми нейтронами его трудно отделить

от стабильного ^{176}Lu , что приводит к некоторым проблемам при мечении рецепторов биомолекул, особенно при ограниченном числе рецепторов. Хорошей альтернативой ^{177}Lu является ^{47}Sc (2,35 дн, β^- -излучатель, $E_{1\text{макс}} = 0,6 \text{ МэВ}$, $E_{2\text{макс}} = 0,439 \text{ МэВ}$), получаемый по ядерной реакции $^{47}\text{Ti}(n, p)^{47}\text{Sc}$. Скандий легко отделить от титана. Кроме того, ^{47}Sc — мягкий γ -излучатель ($E_\gamma = 0,159 \text{ МэВ}$), что позволяет его использовать для попутного получения изображений.

^{166}Ho ($E_{\beta, \text{макс}} = 1,84 \text{ МэВ}$, $E_{1/2} = 26,8 \text{ ч}$) относится к жестким β -излучателям. Микросферы с этим изотопом широко используются для борьбы со злокачественными опухолями печени, а комплексы ^{166}Ho с цитозаном — с раком простаты и головного мозга. Макроагрегаты с ^{166}Ho применяются для лечения воспалений суставов.

РФП на основе ^{67}Cu (61,8 ч, β -распад, $E_{\beta, \text{макс}} = 0,577 \text{ кэВ}$) используется в мишенной радионуклидной терапии, а благодаря наличию γ -излучения ($E_\gamma = 0,185$ (48,7%), $0,093$ (16,1%) и $0,091$ (7%) МэВ и в ОФЭКТ для получения диагностических изображений как до начала терапии, так и после нее. Перспективным считается получение этого изотопа на циклотроне по реакции $^{70}\text{Zn}(d, \alpha n)^{67}\text{Cu}$.

^{188}Re (17 ч) используется для лечения онкологических заболеваний (например, для борьбы с костными метастазами), так как он имеет оптимальные ядерно-физические характеристики для создания терапевтической дозы в очагах поражения органов. ^{188}Re распадается в стабильный ^{188}Os с образованием β -частиц с максимальной энергией излучения $2,1 \text{ МэВ}$ и небольшой γ -компоненты (15%) с энергией излучения 155 кэВ , что позволяет регистрировать поведение меченого препарата в организме с помощью гамма-камеры с получением скинтиграфических изображений органов и тканей. ^{188}Re доступен и удобен для клинического применения, так как получают его в виде элюата NaReO_4 , используя генератор $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$. Период полураспада материнского радионуклида ^{188}W равен 69 дней, что позволяет использовать генератор до 8 месяцев. Рений легко вступает в реакции с различными комплексонами, белками, пептидами и т.д., образуя соединения со специфическими свойствами, определяющими поведение ^{188}Re в организме человека. РФП на основе ^{188}Re используются для терапии костных поражений скелета у онкологических больных. Методика лечения основана на том, что метастатические клетки подвергаются целенаправленному воздействию высоких доз радиации.

Препарат [^{186}Re]-золендроновая кислота — пример синергизма: золендроновая кислота (класс аминокислот) в виде дву- или тринатриевой соли используется для паллиативной терапии множественной миеломы и костных метастаз солидных опухолей. Использование в РФП *ZoleRen* мощного β -излучателя многократно усиливает терапевтический эффект.

Рений-186 (3,8 дн, β -излучатель) применяется в виде РФП для целей: [^{186}Re]-моноклональные антитела — радиоиммунотерапия клеточной карциномы головы и шеи; [^{186}Re]-сульфид рения — лечение ревматоидного артрита; баллонные катетеры с раствором [^{186}Re]-перрената натрия или [^{186}Re]-этилен дицистеина — эндоваскулярная брахитерапия.

$^{89}\text{SrCl}_2$, ^{32}P -фосфат натрия и ^{153}Sm -этилендиамин (тетраметилен-фосфоновая кислота) — основные РФП, используемые для паллиативной терапии (уменьшение болей) при метастазах рака кости. В этой сфере перспективным считается также ^{170}Tm ($T_{1/2} = 128,4$ дн, $E_{\beta, \text{макс}} = 968$ кэВ, $E_{\gamma} = 84$ кэВ, выход 3,26%), нарабатываемый облучением нейтронами природного туллия.

Некоторые радионуклиды, испускающие оже-электроны, например ^{67}Ga (3,26 дн) и ^{111}In (2,8 дн), используются активнее в диагностике, чем в терапии, так как излучают удобные для сцинтиграфии γ -фотоны.

Радионуклиды, распадающиеся электронным захватом или внутренней конверсией: ^{77}Ge , ^{103}Pd , ^{109}Sb , ^{111}In , $^{117\text{m}}\text{Sn}$, ^{125}I , ^{131}Cs , ^{140}Nd , ^{165}Er , $^{193, 195\text{m}}\text{Pt}$ и ^{197}Hg , с энергией менее 20 кэВ и пробегом в ткани порядка 2 мкм, применяются в молекулярной хирургии.

Наиболее широко используются изотопы иода: ^{123}I (13,22 ч, $E_{\text{ср}} = 7,33$ кэВ, выход 12,6%) и ^{125}I (59,4 дн, ЭЗ, $E_{\text{ср}} = 11,9$ кэВ, $R_{\text{ср}} < 0,5$ мкм, выход 21%).

Соединения, меченные ^{123}I (13,3 ч) применяются обычно *in vivo*, а меченные ^{125}I (59,4 дн) — для радиоиммунохимических исследований *in vitro*.

Особый интерес представляет ^{125}I (59,4 дн, ЭЗ), так как он является излучателем оже-электронов и γ -квантов, при этом легко встраивается в молекулу ДНК. Этот реакторный изотоп нарабатывается из стабильного изотопа ^{124}Xe . Пока препарат натрия о-иодгиппурата, меченного иодом-125 (натрия о-иодгиппурат, ^{125}I , раствор для инъекций), применяется не для терапии, а для оценки функционального состояния почек при различных заболеваниях. Йодированные ^{125}I белки

повышают чувствительность определения иммунных комплексов. Основным РФП, содержащим ^{123}I , является МИБГ (м-йодбензилгуанидин, меченный ^{123}I , торговое название «Йобенгуан»).

Высокий терапевтический эффект при использовании ^{111}In вызван электронами с энергиями порядка 20 кэВ. Если радионуклид расположен в центре молекулы ДНК, то основная радиационная доза будет сосредоточена в центральной области молекулы, на внешней зоне молекулы доза уже в два раза ниже, а на расстоянии 3 нм от центра молекулы доза составляет лишь 10% от максимальной. При облучении молекула ДНК подвергается как прямой атаке высокоэнергетическими электронами, так и радикалами, образованными излучением в объеме клетки. Кроме того, такой излучатель, как ^{125}I , образует в каскаде около 20 электронов, оставляя дочернее ядро сильно положительно заряженным («кулоновский взрыв»). Его нейтрализацию осуществляют электроны, прибывающие из окружающей воды, а также непосредственно от молекулы ДНК, что приводит к дополнительному разрушению ее молекулярной структуры.

Низкоэнергетические оже-электроны, испускаемые при электронном захвате или изомерном переходе, рекомендовано использовать для инактивации отдельных рассеянных злокачественных клеток. Эти электроны из-за их высокого выхода при распаде, в том случае если достигают ДНК, весьма терапевтически эффективны. Для реализации возможностей такого излучателя он должен быть доставлен в злокачественную клетку, внедрен в ее ядро и, в идеале, встроен в ДНК.

Пациент иногда бывает поражен группой опухолей различных размеров, включающей маленькие метастазы, макроскопические метастазы и большие опухоли. Естественно, один радионуклид не способен эффективно уничтожить все виды опухолевых клеток. Идея «радионуклидного коктейля» основана на одновременном использовании нескольких терапевтических радионуклидов. Для двойной метки предлагается использование хелатных соединений, например ДОТА, который одновременно легко захватывает как высокоэнергетический β -излучатель ^{90}Y , так и низкоэнергетический β -излучатель ^{177}Lu . Кроме того, ДОТА обеспечивает хорошую стабильность соединений с разными лантанидами, такими, как ^{166}Ho (26,8 ч), ^{149}Pm (53,1 ч) и ^{153}Sm (46,3 ч). Учитывая, что радионуклиды многочисленны и обладают большим разнообразием схем распада и периодов полураспада, исполь-

зование ДОТА-производных позволяет приготавливать РФП, эффективные в борьбе с опухолями различных размеров, одновременно присутствующих в организме пациента.

Наночастицы размером менее 100 нм используются для создания РФП онкологической направленности. Их преимущества: низкие значения деградации препарата в организме, слабые побочные эффекты и эффективное воздействие на опухоли. Наночастицы довольно легко изготавливаются, они обладают высокой емкостью, способны длительное время пребывать в организме и накапливаться в нужных органах. Наночастицами, используемыми для доставки РФП к облучаемому органу, являются липосомы (капсулированные в воде лекарства), коллоидные мицеллы (для плохорастворимых веществ) и биodeградируемые полимеры. Свойства наночастиц можно изменять, придавая им нужные свойства и функциональные возможности.

Носители радионуклида должны легко передвигаться по кровеносным сосудам. В случае значительных по величине опухолей носителем радионуклида может быть коллоидный раствор на основе ^{213}Bi , диффундирующий внутрь опухоли.

Основное применение РФП на наночастицах — прицельная терапия опухолей печени. В этом случае реализуется основное преимущество таких препаратов — доставка непосредственно в опухоль интенсивного источника излучения. Застрав в маленьких артериях и капиллярах, радиоактивные частицы изнутри облучают ткань опухоли.

Отметим, что сейчас в радиотерапии нашли применение наночастицы, вообще не содержащие биологически активные молекулы, меченные радионуклидами. Такие частицы представляют собой микросферы из полимера или стекла, в которые включен стабильный изотоп подходящего металла. После облучения в реакторе нейтронами стабильный элемент превращается в радиоактивный, который и служит источником излучения. Преимущество такого подхода — отсутствие трудоемкой и опасной стадии синтеза меченых органических соединений и биологическая стойкость РФП.

7.3. Радиоиммунная терапия

Радиотерапия широко использует методы иммунной терапии.

Иммунотерапия — терапия, при которой для лечения рака или уменьшения побочных действий от лечения рака ис-

пользуют защитные механизмы организма с целью укрепления или восстановления естественного иммунитета.

Биологическое лечение — *прицельное лечение, так как антираковое лекарство атакует конкретные мишени в раковой клетке.*

В иммунотерапии используют моноклональные антитела, ингибиторы ангиогенеза (применяются при лечении, препятствующем возникновению сосудов в опухоли), интерфероны и вакцины. Некоторые антитела имеют прямой повреждающий злокачественные клетки эффект воздействия. Цель вакцин — найти в организме раковые клетки и «разбудить» иммунную систему самого человека, которая уничтожит раковую клетку. Мишенями для фармпрепаратов могут быть отдельные молекулы на поверхности клетки — рецепторы различных сигнальных путей, играющие важную роль в патогенезе злокачественного процесса, или структурные компоненты клетки, внутриклеточные белки — посредники в передаче сигнала, отдельные молекулы РНК или структурные элементы генов.

Радиоиммунотерапия используется для лечения ранних стадий практически всех онкологических и некоторых инфекционных заболеваний (например, менингита), т.е. когда мишенями являются клетки или небольшие кластеры.

В радиоиммунной терапии лечение раковых клеток крови проводится антителами, которые предварительно связываются с радиоактивными веществами. Извлеченные из организма антитела метятся радиоактивным изотопом, а затем инъецируются в кровяное русло. Сцепленные с ними радиоактивные вещества разрушают раковые клетки при непосредственном контакте.

Схема доставки РФП на поверхность злокачественной опухоли представлена на рис. 7.22. Рецептор-специфичный РФП включает в себя изотоп — источник ионизирующего излучения; комплексообразующую молекулу (например, хелатор), осуществляющую прочную связь с радионуклидом, но еще способную образовывать связи с другими молекулами, например, линкером; линкер — промежуточную молекулу-транспортер, осуществляющую связь между меченой молекулой и антителом; и молекулы-векторы (белок, пептид или антитело), транспортирующие излучатель к мишени. Достигнув опухоли, РФП прикрепляется к рецепторам, расположенным на поверхности опухоли, после чего начинается ее облучение.

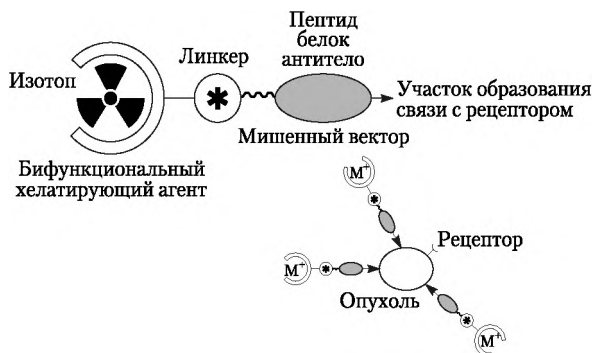


Рис. 7.22. Доставка рецептор-специфичного РФП к опухоли

Помимо борьбы с достаточно крупными опухолями молекулы-векторы используются для поиска и уничтожения отдельных раковых клеток. Такие РФП способны проникать не только в опухоль и в ее клетку, но и внедряться в ядро клетки и даже присоединяться к молекуле ДНК. Воздействуя непосредственно на ДНК, оже-электроны эффективно разрушают двойную спираль, так что восстановление ее становится практически невозможным. Но эффективность борьбы с раком связана не только с радиацией. Молекула-вектор (обычно — моноклональное антитело) заимствована из арсенала химиотерапии; она сама, без всякой радиации, способна разрушить злокачественную клетку. Действуя совместно, химиотерапия и РИТ-терапия эффективно лечат онкологические заболевания.

При создании препаратов для радиоиммунной терапии важен правильный выбор линкера, соединяющего меченую молекулу с вектором. Например, в качестве линкера может выступать двухцепочечная молекула ДНК, содержащая какой-либо сайт рестрикции. Такая молекула используется в генной инженерии для соединения векторной плазмиды и клонируемой последовательности ДНК, к концам которой по методу сшивания тупых концов присоединены линкеры.

Меченая молекула обычно несет ион металла — радионуклида, испускающего оже-электроны или электроны конверсии. Для прочной фиксации металла используют хелатирующие агенты. Например, хелатор ДОТА активно захватывает ион $^{90}\text{Y}^{3+}$ и одновременно легко соединяется с антителами. Подобные препараты имеют названия, заканчивающиеся на

тетраксетан: иттрий-[^{90}Y]-кливатузумабтетраксетан, иттрий-[^{90}Y]-такатузумабтетраксетан и др.

Использование высокомолекулярных биомолекул (например, антител) приводит к большим временам пребывания РФП в крови, что приводит к вредным радиационным воздействиям и к разложению препарата за счет иммунных реакций. К тому же РФП с антителами приготовить достаточно трудно. Поэтому сейчас большее распространение получили линкеры из сравнительно низкомолекулярных соединений, например из синтетических пептидов.

Одно из перспективных направлений РИТ основано на использовании меченых радионуклидами пептидов (или комбинации различных пептидов, меченных одним или разными радионуклидами). Меченные радионуклидами пептиды позволяют бороться с опухолями, которые обладают пептидными рецепторами и устойчивы к препаратам химиотерапии. Недостатком РФП, в больших количествах поглощаемых опухолями, является не только то, что они поступают в печень и почки, но и то, что они накапливаются и удерживаются в нормальных тканях, увеличивая вредную радиационную нагрузку на них. Для устранения этого недостатка используют маленькие фрагменты антител и пептидных лигандов, так как в отличие от моноклональных антител они короткое время пребывают в крови, что уменьшает гематологическую токсичность.

В радиоиммунной терапии используются различные радионуклиды, являющиеся источниками разных видов излучений, которые могут быть присоединены к векторам для доставки в опухоли (табл. 7.5). К ним относятся: β^- -излучатели: ^{131}I , ^{90}Y , ^{166}Ho , ^{177}Lu и ^{186}Re ; излучатели низкоэнергетичных оже-электронов и электронов внутренней конверсии: ^{111}In , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ и ^{67}Ga ; α -излучатели: ^{225}Ac / ^{213}Bi , ^{227}Ac / ^{223}Ra , ^{230}U / ^{226}Th , ^{227}Th , ^{149}Tb , ^{210}Po и ^{211}At .

Изотопы йода (^{131}I и ^{125}I) обладают привлекательными для терапии ядерно-физическими свойствами. Кроме того, йод образует широкий набор химических соединений, и на его основе можно создать большое разнообразие РФП, применимых для решения различных проблем онкологии. Важно, что в препаратах, созданных для йода, йод можно легко заменить на радиоактивный бром или астат, что еще увеличивает диапазон применения препаратов. Современная фармацевтическая промышленность поставляет препараты [^{90}Y]-ибритумабтиуксетан и [^{131}I]-тоситумаб для лечения распространенной неходжкинской лимфомы, рака печени,

Радионуклиды, используемые для лечения моноклональных антител и производства РФП для радиотерапии рака

Изотоп	$T_{1/2}$, ч	Излучение	Максимальная энергия, кэВ	Максимальный пробег, мм
^{131}I	193	β	610	2,0
^{90}Y	64	β	2280	12,0
^{177}Lu	161	β	496	1,5
^{67}Cu	62	β	577	1,8
^{166}Ho	26,8	β	1840	9,7
$^{186}\text{Re}^*$	91	β	1080	5,0
^{188}Re	17	β	2120	11,0
^{212}Bi	1	α	8780	0,09
^{213}Bi	0,77	α	> 6000	< 0,1
^{211}At	7,22	α	7450	0,08

* Имеет место и γ -эмиссия.

легкого, мозга, простаты, щитовидной железы, яичников, поджелудочной железы и лейкемии.

Конъюгаты ^{166}Ho (жесткий β -излучатель) с антителами CD49 используются в иммунотерапии злокачественных опухолей толстого кишечника или прямой кишки, а с антителами CD20 — для изучения метаболизма антител. Катион $^{166}\text{Ho}^+$ проявляет хорошие хелатирующие свойства с полиаминополикарбоксильными кислотами, например с ДТРА, что позволяет создавать широкий набор радиоиммунконъюгатов, предназначенных для борьбы с лимфомами.

α -излучающие радионуклиды считаются перспективными в терапии онкологических заболеваний из-за большой энергии (5–8 МэВ) и короткого пробега (десятки микрон) α -частиц в биологических тканях и, следовательно, высокого уровня энерговыделения в области локализации распадающихся нуклидов. Носители α -излучающих радионуклидов (моноклональные антитела, пептиды) с высокой специфичностью способны доставить их точно в опухолевой узел или метастатический очаг. Благодаря малым пробегам α -частиц возможно селективное воздействие излучения на патологические объекты с минимальной лучевой нагрузкой на окружающие здоровые ткани. Высокая биологическая эффективность α -излучения приводит к двунитиевым разрывам ДНК, после чего раковая клетка погибает.

Для альфа-терапии применяют некоторые короткоживущие или быстро выделяющиеся из организма изотопы (радон, дочерние продукты распада актинона и др.), дающие α -, β - и γ -излучение; однако при проведении α -терапевтических процедур основной вклад в облучение вносят α -частицы. Долгоживущие α -излучающие изотопы для терапии не применяются из-за опасности неконтролируемого длительного воздействия при попадании их внутрь организма пациентов и обслуживающего персонала.

Основной мишенью для РФП с α -излучающими радионуклидами являются рассеянные раковые клетки, циркулирующие по организму, и небольшие метастазы. При использовании для таких целей α -излучателей активность РФП может быть в сотни раз меньше, чем при использовании β -излучателей. В целом токсичность α -излучающих РФП существенно меньше токсичности β -излучающих препаратов.

В настоящее время проходят клинические испытания РФП для радионуклидной терапии с использованием α -излучателей. В опытах на животных показано, что такие препараты перспективны для лечения лейкемии.

Использование ^{223}Ra (11,4 дн) в радиоиммунной терапии сдерживается отсутствием подходящих комплексообразующих соединений для радия, однако теперь РФП изготавливают капсулированием ^{223}Ra в липосомы. Коммерческий продукт под названием *Alpharadin* представляет собой водный раствор $^{223}\text{RaCl}_2$, NaCl и цитрата натрия. В настоящее время он нашел применение в таргетной терапии злокачественных опухолей, для снятия болевого симптома при метастазах в костях, для терапии пациентов с метастазами в кости, при раке предстательной железы.

^{224}Ra (3,63 дн) перспективен для борьбы с метастазами в костях, его так же применяют для синтеза терапевтических препаратов на основе радионуклида ^{212}Bi .

Торий-227 обладает свойствами, ценными для радиоиммунотерапии: его можно прочно прикрепить к антителам с помощью бифункциональной ДОТА; он нарабатывается в любых количествах по простой технологии; его можно перемещать на довольно большие расстояния; средняя энергия α -частиц (5,9 МэВ) хорошо подходит для инактивации опухолевых клеток; хорошо известны механизмы миграции его самого и продуктов его распада по организму и токсические свойства (рис. 7.23). Обычно ^{227}Th соединяют с моноклональными антителами. При введении в организм РФП с ^{227}Th

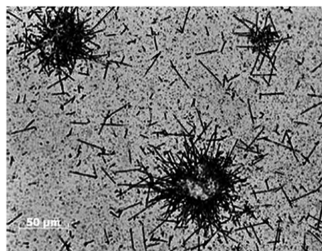


Рис. 7.23. Закрепление ^{227}Th -герцептина на клетках BT-474

Треки образованы отдельными α -частицами, испускаемыми ^{223}Ra и продуктами его распада, накопившимися на поверхности клеток

в теле пациента начинает действовать *in vivo* генератор α -излучающего изотопа ^{223}Ra .

В настоящее время по совокупности ядерно-физических, химических и медико-биологических параметров наиболее перспективным в лечении онкологических заболеваний считается ^{213}Bi (45,6 мин). Этот радионуклид может быть использован на ранней стадии лечения практически всех видов рака, а также в качестве дополнения к другим формам терапии (например, химиотерапии). РФП на основе ^{213}Bi и антител, например [^{213}Bi]-M195, можно применять для лечения лейкемии, в том числе форм, невосприимчивых к химиотерапии. Высоко эффективной считается комбинированная стратегия с использованием цепочки $^{227}\text{Ac} \rightarrow ^{227}\text{Th} \rightarrow ^{223}\text{Ra} \rightarrow$ (рис. 7.24).

РФП на основе ^{211}At возможно найдут применение для лечения глаукомы.

^{225}Ac (10 дн) — α -излучатель, сочетающий локальность действия с кратким сроком существования в организме. Для него подобраны молекулярные транспортеры, доставляющие препарат через мембрану в клетки-мишени. Не только ^{225}Ac , но и его продукты распада испускают α -частицы. РФП с ^{225}Ac синтезируют на базе таких хелатирующих агентов как ДОТА, соединенных с трастузумабом, моноклональным антителом, взаимодействующим с *HER2/neu*-рецептором. Подобные РФП эффективны в борьбе с лейкемией, лимфомой, нейроblastомой, раками молочной железы и простаты. ^{225}Ac применяют для лечения рака простаты, молочной железы, мозга, костей, желудка, поджелудочной железы, яичников и таких онкологических заболеваний, как меланوما и мезотелиома. Для этого радионуклиды встраивают в нанотранспортеры полипептидной структуры, обеспечивающие адресную транспортировку радионуклида к клетке или клеточному компоненту,

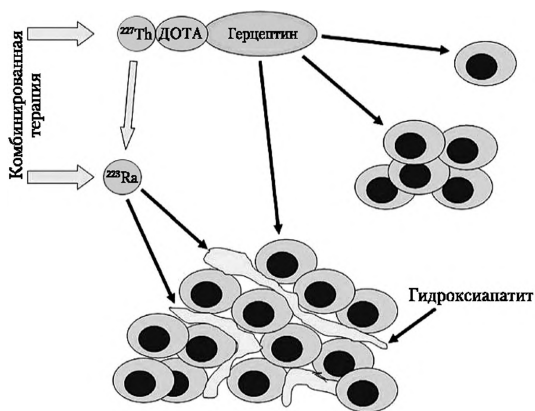


Рис. 7.24. Схема комбинированной стратегии с использованием цепочки $^{227}\text{Ac} \rightarrow ^{227}\text{Th} \rightarrow ^{223}\text{Ra}$

$[^{227}\text{Th}]$ -герцептин доставляет излучатель к метастазам опухолей скелета. На отдельные злокачественные клетки он действует непосредственно, но в крупные солидные опухоли препарат проникнуть не может. Однако он генерирует ^{223}Ra , который легко диффундирует в опухоль и своим излучением разрушает ее

например к ядру. В этом случае ^{225}Ac присоединяют к хелатору 1,4,7,10-тетраазоциклододекан N,N',N'',N'''-тетрауксусной кислоты (ДОТА).

Короткие периоды полураспада многих α -излучателей, (например, ^{211}At (7,2 ч), ^{212}Bi (60,6 м) и ^{213}Bi (45,6 м)) затрудняют их использование для меченя антител (иммуноглобулинов) — молекул большого размера. Проблемы возникают даже при использовании меченых низкомолекулярных пептидов. Для их устранения предложена концепция *in vivo*-генераторов. В этом случае используется долгоживущий α -излучатель, например ^{225}Ac (10 дн) или ^{227}Th (18,72 дн), распадающийся на цепочку короткоживущих α -излучающих дочерних нуклидов, которые уже самим организмом направляются в больной орган. Например, ^{223}Ra — дочерний продукт распада ^{227}Th — накапливается в костях и облучает находящиеся там метастазы. Комбинированная стратегия, основанная на использовании некоторой цепочки генетически связанных радионуклидов (например, $^{227}\text{Ac} \rightarrow ^{227}\text{Th} \rightarrow ^{223}\text{Ra} \rightarrow$), применяется для борьбы с солидными опухолями. Дело в том, что солидные опухоли имеют плохопроницаемые для моноклональных антител барьеры, тогда как маленькие катионы радия такой барьер

ер легко преодолевают и проникают в метастазы. В стратегии *in vivo*-генератора иммуноконъюгаты доставляют ^{227}Th на поверхность скелетных метастаз; образовавшийся ^{223}Ra локализуется в гидроксипатите и своим α -излучением уничтожает находящиеся поблизости злокачественные клетки. Еще одним *in vivo*-генератором является пара ^{212}Pb (10,64 ч)/ ^{212}Bi (60,55 мин), для доставки которой к раковой клетке использовали пептид, способный связываться с рецепторами клеток меланоцитов.

Некоторые α -излучатели одновременно испускают как γ -излучение, что обеспечивает возможность снятия сцинтиграммы, так и α -частицы, обеспечивающие терапевтический эффект. Примером может служить использование [^{213}Bi]-НиМ195 ([^{213}Bi]-СНХ-А-диэтилентриаминпента-уксусная кислота, (ДТПА)-НиМ195-анти-CD33) для диагностики (фармакокинетика и дозиметрия) и лечения больных лейкемией.

Сейчас надежды возлагают на использование в таргетной терапии РФП, меченных изотопами — излучателями оже-электронов и электронов конверсии. При использовании таких излучателей радионуклид должен быть доставлен в ядро злокачественной клетки, причем как можно ближе к молекуле ДНК (желательно, чтобы он оказался вблизи центральной оси двойной спирали ДНК). Наиболее перспективными лигандами для целенаправленной доставки оже-электронных излучателей к ДНК считаются аналоги нуклеозидов.

Были проведены оценки необходимых активностей и радиационных доз при прицельной терапии с излучателями оже-электронов. Напомним, что низкоэнергетические оже-электроны (35—550 эВ) имеют пробег в единицы нм, причем для электронов с энергией 140 эВ их линейная передача энергии (ЛПЭ) достигает 25 кэВ/мкм, что сопоставимо с ЛПЭ для α -частиц. Поэтому оже-эмитторы могут оказаться альтернативой α -излучателям в таргетной терапии. При этом важно, чтобы молекула-вектор обеспечила доставку РФП точно в ядро клетки.

Оказалось, что в случае циркулирования по телу больного 1 г рассеянных клеток и малых метастазов, 60 распадов ^{125}I в пределах молекулы ДНК уменьшает выживание таких клеток на 50%, а 1000 распадов полностью их разрушает. Для такого эффекта требуется 0,1 МБк радионуклида, что приведет к поглощенной дозе в 5 мЗв, т.е. соответствует ежегодной дозе, получаемой человеком от естественных источников излучения.

7.4. Производство радионуклидов для ядерной медицины

Производство радионуклидов медицинского назначения — активно развивающийся раздел современной ядерной медицины. Оно включает выпуск изотопов — γ - и β -излучателей, применяемых для лучевой терапии, в брахитерапии и внутритростной терапии. Это — долгоживущие изотопы, используемые в качестве закрытых источников, предназначенных для внешнего облучения пациента. Их получают на промышленных атомных реакторах и мощных ускорителях.

Современные производства на базе мощных атомных реакторов выпускают:

- медицинские генераторы радионуклидов $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$, $^{113}\text{Sn}/^{113\text{m}}\text{In}$, $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$, $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$;
- микроисточники для брахитерапии с ^{125}I , ^{131}I , ^{90}Sr ;
- радиоизотопы медицинского и технического назначения ^{22}Na , ^{82}Sr , ^{85}Sr , ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{95}Zr , ^{106}Ru , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{114}In , ^{125}I , ^{127}Xe , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{198}Au , ^{224}Ra , ^{225}Ra , ^{225}Ac , ^{232}Th , ^{232}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{237}Np , ^{241}Am ;
- источники ионизирующего излучения $^{238}\text{Pu}/^{238}\text{Pu}$, $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Am}$, ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{103}Pd , ^{125}I , ^{106}Ru , ^{137}Cs .

Коротко- и ультракороткоживущие радионуклиды нарабатываются на ускорителях (в основном на циклотронах). На циклотроне осуществляют ядерные реакции типа: (p, n) (например, $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$, $^{127}\text{I}(p, n)^{127}\text{Xe}$, $^{127}\text{I}(p, 6n)$); (d, n) (например, $^{14}\text{N}(d, n)^{15}\text{O}$) и (p, α) (например, $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$). Важно учитывать, что сечения таких реакций экстремально зависят от энергии бомбардирующей частицы. Поэтому для достижения максимального выхода целевого продукта, нужно подбирать оптимальную энергию H^+ или D^+ . При наработке ультракороткоживущих радионуклидов для ПЭТ используют протоны с энергиями 9–19 МэВ, а для наработки короткоживущих радионуклидов для ПЭТ — с энергиями порядка 30 МэВ.

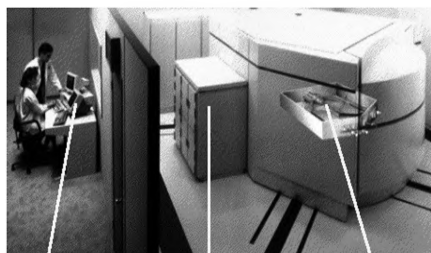
Циклотроны, выдающие пучки протонов с энергиями 0–10 МэВ, позволяют нарабатывать изотопы ^{18}F и ^{15}O . Циклотроны с энергиями протонов 11–16 МэВ — изотопы ^{11}C , ^{18}F , ^{13}N , ^{15}O , ^{22}Na и ^{48}V , с энергиями 17–30 — изотопы ^{124}I , ^{123}I , ^{67}Ga , ^{111}In , ^{11}C , ^{18}F , ^{13}N , ^{15}O , ^{22}Na , ^{48}V и ^{201}Tl , а с энергиями выше 30 МэВ — изотопы ^{124}I , ^{123}I , ^{67}Ga , ^{111}In , ^{11}C , ^{18}F , ^{13}N , ^{15}O , ^{82}Sr , ^{68}Ge , ^{22}Na и ^{48}V .

Большинство получаемых на циклотронах радионуклидов являются нейтронообедненными и поэтому претерпевают либо позитронный распад, либо электронный захват.

Однако далеко не все радионуклиды медицинского назначения выпускаются на мощных циклотронах, а РФП на их основе — в хорошо оборудованных радиохимических лабораториях. Связано это с тем, что для снижения токсичности и дозовой нагрузки на пациента, радионуклид должен обладать небольшим периодом полураспада, сравнимым с длительностью диагностики или терапии. Препараты, меченные изотопами с периодами полураспада менее суток, не имеет смысла производить в ядерных центрах, так как за время доставки в госпиталь, они почти полностью распадутся. Поэтому изотопы с $T_{1/2} < 7$ дн производят на компактных «медицинских» ускорителях, расположенных непосредственно на территории госпиталя.

Компактный циклотрон (рис. 7.25) медицинского назначения обычно составляет единый комплекс с полностью автоматизированной лабораторией синтеза РФП химическими или биохимическими методами. Вся работа системы производства радиоизотопов, включая ускоритель и биосинтезатор, управляется компьютером. Производство изотопа реализуется путем прохождения через серии меню на консоли управления. Оператор выбирает из меню требуемый картридж для производства изотопа. Все остальные процессы проводятся автоматически.

Если медицинское учреждение находится вдали от промышленных ядерных реакторов и ускорителей заряженных частиц или в местах, куда затруднена регулярная доставка РФП, тогда прибегают к использованию изотопных генераторов, на которых производство РФП ведется сочетанием радионуклидов с набором реагентов. На генераторах получение короткоживущих радионуклидов является задачей не-



Компьютер

Биосинтезатор

Циклотрон

Рис. 7.25. Медицинский циклотрон для наработки ультракороткоживущих радионуклидов и автоматизированная система синтеза РФП

сложной и безопасной для персонала, генераторы транспортабельны, что дает возможность наработки изотопа непосредственно в медицинских клиниках. При этом получение РФП стремятся вести на полностью автоматизированных установках с минимальным участием (или без всякого участия) радиохимика-фармацевта.

Изотопный генератор использует систему двух генетически связанных между собой радионуклидов, причем один из них — более короткоживущий (дочерний) постоянно образуется в результате распада другого (материнского), имеющего больший период полураспада. Daughter нуклид при распаде превращается в стабильный или весьма долгоживущий изотоп. При этом целевой нуклид, являющийся изотопом другого (по сравнению с материнским) элемента, может быть быстро и многократно извлечен из лабораторного генератора, например посредством пропускания жидкости определенного состава через генератор.

Генератор представляет собой колонку, заполненную сорбентом и оборудованную фильтром, предотвращающим вымывание исходного нуклида. Элюат стерилен, не содержит материнского нуклида и имеет химическую форму, пригодную для непосредственного применения в клинике. Генератор прост и безопасен в эксплуатации. Активность дочернего нуклида при элюировании из генератора определяется общими закономерностями, обусловленными кинетикой накопления и распада нуклидов.

В ионно-обменных изотопных генераторах часто используются органические сорбенты, однако по ряду свойств неорганические ионообменники более предпочтительны по сравнению с органическими. Они характеризуются высокой химической устойчивостью, высокой скоростью поглощения. Их селективность по отношению к некоторым ионам металлов делает их привлекательными для разделения методом колоночной хроматографии.

В изотопных генераторах диагностического назначения используют следующие пары генетически связанных радионуклидов: $^{28}\text{Mg}/^{28}\text{Al}$, $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$, $^{87}\text{Y}/^{87\text{m}}\text{Sr}$, $^{81}\text{Rb}/^{81\text{m}}\text{Kr}$, $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$, $^{113}\text{Sn}/^{113\text{m}}\text{In}$, $^{128}\text{Ba}/^{132}\text{I}$, $^{132}\text{Te}/^{132}\text{I}$, $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$, $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ и др.

Несколько факторов предопределяют выбор идеальной пары для использования в качестве генератора короткоживущих радионуклидов для РФП. Они связаны с получением материнского радионуклида необходимого качества и коли-

чества, с приемлемыми себестоимостью, периодом полураспада, а также с заданными характеристиками генератора, а именно: воспроизводимостью высокого выхода дочернего радионуклида в течение периода эксплуатации, радиационной стойкостью функциональных материалов и жизнеспособностью самого генератора.

В медицине α -излучающие радионуклиды применяются исключительно для целей радиотерапии, поскольку способны создать высокую дозовую нагрузку на злокачественную опухоль при сравнительно низком облучении смежных органов.

Выбор α -излучателей, пригодных для радионуклидной терапии, сравнительно невелик: ^{149}Tb (4,1 ч), ^{210}Po (138,4 дн), ^{211}At (7,214 ч), ^{225}Ac (10,0 дн), ^{212}Bi (60,1 мин), ^{213}Bi (45,6 мин), ^{223}Ra (11,4 дн), ^{224}Ra (3,7 дн), ^{253}Es (20,4 дн), ^{255}Fm (20,1 ч), ^{230}U (20,8 дн)/ ^{226}Th (31 мин), ^{211}At (7,2 ч) и др. (табл. 7.6).

Изотоп ^{149m}Tb при распаде испускает как α -частицы, так и позитроны (4,118 ч; ЭЗ 76,2%; β^+ 7,1%; α 16,7%; основные γ -кванты с E_γ : 165 (26,6%), 352 (29,7%), 388 (18,6%), 670 (16,4%), 817 (11,8%), 853 (15,6%) кэВ; α -лучи с E_α 3,970 МэВ), что позволяет использовать его одновременно и для терапии, и для ПЭТ.

Альфа-излучатели являются продуктами распада рядов генетически связанных природных радионуклидов (ряды ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th), но для медицинских целей их добывают не из урановых или ториевых руд, а путем облучения металлических мишеней протонами, дейтронами или ионами гелия, ускоренными до высоких энергий.

Некоторые радиотерапевтические изотопы получают на ядерном реакторе путем облучения ^{226}Ra тепловыми нейтро-

Таблица 7.6

**Альфа-излучающие радионуклиды,
применяемые в радиотерапии**

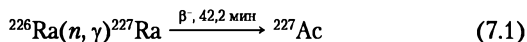
Изотоп	$T_{1/2}$	E , МэВ	Получение
^{225}Ac	10 дн	5,75	^{233}U ряд; $^{229}\text{Th}(\alpha\text{-распад})^{225}\text{Ra}$
^{211}At	7,21 ч	5,87	$^{226}\text{Ra}(p, 2n)^{211}\text{At}$
^{212}Bi	60,1 мин	7,8	$^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$
^{213}Bi	45,6 мин	5,84	^{224}Ra ряд; Ra-Bi/Pb генератор
^{255}Fm	20,1 ч	7,0	^{224}Ac ряд; Ac-Bi генератор
^{223}Ra	11,4 дн	5,97	^{255}Es (39,7 дн)-распад; ^{255}Es - ^{255}Fm генератор
^{224}Ra	3,66 дн	4,87	^{227}Ac цепочка; $^{226}\text{Ra}(n, \gamma)^{227}\text{Ac}$
^{149}Tb	4,15 ч	3,97	$^{228}\text{Th}(\alpha\text{-распад})^{224}\text{Ra}$; $^{152}\text{Gd}(p, 4n)^{149}\text{Tb}$

нами. Таким способом синтезируют ^{223}Ra (через ^{227}Ac) и ^{225}Ac (непосредственно или через ^{229}Th). Изотопы ^{212}Bi (61 мин) и ^{213}Bi (46 мин) можно нарабатывать на жидкосолевом реакторе, но только если он расположен на территории госпиталя. Существует опытное производство ^{244}Cm на исследовательском реакторе.

Успехи в области клинических испытаний РФП на основе α -излучающих радионуклидов ^{213}Bi , ^{225}Ac и ^{223}Ra потребовали облучения ^{226}Ra в реакторах и на ускорителях заряженных частиц. Радий для этого извлекают из источников ионизирующих излучений, срок эксплуатации которых истек. Проблема в том, что радий в источниках находится в виде соли RaSO_4 , которая практически нерастворима в воде, в водных растворах минеральных кислот, щелочей и в органических растворителях. Перспективной считается методика, состоящая из растворения RaSO_4 в щелочном растворе двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, добавления избытка Na_2CO_3 и вытеснения радия из комплексами растворами солей Pb(II) . Все операции проводятся без нагревания, скорость выделения радона при этом невысока и делает работу с радием более безопасной.

Предложены такие изотопные генераторы α -излучающих радионуклидов для радиотерапии, как ^{224}Ra (3,63 дн)/ ^{212}Pb (10,64 ч), ^{225}Ra (15 дн)/ ^{225}Ac (10 дн), ^{226}Ra (1600 лет)/ ^{222}Rn (3,8 дн), ^{225}Ac (10 дн)/ ^{213}Bi (45,6 мин), ^{227}Ac (21,773 лет)/ ^{223}Ra (11,4 дн), ^{211}Pb (10,6 ч)/ ^{212}Bi (61 мин), ^{212}Pb (10,64 ч)/ ^{212}Bi (61 мин), ^{243}Am (7380 лет)/ ^{239}Np (2,355 дн), ^{237}Np (1,14 · 10⁶ лет)/ ^{233}Pa (26,98 дн), ^{231}Pa (3,28 · 10⁴ лет)/ ^{227}Ac (21,77 лет), ^{241}Pu (14,29 лет)/ ^{241}Am (432,2 лет), ^{247}Cm (1,56 · 10⁷ лет)/ ^{243}Pu (4,96), ^{245}Cm (8,5 · 10⁴ лет)/ ^{241}Pu (14,29 лет), ^{244}Pu (8 · 10⁸ лет)/ ^{240}U (14,1 ч).

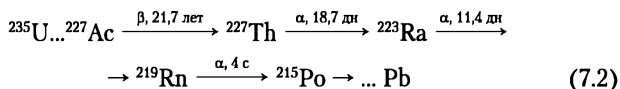
В лабораторных условиях ^{223}Ra производится на изотопным генераторе, в котором материнским изотопом является ^{227}Ac (21,77 лет). Данный генератор способен функционировать десятки лет без перезарядки. ^{227}Ac добывают не из природного ряда ^{235}U , а получают облучением нейтронами ^{226}Ra по реакции:



При облучении ^{226}Ra нейтронами в высокопоточном ядерном реакторе образуются изотопы ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th , используемые в качестве материнских нуклидов для наработки дочерних изотопов ^{225}Ac , ^{213}Bi , ^{223}Ra , ^{212}Pb и ^{212}Bi . Радий облучают

в виде Ra — Pb композиций, что позволяет организовать циклический процесс, замкнутый как по радию, так и по свинцу, и тем самым увеличить эффективность использования радия.

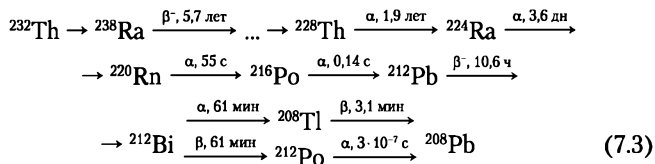
Напомним, что ^{223}Ra — один из продуктов распада в ряду ^{235}U , упрощенный участок цепочки распадов которого имеет вид:



^{227}Ac с вероятностью 98,62% претерпевает β^- -распад, в результате которого образуется ^{227}Th , а с вероятностью 1,38% он распадается с испусканием α -частицы и образованием ^{223}Fr .

Принцип работы генератора основан на адсорбции ^{227}Ac (21,77 лет)/ ^{227}Th (18,72 дн) на ионнообменной смоле с последующим вымыванием ^{223}Ra раствором соляной кислоты. Некоторые генераторы на базе ^{227}Ac способны выдавать как ^{227}Th , так и ^{223}Ra . Иногда удобной оказывается более короткая цепочка и используется либо генератор $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}$, либо генератор $^{227}\text{Th}/^{223}\text{Ra}$. ^{227}Th испускает α -частицы с энергией $E = 6,15$ МэВ и слабое рентгеновское излучение с энергией 12 кэВ. Как ^{223}Ra , так и ^{227}Th можно использовать для радиотерапии, но с разными целями.

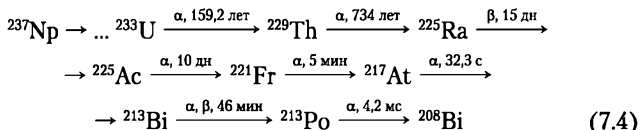
Другой α -излучатель ^{224}Ra образуется в природном ряду тория:



Радий-224 выделяют из изотопного генератора ^{228}Th (1,9 лет)/ ^{224}Ra (3,6 дн) экстракцией или сорбционным методом. Получение материнского ^{228}Th ведут не из природного ^{232}Th , а по методике, включающей выделение ^{228}Th и ^{224}Ra из сырья, содержащего ^{232}U , в качестве которого используют уран, выделенный из ОЯТ энергетических реакторов. Уран переводят в UF_6 , который направляют на изотопное разделение методом газового центрифугирования с получением UF_6 , обогащенного по изотопу ^{232}U , из которого радиохимическим переделом выделяют продукты его распада: ^{228}Th и ^{224}Ra . В тандемном генераторе (катионообменная колонка генератора соединена с анионообменником) на основе ^{224}Ra получа-

ют $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$ в растворах, удобных для синтеза РФП. Pb/Bi элюируют с анионообменника небольшими объемами растворов ЭДТА, NaCl или горячей воды. Для генератора ^{212}Pb (10,64 ч)/ ^{212}Bi (61 м) материнским изотопом также может служить ^{228}Ra (5,7 лет) из ряда ^{232}Th .

Актиний-225 образуется в ряду нептуния:



К сожалению, ряд ^{237}Np практически отсутствует в природе, и выделить из него ^{225}Ac и ^{213}Bi невозможно. Казалось бы, можно воспользоваться тем обстоятельством, что в ядерных странах одно время для военных целей активно нарабатывался (путем облучения природного ^{232}Th нейтронами в атомном реакторе) делящийся нуклид ^{233}U — перспективный компонент для атомного оружия. Благодаря таким усилиям в мире накопились большие запасы ^{233}U и, следовательно, продуктов его распада ^{225}Ac и ^{213}Bi . К сожалению, ^{233}U — стратегический материал, работы с ним крайне ограничены, и в настоящее время его готовят к захоронению.

После выдержки в течение 1 года 1 г ^{233}U содержит 33 кБк ^{225}Ac . При распаде этого нуклида последовательно образуются два α -излучателя ^{221}Fr (4,8 мин) и ^{217}At (30 мс), а затем ^{213}Bi (46 мин), 98%-ный β -излучатель с $E_{\text{макс}} = 1400$ кэВ. При β -распаде ^{213}Bi образуется УКЖ α -активный нуклид ^{213}Po (4,2 мкс). Средняя энергия от всех α -частиц ^{225}Ac , ^{221}Fr , ^{217}At , ^{213}Bi и ^{213}Po составляет $E_{\alpha} = 6,9$ МэВ. Важно, что у членов этой цепочки отсутствует интенсивное жесткое γ -излучение.

Поэтому для удовлетворения потребности медицины в ^{225}Ac (и в его продукте распада ^{213}Bi) его придется получать из ^{239}Th , который существует в природе, но который проще (хотя и дороже) наработать искусственно.

Известно несколько способов получения ^{229}Th : из старых запасов ^{233}U (возможность реализации способа ограничена по стратегическим соображениям), в ядерном реакторе по реакции $^{226}\text{Ra}(3n, 2\beta)^{229}\text{Th}$, в быстром реакторе по реакции $^{230}\text{Th}(n, 2n)^{229}\text{Th}$, на циклотроне по реакциям: $^{230}\text{Th}(p, pn)^{229}\text{Th}$ или $^{230}\text{Th}(p, 2n)^{229}\text{Pa}$ (1,4 дн, β^-) ^{229}Th . Эти способы обладают тем недостатком, что при облучении природного тория одновременно с ^{229}Th накапливается ^{228}Th . При его распаде образуется ^{212}Bi (60,6 мин), который сильно загрязняет целевой про-

дукт ^{213}Bi (46 мин). Поскольку в цепочке распада ^{228}Th промежуточным членом ряда является газообразный ^{220}Rn , то от ^{212}Bi избавляются, удаляя торон из смеси изотопов ^{238}Th и ^{229}Th и продуктов их распада барботированием раствора. Газ направляют через аэрозольный фильтр на сорбционное устройство, а очищенный раствор — на радиохимический передел с помощью ионообменных смол для получения ^{213}Bi , а при необходимости — ^{225}Ac .

Как следует из цепочки (7.4), можно организовать долгоживущий генератор $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ac}$, а образующийся на нем ^{225}Ac направить на создание генератора ^{225}Ac (10 дн)/ ^{213}Bi (45,6 мин), который позволяет получать в лабораторных условиях ^{213}Bi . Он представляет собой азотнокислый раствор, из которого сорбционными методами извлекаются ^{225}Ra и ^{225}Ac .

Помимо генераторного способа ^{225}Ac может быть получен одним из следующих методов: по фотоядерной реакции на линейных ускорителях электронов $^{226}\text{Ra}(\gamma, n)^{225}\text{Ra} \rightarrow ^{225}\text{Ac}$; на циклотроне $^{226}\text{Ra}(p, 2n)^{225}\text{Ac}$, или по реакции $^{230}\text{Th}(p, 2n)^{229}\text{Pa} \xrightarrow{\beta^-} ^{229}\text{Th}$; в пучке быстрых нейтронов $^{226}\text{Ra}(n, 2n) \rightarrow ^{225}\text{Ra} \rightarrow ^{225}\text{Ac}$; по реакциям скалывания при облучении тория или урана $^{232}\text{Th}(p, \text{spall}) \rightarrow ^{225}\text{Ac}$, $^{238}\text{U}(p, \text{spall}) \rightarrow ^{225}\text{Ac}$.

В мишенной альфа-терапии применяется генератор ^{230}U (20,8 дн)/ ^{226}Th (30,57 мин, α -излучатель), позволяющий нарабатывать радионуклид ^{226}Th . ^{230}U синтезируют на циклотронах облучением протонами с энергией 24 МэВ природного ^{232}Th в реакции $^{232}\text{Th}(p, 3n)^{230}\text{Pa}$. После бета-распада ^{230}Pa (8,4%, β^-) свободный от носителя ^{230}U выделяют из облученной мишени. Изготовление и переработку мишеней из природного ^{232}Th осуществить проще, чем с радиевыми мишенями. ^{230}U можно также получить посредством облучения ^{231}Pa протонами, используя реакцию $^{231}\text{Pa}(p, 2n)^{230}\text{U}$.

В радиотерапии нашли применение и β -излучающие радионуклиды (табл. 7.7 и 7.8).

Из числа немногих нейтронодефицитных изотопов, применяемых в радиотерапии, следует упомянуть ^{211}At (7,2 ч); ЭЗ 58,3% (при электронном захвате продуктом является ^{211}Po , α -распад), основные γ -кванты с E_γ 92,4 кэВ (2,3%) и 687,0 кэВ (0,25%); $E_\alpha = 5,866$ МэВ. ^{211}At нарабатывается на циклотронах при облучении α -частицами с энергией 28 МэВ мишеней из природного ^{209}Bi по реакции $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$.

В радионуклидной терапии весьма перспективными считаются изотопы, способные при своем распаде испускать оже-

Таблица 7.7

Бета-излучающие радионуклиды для радионуклидной терапии

Изотоп	$T_{1/2}$	$E_{\text{макс}}, \text{кэВ}$	Изотоп	$T_{1/2}$	$E_{\text{макс}}, \text{кэВ}$
^{177}Lu	6,7 дн	497	^{165}Dy	2,3 ч	1285
^{67}Cu	61,9 ч	575	^{89}Sr	50,5 дн	1491
^{131}I	8 дн	606	^{166}Ho	26,8 ч	1854
^{153}Sm	48,28 ч	810	^{188}Re	17,0 ч	2120
^{186}Re	3,8 дн	1077	^{90}Y	64,1 ч	2284

Таблица 7.8

**Ядерные свойства некоторых β -излучающих радионуклидов, перспективных для радионуклидной терапии.
Представлены фотоны с выходом более 5%**

Нуклид	T , дн	Средняя энергия β -частиц, МэВ	Средний пробег, мм	Фотонная радиация, кэВ
Излучатели β-частиц высоких энергий				
^{188}Re	0,71	0,744	3,5	155 (15%)
^{166}Ho	1,1	0,666	3,2	80,5 (67%)
^{90}Y	2,7	0,935	3,9	—
^{76}As	1,1	1,0	5,0	559 (45%) 657 (6,2%)
Излучатели β-частиц средних энергий				
^{77}As	1,6	0,228	1,2	-
^{153}Sm	1,9	0,229	1,2	103 (30%)
^{186}Re	3,7	0,362	1,8	137 (9,4%)
Излучатели β-частиц средних энергий				
^{67}Cu	2,6	0,141	0,71	91 (7%) 93 (16%) 185 (49%)
^{131}I	8,0	0,181	0,91	364 (82%)
^{161}Tb	6,9	0,154	0,77	75 (10%)
^{177}Lu	6,7	0,133	0,67	113 (6%) 208 (11%)

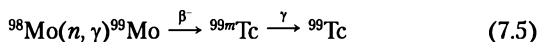
электроны. Некоторые излучатели оже-электронов и рентгеновского излучения представлены в табл. 7.9. Их получают как в реакторе, так и на ускорителе, причем синтез на циклотроне предпочтителен. На циклотроне нарабатываются изотопы ^{165}Er (10,3 ч) и ^{119}Sb (38 ч), которые могут применяться

**Радионуклиды, испускающие оже-электроны
и рентгеновское излучение**

Нуклид	$T_{1/2}$	Нуклид	$T_{1/2}$
^{51}Cr	27,70 дн	^{123}I	13,22 ч
^{64}Cu	12,70 ч	^{124}I	4,18 дн
^{67}Ga	3,26 дн	^{125}I	59,4 дн
^{77}Br	57,03 ч	^{140}Nb	3,37 дн
$^{80\text{m}}\text{Br}$	4,42 ч	$^{144\text{m}}\text{In}$	49,5 дн
^{94}Tc	4,88 ч	^{161}Ho	2,48 ч
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6,01 ч	^{165}Er	10, 3 ч
^{111}In	2,80 дн	^{167}Tm	9,25 дн
^{119}Sb	38,19 ч	$^{193\text{m}}\text{Pt}$	4,33 дн
$^{115\text{m}}\text{In}$	4,49 ч	$^{195\text{m}}\text{Pt}$	4,02 дн
		^{197}Hg	3,37 дн

в оже-терапии. Используются ядерные реакции: $^{165}\text{Ho}(p, n)^{165}\text{Er}$ и $^{119}\text{Sn}(p, n)^{119}\text{Sb}$.

Наиболее известным медицинским изотопом, используемым для диагностики, является ядерный изомер технеция $^{99\text{m}}\text{Tc}$, который нарабатывают на лабораторном генераторе из ^{98}Mo . ^{98}Mo получают путем облучения природного молибдена тепловыми нейтронами:



Генераторы медицинского технеция бывают экстракционными и хроматографическими. В хроматографических генераторах в качестве катионноомеников применяются гели на основе кислых солей многовалентных металлов. Гелевое вещество может быть приготовлено с использованием как уже облученного Мо (обычный метод), так и неактивного Мо с последующим облучением. Кроме того, ^{99}Mo может быть загружен на заранее приготовленную гелевую матрицу путем изотопного обмена, например путем взаимодействия ^{99}Mo с 12-молибдоцератом(IV). Генератор $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ в виде хроматографической колонки, заполненной молибдатом циркония(IV) при элюировании 0,9%-ным раствором NaCl дает на выходе 75,4% выход $^{99\text{m}}\text{Tc}$ при радиохимической чистоте 97,3% и вкладе активности ^{99}Mo в элюат $^{99\text{m}}\text{Tc}$ менее $2 \cdot 10^{-3}\%$. Радиохимическую чистоту $^{99\text{m}}\text{Tc}$ определяют методом тонкослойной хроматографии на силикагеле.

На изотопном генераторе ^{99}Mo (66 ч)/ $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (6,01 ч) производится $^{99\text{m}}\text{Tc}$, имеющий идеальный для сцинтиграфии моноэнергетический спектр γ -излучения 140 кэВ (89%). В диагностике применяют комплексы $^{99\text{m}}\text{Tc}$, обладающие той или иной органотропностью. Их готовят с помощью специальных реагентов, которые расфасованы во флаконы. Приготовление РФП сводится к простому смешиванию реагента и элюата, однако в ряде случаев требует специальных манипуляций или является многостадийным.

Изотоп $^{137\text{m}}\text{Ba}$ используется в ядерной медицине для визуализации кровотока через сердце, церебральной ангиографии, изучения гемодинамики сердца, сцинтиграфии легких. Свободный от носителя $^{137\text{m}}\text{Ba}$ нарабатывают на генераторе ^{137}Cs (β^- -распад, 94,4%, $T_{1/2} = 30,07$ лет)/ $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ($T_{1/2} = 2,55$ мин, γ -излучатель, $E_\gamma = 0,662$ МэВ). Цезий адсорбирован на хроматографической колонке, рабочим веществом является полукристаллический молибдопирофосфат цирконила (элюент бария — раствор 0,1 моль/л NH_4Cl + 0,2 моль/л HCl или нитротрубки состава $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (элюент 1,0М HNO_3)).

Другой ядерный изомер технеция $^{94\text{m}}\text{Tc}$ ($T_{1/2} = 53$ мин) используют для ПЭТ. Обычно его получают по ядерной реакции $^{94}\text{Mo}(p, n)^{94\text{m}}\text{Tc}$ облучением протонами твердой мишени из MoO_3 . Перспективным считается использование мишени в виде водного раствора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. После облучения протонами с энергией 13 МэВ, раствор пропускают через ионно-обменную колонку и вымывают $^{94\text{m}}\text{Tc}$.

^{44}Sc ($T_{1/2} = 3,97$ ч, β^+ -распад, 94,27%) — перспективный изотоп для ПЭТ, поскольку нарабатывается на лабораторном изотопном генераторе ^{44}Ti (60 лет)/ ^{44}Sc . ^{44}Ti получают по ядерной реакции $^{45}\text{Sc}(p, 2n)$ облучением металлического ^{45}Sc протонами, ускоренными до энергии 40 МэВ.

7.5. Радиофармпрепараты для ядерной медицины

В составе РФП радиоактивные изотопы металлов обычно используются в виде комплексных соединений. Важно, чтобы эти комплексы были прочнее комплексов, образуемых некоторыми белками, существующими в крови, с тем же элементом. В противном случае при поступлении в организм РФП будет быстро разрушен. По этой причине в ядерной медицине активно применяются комплексы трехвалентных металлов (РЗЭ, As, Bi др.) с бифункциональными хелаторами, например, с полиаминокарбоновыми кислотами. Хелатор

имеет в составе 6—8 и более донорных атомов (N, O, S), что позволяет осуществить связывание радионуклида в устойчивый комплекс.

Первыми РФП на основе технеция были коллоиды $[^{99m}\text{Tc}]\text{-S}$, которые получали либо из тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) путем подкисления раствора (4,6М HCl) или из бисульфита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) в нейтральной среде, путем восстановления технеция при повышенных ($\approx 90^\circ\text{C}$) температурах. Коллоид $[^{99m}\text{Tc}]\text{-олово}$ состоит из высокодисперсных частиц, если его готовить реакцией фторида Sn(II) с пертехнетатом. $[^{99m}\text{Tc}/^{186}\text{Re}]\text{-сульфидный}$ коллоид для сцинтиграфии печени приготавливают из тиосульфата натрия в присутствии гидрохлорной кислоты (HCl) и перрената калия при повышенной температуре.

Для облегчения изготовления РФП в лабораторных условиях промышленность производит леофилизированные химические наборы, предназначенные для приготовления технециевых и рениевых РФП. Большинство из них требует только добавления перхенетата (или перрената), который после растворения леофилизата жестко соединяется с химическим веществом, тропным для того или иного органа.

На практике, однако, эта простая схема синтеза РФП наталкивается на серьезные препятствия. Дело в том, что генератор технеция выдает соединение Tc(VII) . Конечно, пертехнетат натрия можно сразу использовать как РФП. Однако диагностические возможности такого РФП ограничены. Необходимо широкое разнообразие химических соединений технеция, с тем чтобы проводить селективную диагностику различных органов и тканей. Проблема в том, что ион TcO_4^- заряжен отрицательно, обладает уникальной стабильностью и эффективных методов присоединения его к биомолекулам не существует. Поэтому приходится восстанавливать Tc(VII) до более низкой степени окисления, чтобы создать стабильный комплекс ^{99m}Tc , например с пептидом. Металл обычно восстанавливают хлоридом олова, но часто используют и другие восстановители (пирофосфат-, фторид-, тартрат-олова, соли Cu(I) и т.п.). При этом стремятся получить комплексы: $[\text{TcNCl}_4]^-$ (TcVI), $[\text{TcOCl}_4]^-$ (TcV), $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ (TcIV) или $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^{2-}$ (TcI).

Для получения РФП на основе комплексов ^{99m}Tc используют два методических подхода. Первый — это одностадийная реакция (рис. 7.26), в которой полученный из генератора элюат добавляют $^{99m}\text{TcO}_4^-$ во флакон с соответствующим ли-

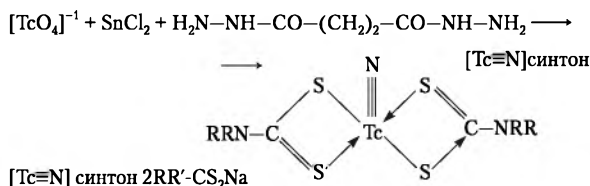


Рис. 7.26. Приготовление нитрокомплекса Tc(III) с использованием [Tc≡N]-синтона

гандом (лигандами) и восстанавливающим агентом. После этого сосуд выдерживают при комнатной или повышенной температуре необходимое время.

Другой подход состоит в первоначальном восстановлении пертехнетат-аниона в присутствии слабого лиганда, который только стабилизирует технеций в необходимой степени окисления (Tc(I) и Tc(V)), а затем этот промежуточный комплекс вводят во взаимодействие с «сильными» лигандами (рис. 7.27). В результате образуется термодинамически стабильный комплекс технеция в заданной степени окисления.

Такой процесс называют «трансхелатированием». Этот вариант получения РФП менее удобен для использования в клинических условиях, но иногда является единственно возможным, например в случае мечения с помощью трикарбонилтехнеция.

Сейчас разрабатываются прямые методы синтеза радиоиммунных РФП, основанные на использовании экзотических комплексов Tc(VII). Примером является стабильный в воде комплекс $[\text{TcO}_3(\text{taccn}-\text{R})]^+$, где *taccn*-R = 1,4,7-триазаациклононан или его производное. Комплексы $[\text{TcO}_3]^+$ способны вступать в многочисленные реакции, в том числе с биомолекулами, используемыми в РФП в качестве векторов. Примеры приведены на рис. 7.28 и 7.29.

В радионуклидной диагностике широкое применение нашли комплексы технеция с N4-хелатообразующими агентами,

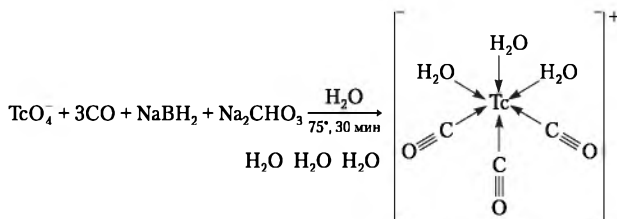


Рис. 7.27. Синтез Tc-трикарбонил синтона

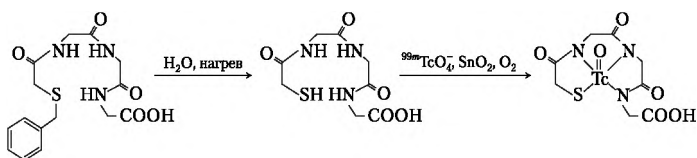


Рис. 7.28. Химические реакции при производстве оксо-комплекса Tc(V) ^{99m}Tc -МАГЗ (меркаптоацетилтриглицин)

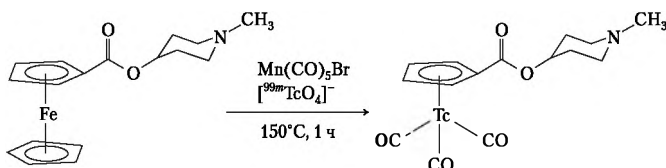


Рис. 7.29. Приготовление $^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3$ -циклопентадиенилкарбоксилат производного, иллюстрирующее приближение трансфера двойного лиганда

общая формула которых представлена на рис. 7.30, где X является $-\text{NR}-$, $-\text{CO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NR}(\text{C}=\text{S})-$, $-\text{NR}(\text{C}=\text{O})-$, $-\text{CONR}-$ или Q ; каждый Y представляет собой D - или L -аминокислоту, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ или X ; Z — синтетическая молекула, обеспечивающая направленную доставку биологической группировки, состоящей из пептидов, их аналогов, субстратов, антагонистов или ингибиторов ферментов, рецептор-связывающих соединений, олигонуклеотидов, олиго-ДНК- или олиго-РНК-фрагментов; n — целое число от 1 до 8; m — целое число от 0 до 30; R представляет собой H , C_{1-4} алкил, C_{2-4} алкоксиалкил, C_{1-4} гидроксиалкил или C_{1-4} фторалкил; Q — остаток сукцинимиды; A^- — фармацевтически приемлемый анион.

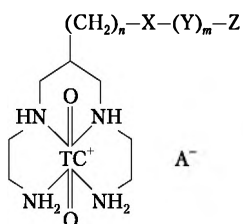


Рис. 7.30. Структура комплекса технеция с N4 хелатообразующими агентами

Конъюгаты тетрааминных хелатообразующих агентов обеспечивают направленную доставку в зону интереса биологических молекул, пригодных для образования металлических комплексов с радиоактивным металлом ^{99m}Tc . Существует целый ряд тетрааминных хелатообразующих агентов, пригодных для образования комплексов металлов, например комплексов ^{105}Rh или ^{101m}Rh . Бифункциональные хелатообразующие аген-

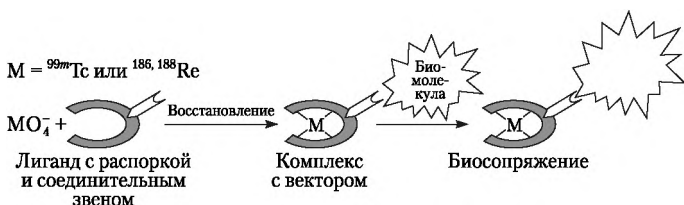


Рис. 7.31. Синтез РФП на основе изотопов технеция или рения с бионосителями (векторами) для скинтиграфии

ты применимы для конъюгирования с моноклональными антителами или их фрагментами. Хелатный конъюгат антитело-радиометаллический комплекс получают сначала образованием комплекса ${}^{105}\text{Rh}$, затем взаимодействием его с антителом (рис. 7.31).

Конъюгат — это антиген (или антитело), меченный ферментной меткой.

Конъюгаты тетрааминных хелатообразующих агентов с обеспечивающими направленную доставку радионуклида биологическими группировками, которые связаны посредством линкерной группы, и их комплексы с технецием предложены в качестве РФП.

Линкерные группы — «биомодификаторы» ускоряют выведение технециевого визуализирующего агента из фоновой ткани, такой как мышца или печень, и (или) из крови, что позволяет получить более качественное диагностическое изображение благодаря меньшим фоновым помехам.

Для создания РФП используются соединения технеция со специфическими молекулами биологической ткани, такими, как рецепторные лиганды, метаболические агенты, пептиды, белки, антитела и антибиотики (рис. 7.32). Эти биомолекулы сохраняют свои биохимические и физиологические свойства, если комплексообразующее ядро находится далеко от биоспецифической части молекулы. Существует метод введения ${}^{99m}\text{Tc}$ в биомолекулу через *HYNIC* (гидразиноникотинамид) субстрат (рис. 7.33). Примеры некоторых нитридных комплексов технеция с биомолекулами приведены на рис. 7.34.

Существуют РФП и на основе карбонильных комплексов Tc(I) . Простой способ получения карбонильных комплексов Tc(I) и Re(I) общей формулы $[\text{Me}(\text{CO})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^+$, где $\text{Me} = {}^{99m}\text{Tc}$ или ${}^{186}\text{Re}$ является одностадийным. Пертехнетат

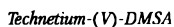
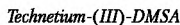
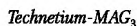


Рис. 7.32. Некоторые комплексы технеция, используемые для приготовления РФП

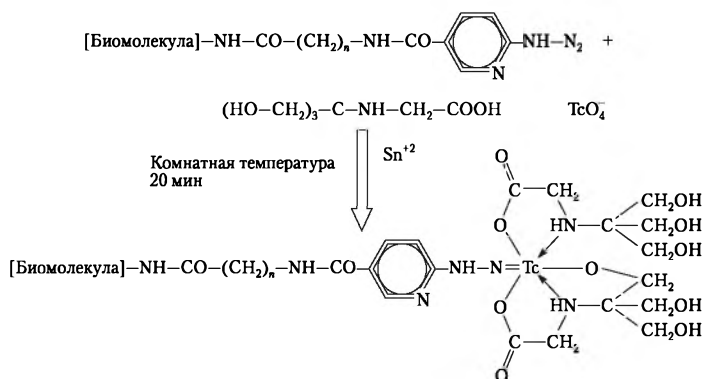


Рис. 7.33. Мечение ^{99m}Tc биомолекулы через *HYNIC* (гидразиноникотинамид)-субстрат

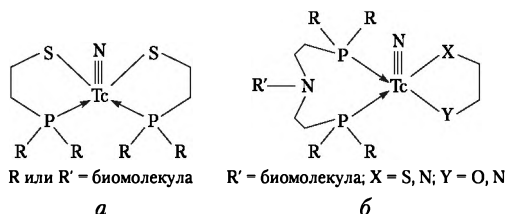


Рис. 7.34. Различные нитридные комплексы технеция с биомолекулами:

a — симметричное мечение; *б* — асимметричное мечение

или перренат калия обрабатывают карбонилирующим агентом в присутствии галогенводородной кислоты при температуре 200°C и давлении 100 атм в течение 1,5 ч.

Для целей ПЭТ используются чрезвычайно короткоживущие нуклиды. Получение из них РФП представляет собой серьезную проблему: на производство изотопа, синтез меченого соединения, доставку препарата к больному, введение препарата в организм человека и проведение анализа отводится несколько минут.

Естественно, что в этом случае применимы только экспрессные методы синтеза. Обычно применяются не столько химические, сколько биохимические методики, причем и генератор нуклида (циклотрон), и фабрика меченых соединений располагаются непосредственно на территории госпиталя.

Синтезы меченных ^{11}C , ^{13}N и ^{15}O молекул CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , NH_3 осуществляются быстро и просто (обычно путем

одной операции), поскольку синтез проводится в газовой фазе. Как правило, после небольшой обработки (достижение нужной удельной активности или нужного солевого (0,9% NaCl) раствора меченой воды, стерилизации и т.п.) РФП, меченные этими радионуклидами, непосредственно вводят пациенту. Введение метки ^{18}F требует более сложных операций.

Углерод-11. ^{11}C (20,4 мин) является 100% излучателем позитронов ($E_{\text{макс}} = 968$ кэВ).

Теоретически любая органическая молекула может быть помечена простым изотопным замещением природного углерода ^{12}C на ^{11}C с сохранением всех свойств материнской молекулы. В реальности короткий период полураспада ^{11}C не позволяет осуществить эту стратегию. Углерод-11 получают на циклотроне в виде CO, CO_2 или CH_4 (рис. 7.35). Меченый CO_2 затем восстанавливают до метанола и взаимодействием с HI получают меченый йодистый метил. Эта реакция протекает с высокой скоростью, так что через 5 мин после начала реакции 95% радиоактивного йода оказывается в виде $^{11}\text{CH}_3\text{I}$. Часто $^{11}\text{CH}_3\text{I}$ синтезируют восстановлением $^{11}\text{CO}_2$ посредством LiAlH_4 с последующей обработкой водным раствором HI.

Этот метод избавляет от изотопного загрязнения со стороны природного $^{12}\text{CO}_2$, из-за которого удельная активности

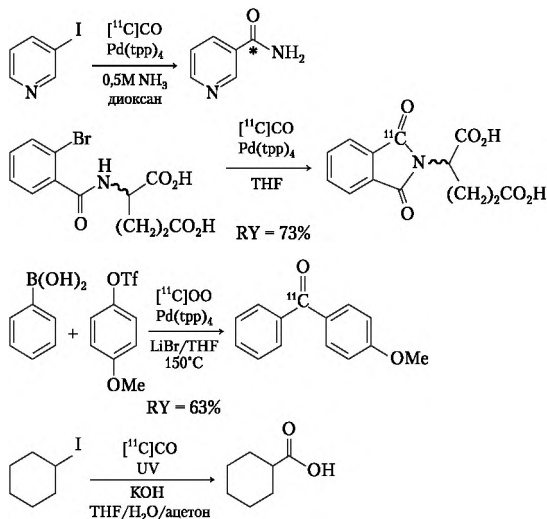


Рис. 7.35. Использование ^{11}C CO для введения метки в органические молекулы

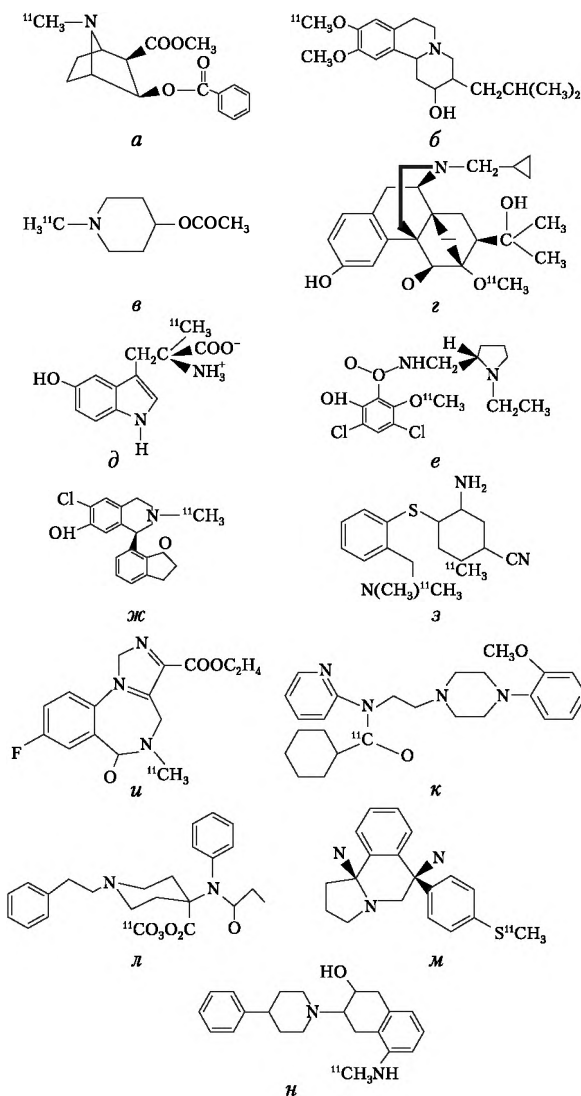


Рис. 7.36. Некоторые РФП для ПЭТ, меченные изотопом ^{11}C :

a – кокаин; *б* – дигидротетрабенезин; *в* – метилпиперидил ацетат; *г* – дипренорфин; *д* – триптофан; *е* – раклоприд; *ж* – NNC112; *з* – DASB3-амино-4-[2-[(ди(метил)амино)метил]фенил] сульфанил-бензонитрил; *и* – флумазенил; *к* – WAY 100635; *л* – карфентанил; *м* – Мс-5652; *н* – MABV

$^{11}\text{CH}_3\text{I}$ может стать существенно ниже, чем в исходном $^{11}\text{CO}_2$. Полупродуктами, используемыми для сложных органических синтезов, являются CS_2 , HCN , SiCl_4 , CH_4 , меченные ^{11}C . Примеры некоторых РП для ПЭТ, меченных изотопом ^{11}C , приведены на рис. 7.36.

Азот-13 (9,97 мин) нарабатывается на циклотроне. Чаще всего используются жидкие мишени, например вода с добавками восстановителя и ингибитора радикалов (например, этилового спирта), в которой образуются ионы аммония $^{13}\text{N}[\text{NH}_4]^+$. Этанол подавляет образование побочных продуктов $^{13}\text{N}[\text{NO}_2^-]$ и $^{13}\text{N}[\text{NO}_3^-]$, которые, впрочем, иногда тоже используются для синтеза РП (схема одного из таких процессов приведена на рис. 7.37).

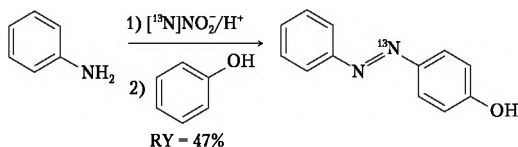


Рис. 7.37. Введение ^{13}N в органическую молекулу с помощью $^{13}\text{N}[\text{NO}_2^-]$

Кислород- ^{15}O (122 с) нарабатывается на циклотроне. Из-за своего необычайно короткого периода полураспада ^{15}O не используется для синтеза меченых органических соединений. Его применяют в виде O_2 , CO_2 или CO для ингаляционных исследований, а в составе H_2O — для инъекций меченой воды.

Фтор- ^{18}F (109,8 мин) нарабатывается на циклотроне путем облучения H_2^{18}O протонами по ядерной реакции $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$. Облученный раствор пропускают через ионно-обменную колонку и вымывают фтор-ион водным раствором ацетонитрила, содержащим K_2CO_3 и тетрабутиламмоний.

Так как радиус фтора близок к радиусу водорода, в большинстве молекул он может использоваться как псевдоводород. Фтор в воде генерируется как анион, который химически вполне инертен, его обычно переводят в H^{18}F действием H_2SO_4 . Фтор может быть введен в органическую молекулу путем использования его электроотрицательных и нуклеофильных свойств. Обычно радиоактивный фтор переводят во фторирующие агенты $^{18}\text{F}[\text{F}_2]$ и $\text{CH}_3\text{COO}^{18}\text{F}$, способные реагировать с нуклеофильными субстратами. Так, ^{18}F -дезоксиглюкоза (18-ФДГ, ^{18}F -ФДГ) без носителя получается в результате реакции нуклеофильного замещения трифлатной группы 1,2,3,4-тетра-О-ацетил-2-трифторметил-сульфонил-

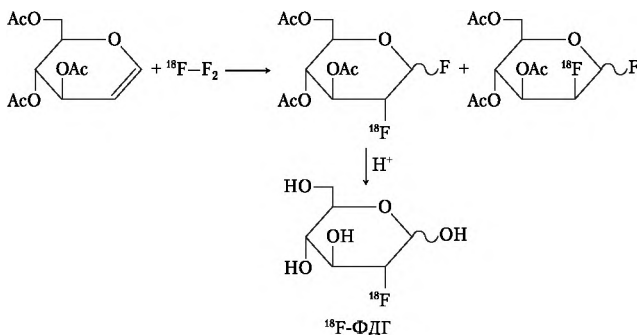


Рис. 7.38. Синтез ^{18}F -ФДГ электрофильным фторированием

D-маннопиранозы в присутствии межфазного катализатора на ^{18}F -фторид анион с последующим щелочным или кислотным гидролизом. Схема синтеза ^{18}F -ФДГ электрофильным фторированием приведена на рис. 7.38.

Мышьяк-77. Изотоп ^{77}As ($T_{1/2} = 38,83$ ч) используется в иммунной позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ). Его получают облучением протонами металлического германия, с последующим извлечением мышьяка дистилляцией или аннионным обменом. Затем $^{77}\text{As(V)}$ переводят в химически активную форму $^{77}\text{As(III)}$, в которой он вступает во взаимодействие с моноклональными антителами.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение таким разделам медицины, как радиационная, ядерная и радионуклидная медицина.
2. Перечислите основные методы радионуклидной диагностики.
3. Какие радионуклиды используются в методе сцинтиграфии?
4. На каких принципах основана работа гамма-камеры?
5. По каким свойствам выбираются радионуклиды для диагностики и терапии?
6. Что такое линкер и вектор применительно к радиофармпрепарату?
7. Какие методы контроля применяют при производстве радиофармпрепаратов?
8. Назовите назначение и способы реализации радиоиммунного анализа.
9. В чем заключаются особенности однофотонной эмиссионной компьютерной томографии?
10. Приведите примеры радионуклидов и радиофармпрепаратов для однофотонной эмиссионной компьютерной томографии.

11. Назовите особенности и сферы применения позитронно-эмиссионной томографии.
12. Какие радионуклиды, радиофармпрепараты и методики использует радионуклидная терапия?
13. Приведите примеры синтеза радиофармпрепаратов для радионуклидной диагностики.
14. В чем заключаются преимущества и недостатки использования радионуклидов, испускающих α - и β -частицы и электроны конверсии?
15. Назовите особенности радиоиммунной терапии.
16. Назовите основные методы производства медицинских радионуклидов.
17. Приведите примеры синтеза радиофармпрепаратов для радионуклидной медицины.

Глава 8

РАДИАЦИОННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

В результате изучения данной главы и выполнения необходимого объема самостоятельных работ студент будет:

знать

- особенности биологического действия различных видов ионизирующего излучения;
- медико-биологические последствия облучения и способы предотвращения вредных последствий облучения;
- основы дозиметрии ионизирующих излучений;
- методы расчета поглощенных радиационных доз;
- предельно допустимые дозы облучения;
- степень радиологической опасности конкретного радионуклида и гигиенические нормативы на него;

уметь

- рассчитывать дозы от различных видов излучений при внешнем и внутреннем облучении;
- обеспечивать требования «Норм радиационной безопасности» и «Санитарных правил» России при работе с радионуклидами;
- конструировать защиту от радиации;

владеть

- навыками соблюдения правил техники безопасности радиохимической лаборатории и устранения последствий радиационных инцидентов.
-

Медико-биологические особенности работы с радионуклидами базируются на данных о токсичности радионуклидов и степени опасности испускаемых ими ионизирующих излучений для живых организмов. Из-за повышенного риска, связанного с радиоактивными изотопами, при выполнении радиохимических работ как в лаборатории, так и промышленности большое значение имеет строгое соблюдение правил техники безопасности.

8.1. Радиационная доза

В России с 1 сентября 2003 г. действует ГОСТ 8.417—2002 ГСИ «Единицы величин», который устанавливает использо-

вание в России Международной системы единиц физических величин (система СИ). С учетом этих ГОСТов строятся основные нормативные документы, например, «Нормы радиационной безопасности», «Санитарные правила» и др.

В области дозиметрии системными и внесистемными единицами являются:

Грей (Гр) — *Международная единица поглощенной дозы, в единицах СИ поглощенная доза измеряется в джоулях, деленных на килограмм (Дж/кг), $1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг} = 100 \text{ рад}$. Один Гр — большая величина: при такой дозе у человека возможно возникновение острой лучевой болезни.*

1 Кл/кг — *единица экспозиционной дозы в системе СИ: количество гамма- или рентгеновского излучения, которое в 1 кг сухого воздуха образует $6,24 \cdot 10^{18}$ пар ионов, которые несут заряд в 1 кулон каждого знака. Физический эквивалент 1 Кл/кг равен 33 Дж/кг (для воздуха).*

Рентген (Р) — *внесистемная единица экспозиционной дозы. Это такое количество γ - или рентгеновского излучения, которое в 1 см³ сухого воздуха (имеющего при нормальных условиях вес 0,001293 г) образует $2,082 \cdot 10^9$ пар ионов. Эти ионы несут заряд в 1 эл.-статическую единицу каждого знака, что в единицах работы и энергии равно 0,114 эрг поглощенной воздухом энергии ($6,77 \cdot 10^4 \text{ МэВ}$)¹. При пересчете на 1 г воздуха это составит $1,610 \cdot 10^{12}$ пар ионов или 85 эрг/г сухого воздуха. $1 \text{ р} = 7,06 \cdot 10^4 \text{ МэВ/см}^3 = 5,47 \cdot 10^7 \text{ МэВ/г} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг}$. Единица рентген может быть использована до значения энергии 3 МэВ рентгеновского и γ -излучений².*

Активность минимально значимая (МЗА) — *активность открытого источника ионизирующего излучения в помещении или на рабочем месте, при превышении которой требуется разрешение органов госсанэпиднадзора на использование этих источников.*

Эффект облучения зависит от величины поглощенной дозы, ее мощности, вида излучения, радиационной чувствительности облучаемого объекта и его компонентов (например, водного раствора и осадка). Сама по себе доза излучения зависит от вида излучения (нейтроны, γ -кванты и т.д.), плотности его потока, энергии его частиц, состава вещества и его структуры. В процессе облучения доза со временем накапливается.

¹ 1 эрг = 10^{-7} Дж.

² В России использование экспозиционной дозы и ее единицы «рентген» не рекомендуется.

Доза излучения — энергия ионизирующего излучения (потоков частиц и квантов), поглощенная облучаемым веществом и рассчитанная на единицу его массы. Является мерой радиационного воздействия.

Для характеристики дозового поля, возникающего в воздушной среде, окружающей источник излучения, используется понятие экспозиционной дозы.

Экспозиционная доза X — количественная характеристика гамма- и рентгеновского излучения, основанная на их ионизирующем действии в воздухе — отношение полного заряда dq всех ионов одного знака, создаваемых в воздухе, к массе воздуха в этом объеме.

За единицу экспозиционной дозы X принята единица кулон на килограмм [Кл/кг] т.е. доза, создаваемая γ -излучением, при котором сопряженная корпускулярная эмиссия производит в 1 кг сухого атмосферного воздуха при нормальных условиях (при температуре 0°C и давлении 760 мм рт. ст.). Один кулон электричества положительно и отрицательно заряженных частиц ($6,24 \cdot 10^{18}$ пар ионов). Физический эквивалент 1 Кл/кг равен 33 Дж/кг (для воздуха).

Мерой воздействия ионизирующего излучения на вещество служит поглощенная доза, определенная как отношение поглощенной энергии излучения в единице массы.

Энергия может быть усреднена по любому определенному объему, и в этом случае средняя доза будет равна полной энергии, переданной объему, деленной на массу этого объема. При условии электронного равновесия поглощенная доза в воздухе эквивалентна поглощенной дозе:

$$D_{\text{возд}} = 0,877X_{\gamma} \quad (8.1)$$

Электронное равновесие — взаимодействие излучения со средой, при котором энергия излучения, поглощенная в некотором объеме среды, равна суммарной кинетической энергии электронов, образовавшихся в результате взаимодействия γ -излучения с веществом. Электронное равновесие имеет место при облучении потоком γ -квантов неограниченно протяженной, однородной по атомному составу и плотности среды (например, воздуха).

Для веществ, отличных от воздуха, в это соотношение вводят коэффициент пропорциональности f , величина которого является функцией энергии γ -излучения и природы вещества-поглотителя.

$$D = fD_{\text{возд}} = 0,877fX_{\gamma} \quad (8.2)$$

Передача энергии от ионизирующих частиц к вторичным ионизирующим частицам называется преобразованием энергии. Термин «керма» относят к кинетической энергии заряженных частиц, высвобожденных незаряженными частицами. Другой термин — «сема» — определяет потерю энергии заряженными частицами в столкновениях с атомными электронами. Сема учитывает потерю энергии в столкновениях с атомными электронами входящих (в рассматриваемую массу вещества) заряженных частиц, а керма — переданную энергию, уносимую выходящими заряженными частицами из рассматриваемой массы.

Таким образом, керма K — это количество кинетической энергии, переданное заряженным частицам, которые образовались в единице массы облучаемой среды под действием ионизирующего излучения.

Керма — мера поглощенной дозы косвенно ионизирующих излучений (*KERMA* — *K*inetic *E*nergy *R*elaxed *p*er unit *M*Ass — выделение кинетической энергии на единицу массы, $K = dE_k/dm$). Представляет собой сумму первоначальных кинетических энергий dE_k всех заряженных частиц, появившихся в элементарном объеме вещества в результате воздействия на него косвенно ионизирующих излучений, отнесенную к массе вещества в этом объеме dm . Единицей кермы в системе СИ является дж/кг или Грей.

Керма — характеристика излучения по его воздействию на среду, однозначно связанная с параметрами поля излучения, например с плотностью потока энергии. Она применима как для фотонов, так и для нейтронов в любом диапазоне доз и энергий излучения. Керму измеряют в тех же единицах, что и поглощенную дозу [Гр].

Керма — суммарная начальная кинетическая энергия заряженных частиц, образованных в единице массы облучаемой среды под действием косвенно ионизирующего излучения. Применительно к γ -излучению в условиях электронного равновесия (равновесие в среде между входящими в dm заряженными частицами и выходящими из него) керма совпадает с дозой излучения, если можно пренебречь потерей энергии заряженных частиц (электронов и позитронов) на тормозное излучение. При этих условиях керма является энергетическим эквивалентом экспозиционной дозы. При низких энергиях первичного излучения керма (K) примерно равна поглощенной дозе, но при высоких энергиях намного выше поглощенной дозы, так как часть энергии уносится из погло-

щающего объема в форме рентгеновского тормозного излучения или электронов.

Для γ -излучения керма выражает отношение суммарной кинетической энергии электронов и позитронов, образовавшихся под действием γ -квантов в некотором объеме вещества, к массе вещества в этом объеме:

$$K = \frac{\Delta E_{\gamma}}{\Delta m} = \Phi \cdot E_{\gamma} \cdot \frac{\mu}{\rho} \text{ эрг/г}, \quad (8.3)$$

где Φ — поток энергии γ -квантов [эрг/см²]; $\mu'_e = \mu/\rho$ — массовый коэффициент передачи энергии [см²/г].

Следовательно, под кермой можно понимать величину, которая характеризует первую ступень поглощения γ -квантов в веществе.

Сема — отношение dE_c к dm , где dE_c — потери энергии заряженных частиц, за исключением вторичных электронов, в столкновении с электронами в веществе массой dm :

$$C = \frac{dE_c}{dm}. \quad (8.4)$$

Единица измерения: Дж · кг⁻¹ [Гр].

Наименование сема есть аббревиатура *Converted Energy per unit MAss*.

Величина сема используется как приближенная величина поглощенной дозы заряженных частиц (в условиях равновесия вторичных электронов при пренебрежении радиационными потерями и упругими ядерными взаимодействиями).

Постоянная мощности воздушной кермы радионуклида (керма-постоянная, Γ_{δ}) — отношение мощности воздушной кермы K , создаваемой фотонами с энергией больше заданного порогового значения δ (обычно $\delta = 30$ кэВ) от точечного изотропно-излучающего источника данного радионуклида, находящегося в вакууме на расстоянии r от источника, умноженной на квадрат этого расстояния, к активности a источника: $\Gamma_{\delta} = Kr^2/a$. Один [Гр · м²/с · Бк] равен постоянной мощности воздушной кермы радионуклида, при которой мощность воздушной кермы, создаваемой фотонным излучением с энергией больше δ , точечного изотропно-излучающего источника активности 1 Бк в вакууме на расстоянии 1 м равна 1 Г_δ/с¹.

Керма-эквивалент источника K_e [Гр · м²/с] — мощность воздушной кермы фотонного излучения с энергией фотонов

¹ Более предпочтительная единица измерения керма-постоянной — [аттоГр · м²/(с · Бк)], где множитель атто = $1 \cdot 10^{-18}$.

больше заданного порогового значения δ точечного изотропно-излучающего источника, находящегося в вакууме, на расстоянии l от источника, умноженная на квадрат этого расстояния. Один K_e равен керма-эквиваленту источника, при котором точечный изотропно-излучающий источник фотонов с энергией фотонов, большей δ , создает в вакууме на расстоянии 1 м мощность воздушной кермы 1 Гр/с.

Доза поглощенная (D) — величина энергии ионизирующего излучения, переданная веществу (энергия, фактически оставшаяся в единице массы вещества в результате облучения):

$$D = \frac{\overline{de}}{dm}, \quad (8.5)$$

где \overline{de} — средняя энергия, переданная ионизирующим излучением веществу, находящемуся в элементарном объеме, а dm — масса вещества в этом объеме.

Энергия может быть усреднена по любому объему, и в этом случае средняя доза будет равна полной энергии, переданной объему, деленной на массу этого объема.

В единицах СИ поглощенная доза измеряется в джоулях, деленных на килограмм ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$), ее название — грей (Гр). Грей равен поглощенной дозе ионизирующего излучения, при которой веществу массой 1 кг передается энергия ионизирующего излучения любого вида равная 1 Дж. Использувавшаяся ранее внесистемная единица — рад: 1 рад = 100 эрг/г = 0,01 Дж/кг = 0,01 Гр.

Доза в органе или ткани (D_T) — средняя поглощенная доза в определенном органе или ткани человеческого тела:

$$D_T = \frac{1}{m_T} \int D dm, \quad (8.6)$$

где m_T — масса органа или ткани; D — поглощенная доза в элементе массы dm .

«Тканевая доза» — поглощенная доза в мягкой биологической ткани, весовой состав которой принимают следующим, в %: водород — 10,1; углерод — 11,1; азот — 2,6; кислород — 76,2.

Поглощенная доза не полностью отвечает целям радиационной защиты, поскольку степень повреждения тканей тела человека различна для различных видов ионизирующих излучений. При оценке радиобиологических эффектов учитывают такие факторы, как влияние типа излучения на биообъекты и отклик различных органов живого организма на равномер-

ное облучение одним и тем же излучением всего организма. Важным является понятие «критический орган». И, наконец, в радиобиологии приходится учитывать дозу, полученную конкретным индивидуумом и популяцией в целом.

При одинаковых поглощенных дозах различные виды радиации производят неодинаковое биологическое воздействие на организм. Обусловлено это тем, что тяжелая частица (например, протон) производит на единице пути в ткани больше ионов, чем легкая (например, электрон). При одной и той же поглощенной дозе радиобиологический разрушительный эффект тем выше, чем плотнее ионизация, создаваемая излучением.

Важно не только количество ионов, образованных в единице массы биологической ткани, но и то, как распределены эти ионы по длине пути излучения, т.е. как на нем осуществлена линейная плотность ионизации. Это распределение однозначно характеризует линейная передача энергии (ЛПЭ) излучения. Если L — отношение полной энергии dE , переданной веществу заряженной частицей вследствие столкновений на элементарном пути dl , к длине этого пути, то:

$$L = \frac{dE}{dl}. \quad (8.7)$$

В качестве единицы измерения ЛПЭ используется килоэлектронвольт на микрометр воды, 1 кэВ/мкм: 1 кэВ/мкм = 0,16 нДж/м.

В нормативных документах по радиационной безопасности поглощенная доза, усредненная по ткани или органу, умножается на весовой множитель излучения для учета эффективности данного вида излучения при создании биологических эффектов; полученная величина называется эквивалентной дозой. Величина «эквивалентная доза» используется в тех случаях, когда происходит облучение отдельных органов или тканей, однако вероятность стохастического эффекта поражения в результате получения определенной эквивалентной дозы различна для разных органов и тканей. Вследствие этого эквивалентная доза для каждого органа и ткани умножается на тканевый весовой множитель, что позволяет учесть радиочувствительность этого органа. Общая сумма таких взвешенных эквивалентных доз для всех облученных тканей человека называется эффективной дозой. Для измерения эквивалентной и эффективной доз используется та же единица, что и для поглощенной дозы, т.е. Дж/кг, но для того чтобы было

удобно отличать ее от единицы поглощенной дозы [Гр], она называется «зиверт» (Зв).

Доза эквивалентная ($H_{T,R}$) — *поглощенная доза в органе или ткани, умноженная на соответствующий взвешивающий коэффициент для данного вида излучения W_R* :

$$H_{T,R} = W_R \cdot D_{T,R} \quad (8.8)$$

где W_R — взвешивающий коэффициент для излучения R ; $D_{T,R}$ — средняя поглощенная доза в органе или ткани T .

Понятие эквивалентной дозы введено для оценки радиационной опасности излучения произвольного состава при хроническом облучении человека в малых дозах (в дозах, не превышающих пяти предельно допустимых годовых доз при облучении всего тела человека). При воздействии различных видов излучения с различными взвешивающими коэффициентами эквивалентная доза определяется как сумма эквивалентных доз для этих видов излучения.

$$H_T = \sum_R H_{T,R} \quad (8.9)$$

Взвешивающие коэффициенты для отдельных видов излучения при расчете эквивалентной дозы (W_R) — *множители поглощенной дозы, учитывающие относительную эффективность различных видов излучения в индуцировании биологических эффектов* (табл. 8.1).

Одни органы и ткани человека более чувствительны к действию радиации, чем другие. Поэтому дозы облучения разных органов и тканей следует учитывать с разным коэффициентом, который называется коэффициентом радиационного риска.

Таблица 8.1

Взвешивающие коэффициенты для отдельных видов излучения

Фотоны любых энергий	1
Электроны и мюоны любых энергий	1
Нейтроны с энергиями:	
— менее 10 кэВ	5
— от 10 кэВ до 100 кэВ	10
— от 100 кэВ до 2 МэВ	20
— от 2 МэВ до 20 МэВ	10
— более 20 МэВ	5
Протоны с энергией более 2 МэВ, кроме протонов отдачи	5
Альфа-частицы, осколки деления, тяжелые ядра	20

Умножив значение эквивалентной дозы на соответствующий коэффициент радиационного риска и просуммировав по всем тканям и органам, получим *эффективную дозу*, отражающую суммарный эффект для организма.

Эффективная доза (E) — величина, используемая как мера риска возникновения отдаленных последствий облучения всего тела человека и отдельных его органов и тканей с учетом их радиочувствительности. Она представляет сумму произведений эквивалентной дозы в органах и тканях на соответствующие взвешивающие коэффициенты.

$$E = \sum_T W_T \cdot H_T \quad (8.10)$$

где W_T — взвешивающий коэффициент для органа или ткани T , т.е. множитель эквивалентной дозы в органах и тканях, используемый в радиационной защите для учета различной чувствительности разных органов и тканей в возникновении стохастических эффектов радиации, определяемой «коэффициентом радиационного риска»; H_T — эквивалентная доза в органе или ткани T .

Взвешивающие коэффициенты для тканей и органов при расчете эффективной дозы (W_T) — множители эквивалентной дозы в органах и тканях, используемые в радиационной защите для учета различной чувствительности разных органов и тканей в возникновении стохастических эффектов радиации (табл. 8.2).

Для организма в целом коэффициент $W_T = 1$. Для оценки полной эффективной эквивалентной дозы, полученной человеком, рассчитывают и суммируют указанные дозы для всех органов.

Таблица 8.2

Взвешивающие коэффициенты для тканей и органов при расчете эффективной дозы

Ткань или орган	W_T	Ткань или орган	W_T
Гонады (яичники, семенники)	0,20	Печень	0,05
Красный костный мозг	0,12	Пищевод	0,05
Толстый кишечник	0,12	Щитовидная железа	0,05
Легкие	0,12	Кожа	0,01
Желудок	0,12	Клетки костных поверхностей	0,01
Мочевой пузырь	0,05	Остальные органы	0,05
Молочные железы	0,05		

Коэффициент W_T определяет риск облучения данного органа по отношению к риску облучения всего организма, т.е. представляет отношение вероятности возникновения стохастических эффектов в результате облучения какого-либо органа к вероятности их возникновения при равномерном облучении всего тела. Эффективная и эквивалентная дозы — меры вреда от воздействия ионизирующего излучения на человека и его потомков. На практике понятие эквивалентной дозы применяют лишь для характеристики радиационных воздействий в малых дозах (не более пяти годовых предельно допустимых доз для профессионалов).

Одинаковой величине эквивалентной дозы соответствует одинаковая радиационная опасность, которой подвергается человек при воздействии на него любого вида излучения.

Доза эквивалентная $H_T(\tau)$, или эффективная $E(\tau)$, ожидаемая при внутреннем облучении — доза за время τ , прошедшее после поступления радиоактивных веществ в организм:

$$H_T(\tau) = \int_{t_0}^{t_0 + \tau} H_T(t) dt; \quad (8.11)$$

$$E(\tau) = \sum_T W_T \cdot H_T(\tau),$$

где t_0 — момент поступления; $H_T(t)$ — мощность эквивалентной дозы к моменту времени t в органе или ткани типа T .

Когда τ не определено, то его следует принять равным 50 годам для взрослых и 70 — для детей.

При одновременном воздействии на человека нескольких различных видов излучения с различными взвешивающими коэффициентами эквивалентная доза определяется как сумма эквивалентных доз для этих видов излучения.

$$H_T = \sum_R H_{T,R}. \quad (8.12)$$

Эту величину иногда называют интегральной эквивалентной дозой.

Доза эффективная (эквивалентная) годовая — сумма эффективной (эквивалентной) дозы внешнего облучения, полученной за календарный год, и ожидаемой эффективной (эквивалентной) дозы внутреннего облучения, обусловленной поступлением в организм радионуклидов за этот же год. Единица годовой эффективной дозы — зиверт [Зв].

Доза эффективная коллективная — мера коллективного риска возникновения стохастических эффектов облучения;

она равна сумме индивидуальных эффективных доз. Единица эффективной коллективной дозы — человеко-зиверт [чел. · Зв].

Максимальная эквивалентная доза — наибольшее значение суммарной эквивалентной дозы в теле человека или в критическом органе от всех источников внешнего и внутреннего облучения.

Зиверт (Зв, Sv) — единица эквивалентной и эффективной эквивалентной доз в системе СИ. Названа по имени шведского ученого Зиверта (R. M. Sievert) — первого председателя Международной комиссии по радиологической защите (МКРЗ). 1 Зв равен эквивалентной дозе, при которой произведение величины поглощенной дозы в греях (в биологической ткани стандартного состава) на средний коэффициент качества W_R равно 1 Дж/кг, т.е. это поглощенная доза, при которой в 1 кг вещества выделяется энергия в 1 Дж. $1 \text{ Зв} = 1 \text{ Гр} \cdot W_R = 1 \text{ Дж/кг} \cdot W_R$. При $W_R = 1$ (для рентгеновского, γ -, β -излучений, электронов и позитронов) 1 Зв соответствует поглощенной дозе в 1 Гр.

Дозиметрическими величинами являются эффективная доза облучения E и эквивалентная доза H_T на ткань или орган T . Основными физическими величинами являются флюенс частиц Φ , керма K и поглощенная доза D . Рабочими величинами для мониторинга рабочих зон являются эквивалент амбиентной дозы $H^*(d)$ и эквивалент направленной дозы $H'(d, \Omega)$, а величиной для индивидуального мониторинга является эквивалент индивидуальной дозы $H_p(d)$.

Мощность дозы — доза излучения (поглощенная, эквивалентная, эффективная) за единицу времени; определяет приращение дозы под воздействием данного излучения за единицу времени. Имеет размерность дозы, деленной на единицу времени.

$$D^* = \frac{dD}{dt} (\text{Гр} \cdot \text{с}^{-1}); \quad H^* = \frac{dH_{T,R}}{dt} (\text{Зв} \cdot \text{с}^{-1});$$

$$E^* = \frac{dE}{dt} (\text{Зв} \cdot \text{с}^{-1}); \quad K^* = \frac{dK}{dt}. \quad (8.13)$$

Коротко остановимся на способах расчета поглощенной дозы в воздухе с учетом интенсивности и плотности излучения.

Под интенсивностью ионизирующего излучения J будем понимать количество энергии E [Дж], переносимое ионизирующим излучением данного вида через ориентированную нормально по направлению к ионизирующему излучению площадку, равную 1 см^2 за 1 с [$\text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{Дж}^{-1}$]. Под плотностью

потока ионизирующего излучения Φ будем понимать количество ионизирующих частиц или γ -квантов ядерного излучения, пересекающих за 1 с площадку, равную 1 см^2 , расположенную нормально к потоку ионизирующего излучения $[\text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}]$.

Для единичного акта распада с дискретным спектром излучения, в котором доля частиц (или квантов) n с энергией E_i равна p_i , интенсивность излучения определяют следующим образом:

$$J = \Phi \sum_i n_i E_i \quad (8.14)$$

где n_i — число частиц с энергией E_i .

Полный поток энергии, генерируемый точечным источником с абсолютной радиоактивностью a , равен:

$$J_{\text{полн}} = a \sum_i n_i E_i \quad (8.15)$$

где n_i — число частиц с энергией E_i приходящихся на акт распада.

Поскольку полный поток энергии от точечного источника переносится через сферу радиуса r , то J на расстоянии r будет определяться из соотношения:

$$J = \frac{J_{\text{полн}}}{4\pi r^2} = \frac{a}{4\pi r^2} \sum_i n_i E_i \quad (8.16)$$

Значения p_i и E_i табулированы, r и a заданы или находятся экспериментально.

В силу экспоненциального закона ослабления γ -излучения снижение интенсивности J параллельного потока монохроматического γ -излучения можно выразить через линейный коэффициент истинного поглощения μ_e (см^{-1}), начальную интенсивность J_0 излучения и толщину d поглощающего слоя:

$$\Delta J = J_0(1 - e^{-\mu_e d}). \quad (8.17)$$

Напомним, что коэффициент ослабления излучения $\mu = \mu_e + \mu_s$, где μ_s — линейный коэффициент рассеяния, он определяет долю энергии γ -излучения, преобразованную в энергию вторичного γ -излучения. Суть истинного поглощения состоит в том, что часть энергии излучения расходуется на ионизацию и возбуждение атомов, в результате чего интенсивность прошедшего через поглотитель излучения уменьшается.

Определим теперь энергию γ -излучения, вызывающую корпускулярную эмиссию при снижении потока γ -излучения J в объеме воздуха с толщиной слоя l и площадью S :

$$\Delta E_{\gamma} = J_0 S t (1 - e^{-\mu_e d}) \approx J_0 S t \mu_e d. \quad (8.18)$$

С учетом последнего соотношения выражение для расчета экспозиционной и поглощенной доз D в воздухе принимает вид:

$$D = \frac{J_0 t \mu_e}{\Delta m} = J_0 S t \mu'_e = \Phi_{\gamma,0} E_{\gamma} \mu'_e t, \quad (8.19)$$

где μ_e [см⁻¹] и μ'_e [см²/г] — линейный и массовый коэффициент истинного поглощения излучения в исследуемом веществе, например, биологической ткани соответственно.

Коэффициент μ_e — коэффициент истинного поглощения, т.е. коэффициент электронного преобразования, определяющий долю энергии γ -излучения, переданную электронам и позитронам в слое вещества.

Поглощенная доза в изучаемом веществе:

$$D = 1,60 \cdot 10^{-10} \cdot \Phi_{\gamma,0} E_{\gamma} \mu'_e t \text{ [Грей]}. \quad (8.20)$$

Если источник и облучаемое вещество помещены в бесконечную однородную среду, то необходимо учесть ослабление первичного γ -излучения за счет взаимодействия со средой и вклад со стороны рассеянного излучения. Введя фактор ослабления i -й линии первичного спектра γ -излучения за счет взаимодействия с веществом ($e^{-\mu_i r} \leq 1$) и энергетический фактор накопления энергии для i -й линии первичного спектра γ -излучения ($B_{E,i} \geq 1$), получим формулу для интенсивности потока от точечного изотропного источника γ -излучения в однородной среде на расстоянии r от источника:

$$J_{\gamma} = a \cdot \frac{1}{4\pi r^2} \sum_i n_i E_{\gamma,i} B_{E,i} e^{-\mu_i d}, \quad (8.21)$$

где $B_{E,i}$ — энергетический фактор накопления; μ_i — линейный коэффициент ослабления i -й линии первичного спектра γ -излучения в окружающей источник среде.

Фактор накопления B — параметр, показывающий во сколько раз данная характеристика поля для рассеянного и нерассеянного излучения больше, чем только для нерассеянного.

Поглощенная доза γ -излучения от точечного источника активностью a :

$$D_{\gamma} = \frac{at}{4\pi r^2} \sum_i n_i E_{\gamma,i} \mu'_{e,i} \quad (8.22)$$

или, с учетом эффектов поглощения и рассеяния излучения:

$$D_{\gamma} = \frac{at}{4\pi r^2} \sum_i n_i E_{\gamma,i} \mu'_{e,i} B_{E,i} e^{-\mu_i r}. \quad (8.23)$$

Выражение для расчета дозы можно существенно упростить путем использования керма-постоянной (табл. 8.3).

Таблица 8.3

Керма-постоянная для некоторых радионуклидов

Нуклид	Период полураспада $T_{1/2}$	Керма-постоянная, 10^{-18} Гр·м ² (с·Бк)
⁴⁰ K	$1,28 \cdot 10^9$ лет	5,1
⁶⁰ Co	5,3 года	84,6
¹³¹ I	8,0 сут	14,2
¹³⁷ Cs	30 лет	21,3
¹³⁴ Cs	2,0 года	57,4
¹⁵⁵ Eu	5,0 лет	2,6
¹⁷⁰ Tm	129 сут	0,2
¹⁹² Ir	74 сут	30,0
²²⁶ Ra*	1600 лет	59,5
²²⁶ Ra**	1600 лет	55,3

* Радий в равновесии с основными дочерними продуктами распада до ²¹⁰Pb.

** Радий в равновесии с основными дочерними продуктами распада после фильтра 0,5 мм платины.

Различают дифференциальные и полные керма-постоянные. Дифференциальная керма-постоянная относится к определенной моноэнергетической (какой-нибудь одной) линии γ -спектра радионуклида. Полная керма-постоянная равна сумме всех дифференциальных. Доза, полученная облучаемым объектом за время t от точечного источника излучения активностью a , находящегося на расстоянии r , равна:

$$K_{\gamma} = \frac{a \Gamma_{\delta}}{r^2}. \quad (8.24)$$

Керма-эквивалент объемного источника равен сумме керма-эквивалентов, составляющих его точечных источников с уче-

том самопоглощения, возможного ослабления излучения в окружающей источник среде и рассеяния в источнике и окружающей среде.

При работе с открытыми источниками радиоактивных излучений в результате небрежности в работе или аварии радиоактивные вещества могут попасть внутрь организма через дыхательные пути, пищевой тракт, кожу, открытые раны.

Во всех случаях попадания радиоактивных веществ в организм создается опасность лучевого поражения. Определить дозу, полученную в результате внутреннего облучения, трудно, так как количество радиоактивного вещества, поступившего в организм, обычно неизвестно. Исходя из условий работы, внутриполостных радиометрических измерений, анализа крови, тканей и т.п. можно определить с некоторой погрешностью содержание радиоактивных веществ в различных частях организма.

Внутренняя доза радиации — *доза, полученная органами тела в результате воздействия радиоактивного вещества, проникшего внутрь организма при дыхании, с пищей или через раны.*

Доза эквивалентная, или эффективная, ожидаемая при внутреннем облучении, — *доза за время, прошедшее после поступления радиоактивных веществ в организм.*

Источниками доз радиации могут быть вещества, проникшие внутрь организма при еде, питье, дыхании, через порезы или раны. Размер радиационной дозы зависит:

- 1) от качественного и количественного состава (тип распада, активность) радионуклидов в продуктах питания (питьевой воде или во вдыхаемом воздухе);
- 2) химической формы радионуклида и его состояния (молекулярно-дисперсное, аэрозоль, коллоид);
- 3) путей проникновения (пероральный, ингаляционный, через кожу);
- 4) скорости и продолжительности его проникновения в организм;
- 5) усвояемости изотопа из желудочно-кишечного тракта или легких;
- 6) характера его распределения, в частности — от склонности к отложению в жизненно важном органе этого организма;
- 7) скорости выведения радионуклида из критического органа и организма в целом (т.е. от времени его нахождения в организме, которое зависит от периода его физического по-

лураспада и скорости выведения из организма) и ряда других факторов.

Для определения скорости поступления радионуклидов в организм человека необходимо знать такие параметры, как интенсивность дыхания, потребление питьевой воды и пищи, а для оценки дозы от попавших внутрь человека радионуклидов — параметры самого человека и некоторых его органов.

Радиоактивные изотопы при попадании в организм распределяются в нем в тех органах, где уже имеются стабильные изотопы этого элемента или химически подобные ему. Известно, что мягкая биологическая ткань примерно на 75% состоит из воды, кости — из фосфата кальция, в состав гемоглобина крови входит железо и т.д. Третий распределяется равномерно по всему организму, фосфор на 65% усваивается костями, железо на 70% переходит в кровь. В связи с неравномерностью распределения радиоактивных изотопов в организме и, следовательно, неравномерностью облучения различных органов при расчете доз при внутреннем облучении вводится понятие критического органа.

Критический орган — *орган или ткань, часть тела, облучение которых в данных условиях может причинить наибольший ущерб здоровью облученного лица или его потомства.*

Для человека критические органы — кроветворные органы, желудочно-кишечный тракт, эндокринные железы.

Орган является критическим, если он усваивает наибольшее количество радиоактивного вещества, поступившего в организм, играет важную роль в жизнедеятельности всего организма и обладает высокой радиочувствительностью. Установлены три группы критических органов и предельно допустимые дозы (ПДД) при внешнем и внутреннем облучении для каждой из групп.

Группы критических органов — *критические органы, отнесенные к I, II или III группам в порядке убывания радиочувствительности.* Для них устанавливают разные значения основного дозового предела. В группу I критических органов включены гонады, все тело, красный костный мозг. В группу II — мышцы, щитовидная железа, жировая ткань, печень, почки, селезенка, желудочно-кишечный тракт, легкие, хрусталики глаз и другие органы, не относящиеся к группам I и III. В группу III — кожный покров, костная ткань, кисти, предплечья, голени и стопы.

Вследствие радиоактивного распада и минерального обмена происходит уменьшение концентрации каждой порции

радионуклида, ассимилированной в организме. Количество радиоактивного изотопа в организме (при однократном введении) уменьшается в результате радиоактивного распада (λ) и биологического выведения (λ_6). Оба процесса идут независимо друг от друга и могут быть охарактеризованы эффективной постоянной выведения $\lambda_{\text{эфф}}$, показывающей скорость изменения содержания радиоактивного изотопа в критическом органе:

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda + \lambda_6. \quad (8.25)$$

Для расчета поглощенных и эффективных доз, создаваемых в организме или критическом органе, используется понятие эффективного периода полувыведения радионуклидов из организма:

$$T_{\text{эфф}} = \frac{T_{1/2} T_6}{T_{1/2} + T_6}, \quad (8.26)$$

где $T_{\text{эфф}}$ — эффективный период полувыведения; $T_{1/2}$ — период физического полураспада; T_6 — период биологического полувыведения радионуклида в процессе минерального обмена ($T_{\text{эфф}}$ — время, за которое количество радиоактивного изотопа в критическом органе уменьшится в два раза).

Динамика накопления эквивалентной дозы от излучения радионуклидов, находящихся внутри организма, определяется сочетанием кинетики поступления радионуклида в организм с кинетикой выхода его из организма. Общая доза складывается из дозы, полученной в ходе процесса поступления радионуклида и из дозы, полученной уже после того, как поступление радиоактивных веществ было прекращено.

С точки зрения кинетики накопления дозы возможны два предельных случая: 1) однократная доза, когда время поступления радионуклида в организм очень мало; 2) хроническое поступление, когда человек постоянно пьет радиоактивную воду или дышит радиоактивным воздухом.

Эквивалентная тканевая доза при поступлении в организм нескольких радионуклидов (или одного радионуклида, но со сложной схемой распада):

$$D_t = 73,8 C_0 T_{\text{эфф}} \sum_i n_i E_i \left(1 - e^{-\frac{0,693t}{T_{\text{эфф}}}} \right) W_{R,i}, \quad (8.27)$$

где $T_{\text{эфф}}$ и t измерены в сутках.

Если в объекте облучения одновременно находятся α -, β - и γ -излучающие изотопы, то доза, полученная объектом облучения, является суммой соответствующих доз:

$$D_{\alpha, \beta, \gamma} = D_{\alpha} + D_{\beta} + D_{\gamma}. \quad (8.28)$$

Условия безопасности при работе с источниками излучения требуют, чтобы доза была меньше предельно допустимой дозы, $D_{\text{пдд}}$, т.е. $D \leq D_{\text{пдд}}$.

8.2. Методы дозиметрического контроля

В индивидуальной дозиметрии применяют различные ядерно-физические методы, детекторы ионизирующего излучения и технические средства (системы и приборы) на их основе.

Система контроля и учета индивидуальных доз облучения обеспечивает передачу дозиметрической информации в Единую государственную систему контроля и учета индивидуальных доз облучения граждан РФ (ЕСКИД РФ), которая определяет виды индивидуальных доз облучения, подлежащих сбору, учету и контролю, регламентирует деятельность по сбору информации об индивидуальных дозах облучения, а также содержит порядок осуществления контроля и учета индивидуальных доз облучения граждан.

В методах дозиметрии, основанных на использовании ионизационных камер, измеряют разряд конденсаторной камеры, вызванный излучением, и по нему определяют дозу фотонного излучения. Полупроводниковые дозиметры с применением p - n и p - i - n диодов основаны на изменении их параметров вследствие воздействия ионизирующего излучения. Диапазон измерения дозы с помощью таких дозиметров от 0,01 мЗв до 1,0 Зв по индивидуальной эквивалентной дозе. Фотопленочный метод с компенсирующими фильтрами для фотонного излучения «открытой» пленкой для β -излучения основан на измерении почернения эмульсии, вызванного облучением и зависящего от дозы. Проявленные пленки сравнивают с образцами, облученными известными дозами. Нижний предел измерения 0,1–0,2 мЗв. Метод может использоваться и для контроля β -излучения, но его чувствительность сильно зависит от энергии β -частиц. Термолюминесцентный метод основан на использовании активированных добавками веществ, надолго запаасающих энергию, переданную им излучением, и освобождающих ее при нагревании в виде фотонов термолюминесценции. Этот метод обладает широким диапазоном

по дозам — от 10 мкЗв до 1,0 Зв по индивидуальной эквивалентной дозе. В качестве люминофоров применяют алюмофосфатные стекла, активированные марганцем; монокристаллы фторида лития, активированные магнием и титаном; монокристаллы фторида лития, активированные магнием, фосфором и медью; монокристаллы корунда; поликристаллы бората магния, активированные диспрозием. Наряду с термолюминесцентным используют радиофотолюминесцентный метод, заключающийся в образовании в люминофоре под действием радиации стабильных центров люминесценции. При дополнительном возбуждении люминофора ультрафиолетовым светом возникает люминесценция, которая служит мерой поглощенной энергии. Метод обеспечивает диапазон измерений 0,1—5000 мЗв. Его особенностью является то, что информация о зарегистрированной дозе не утрачивается в процессе считывания. Отжиг детектора можно проводить по мере необходимости.

Электронные прямопоказывающие дозиметры основаны на применении дискретных детекторов: газоразрядных счетчиков, полупроводниковых или сцинтилляционных детекторов. Эти дозиметры обеспечивают обработку информации с детекторов и представление результатов измерения дозы и (или) мощности дозы на прямопоказывающие цифровое, аналоговое или цифро-аналоговое табло в реальном времени. Диапазон измерения фотонного и β -излучения таких дозиметров 1—1,0 Зв. Дозиметры обеспечивают измерение не только интегральной дозы и мощности дозы, но и сигнализацию о превышении заданных значений дозы и мощности дозы. В дозиметрах со сцинтилляционными детекторами применяют малогабаритные сцинтилляторы с малогабаритными ФЭУ или фотодиодами. Преимуществом приборов со сцинтилляционными и спектрометрическими полупроводниковыми детекторами является возможность измерения спектра излучения.

При аварийном контроле облучения кожи применяют многослойные дозиметры, например многослойные термолюминесцентные дозиметры, обеспечивающие измерение глубинного распределения доз в коже до глубин 500 мг/см².

При аварийном облучении наряду с применением индивидуальных дозиметров аварийного контроля могут быть привлечены специализированные лаборатории, использующие методы ретроспективной дозиметрии. К ним относятся методы, основанные на подсчете частоты появления хромосомных aberrаций в лимфоцитах периферической крови или подсче-

те концентрации клеток в пункции костного мозга. При наличии зубов, удаленных по медицинским показаниям или у пострадавших при аварии, по сигналу ЭПР образцов эмалей зуба может быть определена эквивалентная доза фотонного излучения. По сигналу ЭПР образцов ногтей может быть определена поглощенная доза β -фотонного излучения в месте отбора пробы, а по образцам волос с различных участков кожи, образцам тканей одежды пострадавшего и сопутствующих предметов может быть определено распределение поглощенной дозы фотонного излучения по поверхности тела пострадавшего.

Твердотельные трековые детекторы основаны на том, что сильно ионизирующие частицы, такие как осколки деления, α -частицы и протоны, создают структурные повреждения в различных материалах, например в минералах, стеклах и пластиках. Путем химического травления поверхности детектора специально подобранными реагентами зона повреждения вдоль трека частицы может быть удалена и трек увеличен до размеров, видимых в оптический микроскоп. Применение электрохимического травления позволяет добиться дополнительного многократного увеличения размеров трека, что облегчает счет треков с помощью микроскопа с малым увеличением. В случае применения пленочных полимерных детекторов реализуют электроискровой способ автоматического счета треков. Твердотельные трековые детекторы практически не чувствительны к γ -излучению.

Пузырьковые детекторы представляют собой упругий полимер с внедренными в него каплями перегретой жидкости. Выделение небольшой энергии в перегретой жидкости при образовании нейтронами ядер отдачи приводит к появлению пузырьковой пара, видимых невооруженным глазом. Плотность пузырьков пропорциональна дозе нейтронов. Детектор — полностью пассивный прибор, который может храниться долгое время перед использованием. Он имеет высокую чувствительность к нейтронам и нечувствителен к фотонам. Набор пузырьковых детекторов применяется для спектрометрии нейтронов.

8.3. Биологическое действие излучений

Радиация вредна для жизни. Малые дозы облучения могут «запустить» цепь событий, приводящих к раку или генетическим повреждениям. При больших дозах радиация способна разрушать клетки, повреждать ткани органов и явиться

причиной гибели организма. Повреждения, вызываемые большими дозами облучения, проявляются в течение нескольких часов или дней, раковые заболевания — спустя много лет после облучения, врожденные пороки развития, вызываемые повреждением генетического аппарата, — лишь в следующем или последующих поколениях.

Чувствительность разных биологических материалов к действию ионизирующего излучения существенно различна. Чем больше возникает изменений в ткани под влиянием радиации, тем ткань более радиочувствительна, и наоборот, способность организмов или отдельных тканей не давать патологических изменений при действии ионизирующих излучений характеризует степень их радиорезистентности, т.е. устойчивости к радиации.

Радиочувствительность — *восприимчивость клеток, тканей или живых организмов к действию ионизирующих излучений*. Мерой радиочувствительности служит доза излучения, вызывающая гибель 50% особей (ЛД₅₀). Организмы сильно различаются по радиочувствительности. Так, ЛД₅₀ для собак составляет 2,5 грей (Гр), для человека — 2,5–3,5 Гр, для мышей — 6–15 Гр, для птиц и рыб — 8–20 Гр, для змей — 80–100 Гр, для насекомых — 10–100 Гр, для растений — 10–1500 Гр.

Радиорезистентность — *устойчивость живых организмов к действию ионизирующих излучений*.

Наибольшей радиочувствительностью обладают половые клетки, белые кровяные тельца, костный мозг, селезенка и лимфатические узлы. Весьма чувствителен также эндотелий желудочно-кишечного тракта, а также центральная нервная система. Костная и мышечная ткани наиболее радиорезистентны. Радиочувствительность клеток зависит от их физиологического состояния: при усилении функциональной активности она повышается. У клеток, находящихся в начальной стадии усиленного деления, радиочувствительность наиболее высока. Среди зрелых форм клетки радиочувствительность тем меньше, чем старше клетка.

Эффекты действия ионизирующих излучений на живой организм делят на пороговые, т.е. детерминистские (нестохастические) и на беспороговые вероятностные (стохастические).

Эффекты облучения детерминированные — *клинически выявляемые вредные биологические эффекты, вызванные ионизирующим излучением, в отношении которых предполагается существование порога, ниже которого эффект отсутствует, а выше — тяжесть эффекта зависит от дозы*.

Биологическое воздействие обычно пропорционально радиационной поглощенной дозе. Для возникновения детерминированных эффектов необходимо превышение определенной дозы, после которой могут возникнуть такие проявления, как лучевая болезнь, поражение кожи, катаракта. Тяжесть развития этих эффектов зависит от степени превышения пороговой дозы облучения.

Эффекты облучения стохастические (вероятностные или беспороговые) — *вредные биологические эффекты, вызванные ионизирующим излучением, не имеющие дозового порога возникновения, вероятность возникновения которых пропорциональна дозе и для которых тяжесть проявления не зависит от дозы.*

К числу беспороговых стохастических эффектов радиации относятся злокачественные новообразования и наследственные изменения. Здесь от дозы зависит только вероятность их возникновения, но не тяжесть заболевания.

В зависимости от вида излучений, дозы облучения и его условий возможны различные виды лучевого поражения. Это острая лучевая болезнь (ОЛБ), хроническая лучевая болезнь, различные клинические формы с преимущественно локальным поражением отдельных органов, которые могут характеризоваться острым или хроническим течением; это отдаленные последствия, например возникновение злокачественных опухолей, катаракты, стерильности, склеротических изменений.

Тяжесть поражения организма зависит от того, получает ли организм одну и ту же дозу сразу, в течение нескольких минут или часов (острое облучение), или в несколько приемов (дробное, пролонгированное облучение), или в течение месяцев или лет (хроническое облучение). Большинство органов успевает в той или иной степени залечить радиационные повреждения и поэтому организм лучше переносит серию мелких доз и хроническое облучение, нежели суммарную дозу облучения, полученную за один прием. Эквивалентная доза в 5 Зв, полученная за короткое время при облучении всего организма, приводит к смертельному исходу. Однако такая же доза, полученная человеком равномерно в течение всей его жизни, не приводит к видимым изменениям его состояния.

Радиация по-разному действует на людей в зависимости от пола и возраста, состояния организма, его иммунной системы и т.п. Дети гораздо более чувствительны к действию радиации, чем взрослые. Это относится как ко всему организ-

му, так и к отдельным органам. Так, сравнительно небольшие дозы, применяемые в лучевой терапии, могут замедлить или вовсе остановить у них рост костей, что приводит к развитию аномалий скелета. Многие органы взрослого человека переносят без существенных изменений весьма большие лучевые нагрузки: легкие — до 10 Гр, почки — до 20 Гр, печень — до 40 Гр, мочевого пузыря — до 55 Гр, зрелая хрящевая ткань — до 70 Гр.

Очень большие дозы облучения, порядка 100 Гр, вызывают настолько сильное поражение центральной нервной системы, что смерть наступает в течение нескольких часов или дней. При дозах в десятки грей поражение центральной нервной системы приводит к гибели человека через 1–2 недели от кровоизлияний в желудочно-кишечном тракте. При дозах от 5 до 10 Гр может не произойти серьезных повреждений желудочно-кишечного тракта, тем не менее смерть наступает в течение месяца с момента облучения из-за разрушения клеток красного костного мозга. От дозы 3–5 Гр возникает тяжелая лучевая болезнь с резким нарушением кроветворной функции костного мозга и других органов, при которой в течение одного-двух месяцев погибает половина облученных. При дозах 1–2 Гр возникает легкая или средней тяжести лучевая болезнь: все облученные могут быть спасены и даже со временем полностью вылечены.

Естественные источники ионизирующего излучения (космические лучи, естественная радиоактивность почвы, воды, воздуха, а также радиоактивность, содержащаяся в теле человека) создают в среднем мощность эквивалентной дозой 0,00125 Гр в год.

Гораздо лучше переносит организм локальные облучения, хотя при этом важно, какой орган или система оказались в поле облучения и какая на них воздействовала доза. При местном облучении, например с целью лечения злокачественных опухолей, применяют (при защите всего организма) высокие дозы (60–100 Гр за 3–4 недели) γ -лучей.

При взаимодействии ионизирующего излучения с живыми тканями в организме зарождаются активные центры радиационно-химических реакций. Излучение может поглощаться макромолекулами белков, нуклеопротеидов, структурами внутриклеточных мембран. В этом случае говорят о *прямом действии* излучения. Поскольку у человека основную часть массы тела составляет вода (около 75%), первичные процессы определяются поглощением излучения водой клеток и

ионизацией молекул воды с образованием высокоактивных в химическом отношении радикалов OH^- и H^+ . Последующее повреждение биомолекул химически активными продуктами радиолиза воды называют *непрямым (косвенным) действием* излучения. В зависимости от величины поглощенной дозы и индивидуальных особенностей организма изменения могут быть *обратимыми* или *необратимыми*.

Из многих начальных повреждений наибольшее важны повреждения структур ДНК и внутриклеточных мембран. Молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), представляющие главную часть наследственного вещества, имеют нитевидную форму в виде двойных спиралей. При облучении нити ДНК резко скручиваются, нарушается спиральное строение молекулы. Одновременно происходит разрушение двойных спиралей ДНК и внутримолекулярная полимеризация, раскрытие двойных спиралей, разветвление и т.п.

Повреждения внутриклеточных структур приводят к изменению метаболических процессов в клетках, следствием чего является появление новых нарушений уже после окончания воздействия радиации. Например, нарушения строения нуклеотидов и их последовательностей в ДНК и РНК ведут к дефициту необходимых для нормальной жизнедеятельности продуктов матричного синтеза, а также к наработке несвойственных клетке, «чужих» для нее продуктов. Нарушение структуры ферментов приводит к замедлению ферментативных реакций, накоплению аномальных метаболитов, часть которых имеют свойства токсинов. В результате возникают различные нарушения и даже гибель клетки. Однако возникшие повреждения могут быть залечены с восстановлением нормальной жизнедеятельности клетки. Чем выше доза облучения, тем больше возникает первичных повреждений и тем меньше возможность их полного восстановления.

Количество повреждений ДНК, возникающих в результате облучения, достаточно велико. Так, например, при облучении в дозе 1 Гр в каждой клетке человека возникает 1000 одиночных и 200 двойных разрывов. Каждое из этих событий могло бы иметь фатальные последствия, если бы не существовало системы, способной ликвидировать большинство возникших повреждений ДНК. Существование в клетках механизмов и ферментных систем, обеспечивающих восстановление начальных повреждений ДНК, обусловлено необходимостью поддержания стабильности генома, восстановления от постоянно возникающих повреждений ДНК в результате воз-

действия радиационного фона, присутствия в среде химических мутагенов, нарушений, случайно возникающих в процессе жизнедеятельности клеток.

Еще одним важным для организма результатом лучевого повреждения ДНК является возникновение наследуемых повреждений генетического материала — мутаций, следствием которых может быть злокачественное перерождение соматических клеток (*клеток тела*) или дефекты развития у потомства. Вызванное облучением повреждение ДНК и процесс восстановления ее повреждений способствуют внедрению в геном клетки или активации онковирусов, ранее существовавших в геноме в репрессивном состоянии.

Другая мишень действия радиации на клетки — внутриклеточные мембраны. Активация под влиянием облучения реакций свободнорадикального перекисного окисления липидов приводит к деструктивным изменениям мембран, к нарушениям активного транспорта веществ через мембраны, снижению ионных градиентов в клетке, к выходу ферментов из мест их локализации, поступлению их в ядро и к гибели клетки.

После разрушения клеток в ткани начинают ускоренно делиться здоровые клетки, восполняя утеранные. Однако регенерирующим способностям тканей есть предел. Пока доза облучения разрушает клетки в рамках регенеративных способностей ткани, еще не заметно действие радиации, но как только доза вызывает разрушение клеток в количестве, превышающем регенеративные способности ткани, она не справляется со своими функциями так, что начинают проявляться функциональные расстройства. Это — порог дозы, после которого появляются детерминированные эффекты. Тяжесть этих эффектов прямо зависит от дозы облучения (табл. 8.4).

При низких дозах эти эффекты непродолжительны, но при больших дозах они носят устойчивый характер. При облучении в дозе более 1 Зв развивается лучевая болезнь легкой степени, при дозе 2 Зв — средней тяжести, при дозе выше 3 Зв — тяжелая форма, при дозе более 4 Зв — крайне тяжелая форма, а доза разового облучения на все тело 6 Зв считается смертельной. К детерминированным эффектам можно отнести еще и лучевые ожоги. Наиболее тяжело проявляются последствия облучения всего тела по сравнению с облучением отдельных частей тела или органов. При этом чем меньше время, за которое получена доза, тем тяжелее лучевое поражение. Например, доза в 2,5 Зв за сутки приведет

Воздействие различных доз облучения на человеческий организм

Доза, Гр	Причина и результат воздействия
$(0,7-2) \cdot 10^{-3}$	Доза от естественных источников в год
0,05	Предельно допустимая доза профессионального облучения в год
0,1	Уровень удвоения вероятности генных мутаций
0,25	Однократная доза оправданного риска в чрезвычайных обстоятельствах
1,0	Доза возникновения острой лучевой болезни
3—5	Без лечения 50% облученных умирает в течение 1—2 месяцев вследствие нарушения деятельности клеток костного мозга
10—50	Смерть наступает через 1—2 недели вследствие поражения главным образом желудочно-кишечного тракта
100	Смерть наступает через несколько часов или дней вследствие повреждения центральной нервной системы

к развитию острой лучевой болезни средней тяжести, а равномерно растянутая на 50 лет не вызовет никаких изменений.

Пороговые (детерминированные) эффекты возникают, когда число клеток, погибших в результате облучения, потерявших способность воспроизводства или нормального функционирования, достигает критического значения, при котором заметно нарушаются функции пораженных органов.

При облучении возникают незлокачественные локальные повреждения кожи — лучевой ожог, катаракта глаз, повреждение половых клеток и др. Время появления максимального эффекта также зависит от дозы: чем выше доза, тем быстрее наступают последствия. Нестохастические эффекты проявляются лишь при высоком или аварийном облучении всего тела и отдельных органов, причем порог возникновения эффекта зависит и от того, какой орган подвергся облучению.

Стохастические (вероятностные) эффекты, такие как злокачественные новообразования, генетические нарушения, могут возникать при любых дозах облучения. С увеличением дозы повышается не тяжесть этих эффектов, а вероятность их появления. Для количественной оценки частоты возможных стохастических эффектов принята гипотеза о линейной беспороговой зависимости вероятности отдаленных послед-

ствий от дозы облучения с коэффициентом риска, примерно равным $7 \cdot 10^{-2}$ Зв.

Основными стохастическими эффектами являются канцерогенные и генетические. Поскольку эти эффекты имеют вероятностный характер и длительный скрытый период, измеряемый годами и десятками лет после облучения, они трудно обнаруживаемы. К канцерогенным эффектам относятся поражения крови, кроветворных органов, новообразования и опухоли. Генетические эффекты — врожденные физические и психические уродства — возникают в результате мутаций и других нарушений в половых клеточных структурах, ведающих наследственностью. Выход обоих эффектов мало зависит от мощности дозы, а определяется суммарной накопленной дозой.

Лучевая болезнь — заболевание, возникающее в результате воздействия различных видов ионизирующих излучений и характеризующееся симптомами, зависящими от вида поражающего излучения, его дозы, локализации источника радиоактивных веществ, распределения дозы во времени и теле человека.

У человека возможны молниеносная, острая, подострая и хроническая лучевая болезнь, которая проявляется поражением органов кроветворения, нервной системы, желудочно-кишечного тракта и др.

При однократном облучении дозы радиационного воздействия, ведущие к развитию лучевой болезни, равны: для общего облучения 1 Зв, а для местного — 10 Зв. При продолжительном общем облучении острая лучевая болезнь развивается при дозах 1—1,5 Зв. Здесь ведущая роль принадлежит прямому радиационному поражению клеток критических систем организма. В зависимости от дозы облучения в роли критических выступают разные системы, что и определяет клиническую форму. Какая система окажется критической, зависит как от уровня ее радиочувствительности, так и от скорости развития смертельных исходов при повреждении данной системы.

Особенностью воздействия ионизирующего излучения является его онкогенная направленность. Рак — наиболее серьезное из всех последствий облучения человека при малых дозах. Обширные обследования, охватившие 100 000 человек, переживших атомные бомбардировки Хиросимы и Нагасаки, показали, что рак является единственной причиной повышенной смертности в этой группе населения. Рак развивается спустя 10—20 лет у незначительного числа людей, подвергших-

ся облучению, но каждый облученный имеет дополнительный шанс заболеть раком, что зависит от полученной дозы.

Комитет по изучению радиационных эффектов при ООН (НКДАР) в своих оценках опирается на два основных допущения. Согласно первому: не существует никакой пороговой дозы, за которой отсутствует риск заболевания раком. Любая сколь угодно малая доза увеличивает вероятность заболевания раком для человека, получившего эту дозу, и всякая дополнительная доза облучения еще более увеличивает эту вероятность. Второе допущение заключается в том, что вероятность, или риск, заболевания возрастает прямо пропорционально дозе облучения: при удвоении дозы риск удваивается, при получении трехкратной дозы утраивается и т.д. При таком допущении возможна переоценка риска в области малых доз, но невозможна его недооценка.

Существуют факторы, способные изменять радиочувствительность клеток, тканей и организма в целом. Они называются радиомодифицирующими агентами.

Радиомодификация — *искусственное ослабление или усиление реакций биологических объектов на действие ионизирующих излучений; способ управления радиочувствительностью с помощью изменения условий, в которых происходит облучение того или иного организма.*

Радиобиологическим эффектом можно управлять двумя способами: введением в организм чуждых ему веществ (например, радиопротекторов) и направленным стимулированием защитных функций организма (введение веществ, свойственных данному организму, гипоксия и др.).

Радиозащитные средства — *средства защиты от поражающего действия ионизирующего излучения. Они могут быть химическими, биологическими или физическими.*

К настоящему времени апробированы тысячи препаратов в поисках эффективных модификаторов лучевого поражения. Некоторые из них ослабляют поражение при введении в организм до облучения, но они неэффективны в пострadiационный период. Такие препараты получили общее название *радиопротекторов*. Сейчас неизвестны вещества, способные полностью защитить человека от действия излучения, но есть частично защищающие организм от излучения. К ним относятся азид и цианид натрия, вещества, содержащие сульфгидрильные группы и др.

Радиопротекторы — *вещества, введение которых перед облучением в среду с биологическими объектами или в орга-*

низм животных и человека снижает поражающее действие ионизирующего излучения.

Относясь к веществам разных химических классов и обладая различными механизмами противолучевого действия, они имеют сходство в характере влияния на клеточный метаболизм: введенные в радиозащитных дозах, эти препараты всегда отклоняют его параметры за пределы физиологической нормы. «Биохимический шок» обуславливает высокую токсичность радиопротекторов при введении в радиозащитных дозах, особенно при их многократном введении.

Радиопротекторы частично предотвращают возникновение химически активных радикалов, которые образуются под воздействием излучения. Некоторые из них вступают в химическую реакцию с попадающими в организм радиоактивными изотопами и нейтрализуют их, образуя нейтральные вещества, легко выводимые из организма. Одни радиопротекторы действуют в течение короткого промежутка времени, время действия других более длительное.

Радиопротекторы — достаточно вредные для организма вещества, поэтому им ищут замену, в частности, на вещества, имеющие сродство к организму. В ходе поиска менее токсичных препаратов, пригодных для систематического приема, были получены препараты, дающие небольшой, но зато не сопряженный с неблагоприятным побочным действием радиозащитный эффект. Такие противолучевые препараты выделены в самостоятельную группу *средств повышения радиорезистентности организма*. Препараты, влияющие на развитие начальных этапов лучевого поражения и тем самым ослабляющие его тяжесть при введении в ранние сроки после облучения, называются *«средствами ранней патогенетической терапии лучевых поражений»*. В отдельную группу выделяют *средства борьбы с проявлениями первичной реакции на облучение*.

Некоторые пищевые вещества обладают профилактическим радиозащитным действием или способностью связывать и выводить из организма радионуклиды. К ним относятся полисахариды (пектин, декстрин, липополисахариды, находящиеся в листьях винограда и чая), фенольные и фитиновые соединения, этиловый спирт, жирные кислоты, микроэлементы, витамины, ферменты, гормоны. Радиоустойчивость организмов повышают некоторые антибиотики и наркотики.

К радиозащитным соединениям относятся витамины группы В и С. Сама аскорбиновая кислота не обладает за-

щитным действием, но она усиливает действие витаминов В и Р. Совместное действие витаминов Р и С восстанавливает нормальную эластичность и проницаемость стенок кровеносных сосудов. Витамины В1, В3, В6, В12 улучшают регенерацию кроветворения, ускорение восстановления эритроцитов и лейкоцитов. Если излучение снижает свертываемость крови, то витамины Р и К1 нормализуют протромбиновый индекс. Повышает устойчивость организма к развитию лучевой болезни парааминобензойная кислота.

Существуют вещества, внутриклеточное содержание которых усиливает радиобиологический эффект. Это кислород, гидроперекиси липидов, группа хинонов и др. Целенаправленное изменение эндогенного фона радиорезистентности важно в условиях длительного облучения организма, когда предъявляются повышенные требования к безвредности применяемых радиозащитных средств.

8.4. Техника безопасности

Приемлемость для общества рисков, связанных с воздействием излучения, обусловлена теми выгодами, которые могут быть получены от использования радионуклидов. Эти риски должны быть ограничены, что и является целью радиационной безопасности, которая определяет основные требования к радиационной защите и дает рекомендации, касающиеся порядка применения радиоактивных изотопов.

Рассмотрим некоторые базовые аспекты радиационной безопасности.

Атомное законодательство — система законов, определяющих политику безопасного для населения и окружающей среды применения атомной энергии. Включает: «атомные» законы, законодательные акты о защите окружающей среды, статьи уголовного кодекса, другие акты, определяющие общественные отношения при использовании атомной энергии.

Государственный санитарный надзор — контроль за соблюдением министерствами, ведомствами, предприятиями, учреждениями, фирмами и отдельными гражданами санитарных норм и правил; осуществляется санитарно-эпидемиологической службой.

Компетентный орган — любой национальный или международный регулирующий орган или организация, наделенные полномочиями для решения конкретных задач.

Контроль — действие, постоянно осуществляемое полномочными государственными органами и эксплуатирующей организацией по проверке выполнения требований норм правил и инструкций.

Критерии безопасности — установленные нормативно-техническими документами и (или) органами Государственного надзора и контроля значения параметров и (или) характеристик последствий аварий, при соблюдении которых обеспечивается безопасность ядерной установки.

Нормативы безопасности — государственные положения по обеспечению безопасности персонала, населения, окружающей среды.

Органы государственного надзора за радиационной безопасностью — органы, которые уполномочены правительством страны или ее субъектов осуществлять надзор за радиационной безопасностью.

Паспорт санитарный — документ, разрешающий организации в течение установленного периода времени проводить регламентированные работы с источниками ионизирующего излучения в конкретных помещениях, вне помещений или на транспортных средствах.

Предел дозы — величина годовой эффективной или эквивалентной дозы техногенного облучения, которая не должна превышать в условиях нормальной работы. Соблюдение предела годовой дозы предотвращает возникновение детерминированных эффектов, а вероятность стохастических эффектов сохраняется при этом на приемлемом (допустимом) уровне.

Предел годового поступления — допустимый уровень поступления данного радионуклида в организм в течение года, который при монофакторном воздействии приводит к облучению условного человека ожидаемой дозой, равной соответствующему пределу годовой дозы.

Радиационная безопасность — состояние защищенности настоящего и будущего поколения людей от вредного для их здоровья воздействия ионизирующего излучения.

Радиационный ущерб — ущерб, принесенный здоровью человека или его имуществу воздействием источников ионизирующего излучения.

Средство индивидуальной защиты — средство защиты персонала от внешнего облучения, поступления радиоактивных веществ внутрь организма и радиоактивного загрязнения кожных покровов.

Уровень вмешательства — *уровень радиационного фактора, при превышении которого следует проводить определенные защитные мероприятия.*

Меры радиационной защиты и безопасности могут быть приняты до начала какой-либо практической деятельности, что позволит изначально ограничить сопутствующее воздействие излучения, а также его вероятность. При вмешательстве в аварийную ситуацию, в которой события, приведшие к переоблучению персонала, уже произошли, смягчение опасных последствий возможно только за счет принятия восстановительных мер.

Практическая деятельность включает: производство источников излучений; использование излучений и радиоактивных веществ в медицине, исследованиях, промышленности, сельском хозяйстве и образовании; производство ядерной энергии, включая весь цикл работ (добычу и обогащение радиоактивных руд, эксплуатацию ядерных реакторов и установок топливного цикла, обращение с радиоактивными отходами; добычу угля, фосфатов и других минеральных руд, которые могут привести к увеличению облучения от природных радиоактивных веществ и др.).

Осуществление практической деятельности, связанной с радиоактивными источниками, приводит к некоторому облучению. Основной способ его сдерживания — ограничение получаемых при таком облучении доз. Базой является надежность конструкции установок и оборудования, а также правильные регламенты их эксплуатации, что служит цели ограничения вероятности возникновения событий, которые могут привести к незапланированному облучению, а также ограничения масштабов облучения при возникновении подобных событий.

Облучение регламентируется нормами и правилами.

Основной международной организацией в области радиационной безопасности является Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ), которое уполномочено устанавливать нормы безопасности в области атомной энергетики и связанных с ней направлениями деятельности. МАГАТЭ координирует усилия, предпринимаемые во всем мире в целях повышения ядерной безопасности, радиационной безопасности, безопасности перевозки и безопасности радиоактивных отходов, а также аварийной готовности.

Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ, IAEA) — *международная организация для развития сотрудничества в области мирного использования атомной энергии.*

Основополагающий сборник международных норм озаглавлен «Международные основные нормы безопасности для защиты от ионизирующих излучений и безопасного обращения с источниками излучения» (ОНБ-97), опубликован в 1997 г.

Организация работ по обеспечению радиационной безопасности РФ строится на базе международного законодательства.

Прежде всего, упомянем организации, несущие ответственность за радиационную безопасность в России.

Росатом (Россия) — *Государственная корпорация по атомной энергии (Госкорпорация «Росатом»)*. Является уполномоченным федеральным органом исполнительной власти, осуществляющим функции по проведению государственной политики, нормативно-правовому регулированию, оказанию государственных услуг и управлению государственным имуществом в сфере использования атомной энергии, развития и безопасного функционирования атомной энергетики, ядерного оружейного комплекса, ядерно-топливного цикла, атомной науки и техники, ядерной и радиационной безопасности и нераспространения ядерных материалов и технологий.

Ростехнадзор — *Федеральная служба России по экологическому, технологическому и атомному надзору*. Является регулирующим органом по Конвенции о ядерной безопасности и компетентным органом РФ по контролю за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением; осуществляет нормативное правовое регулирование по вопросам взимания платы за негативное воздействие на окружающую среду.

Минздрав России — *Министерство здравоохранения Российской Федерации*. Осуществляет функции по выработке государственной политики и нормативно-правовому регулированию в сфере здравоохранения, обязательного медицинского страхования, обращения лекарственных средств для медицинского применения, включая вопросы организации профилактики заболеваний, в том числе инфекционных заболеваний и СПИДа, медицинской помощи, медицинской реабилитации и медицинских экспертиз, фармацевтической деятельности, включая обеспечение качества, эффективности и безопасности лекарственных средств для медицинского применения, обращения медицинских изделий, санитарно-эпидемиологического благополучия населения, курортного дела, а также по управлению государственным имуществом и оказанию государственных услуг в сфере здравоохранения.

Санитарно-эпидемиологическая служба России — система государственных учреждений России, осуществляющих государственный санитарный надзор, а также разработку и проведение санитарно-профилактических и противоэпидемических мероприятий.

Санитарно-эпидемиологическая станция (СЭС) — основное специализированное учреждение санитарно-эпидемиологической службы, в задачи которого входят обеспечение санитарно-эпидемиологического благополучия населения, выявление и ликвидация вредных для человека влияний среды его обитания, оценка и прогнозирование состояния здоровья населения.

Федеральное агентство по здравоохранению и социальному развитию силами Санитарно-эпидемиологической службы (СЭС) и ее радиологического отдела осуществляет контроль радиационной обстановки при производстве, применении, хранении, транспортировке радиоактивных материалов и захоронении радиоактивных отходов, ведет учет всех имеющих в РФ источников ионизирующего излучения, контролирует медико-санитарное обеспечение и охрану здоровья граждан, условия деятельности которых связаны с воздействием ионизирующего излучения. СЭС выдает заключения для получения лицензий на право деятельности, связанной с использованием атомной энергии, а также осуществляет надзор за работой с радиоактивными изотопами, обеспечивая радиационную защиту населения.

Радиационная безопасность персонала, населения и природной среды считается обеспеченной, если соблюдаются основные принципы радиационной безопасности и требования радиационной защиты, установленные Федеральными законами от 9 января 1996 г. «О радиационной безопасности населения» и от 30 марта 1999 г. «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения», нормами радиационной безопасности (НРБ-99/2009) и санитарными правилами (ОСП-99/2010).

Нормы радиационной безопасности (НРБ) — документ, регламентирующий в России допустимые уровни воздействия ионизирующих излучений на живой организм с учетом облучения человека извне и изнутри. В основу НРБ положены предельно допустимые дозы (ПДД) для различных критических органов и тела человека в целом.

В 1999 г. Минздрав России (Департамент госсанэпиднадзора), развивая Государственные санитарно-эпидемиологи-

ческие правила и нормативы по проблеме 2.6.1 «Ионизирующее излучение, радиационная безопасность» издал Нормы радиационной безопасности (НРБ-99), СП 2.6.1.758-99 (далее — Нормы). Санитарные правила НРБ-99/2009 (далее — НРБ) являются новым изданием НРБ-96, частично переработанным и дополненным.

Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009) содержат:

- требования к ограничению техногенного облучения в контролируемых условиях;
- требования к защите от природного облучения в производственных условиях;
- требования к ограничению облучения населения (ограничение техногенного облучения в нормальных условиях; ограничение природного облучения; ограничение медицинского облучения);
- требования по ограничению облучения населения в условиях радиационной аварии;
- требования к контролю за выполнением норм безопасности.

В НРБ даны значения допустимых уровней радиационного воздействия: в приложении П1 — значения дозовых коэффициентов, предела годового поступления с воздухом и допустимой среднегодовой объемной активности в воздухе отдельных радионуклидов для персонала; в приложении П-2 — значения дозовых коэффициентов, величин предельного годового поступления с воздухом и пищей, допустимой объемной активности во вдыхаемом воздухе и удельной активности в воде отдельных радионуклидов для населения; в приложении П-3 — распределение соединений элементов по типам при ингаляции; в приложении П-4 — минимально значимая удельная активность (МЗУА) и активность в помещении или на рабочем месте (МЗА); в приложении П-5 — критерии вмешательства на загрязненных территориях.

Нормы радиационной безопасности применяются для обеспечения безопасности человека в условиях воздействия на него ионизирующего излучения. Требования и нормативы, установленные Нормами, являются обязательными для всех юридических лиц, в результате деятельности которых возможно облучение людей, а также для администраций субъектов РФ, местных органов власти, граждан РФ, иностранных граждан и лиц без гражданства, проживающих на территории РФ.

Нормы распространяются на следующие виды воздействия ионизирующего излучения на человека:

- в условиях эксплуатации техногенных источников излучения;
- в результате радиационной аварии;
- от природных источников излучения;
- медицинском облучении.

Требования Норм и правил не распространяются на источники излучения, создающие при любых условиях обращения с ними: индивидуальную годовую эффективную дозу в пределах 10 мкЗв; индивидуальную годовую эквивалентную дозу в коже до 50 мЗв и в хрусталике до 15 мЗв; коллективную эффективную годовую дозу до 1 чел·Зв. Они не распространяются на космическое излучение на поверхности Земли и внутреннее облучение человека, создаваемое природным калием.

Для обеспечения радиационной безопасности при нормальной эксплуатации источников излучения необходимо руководствоваться следующими основными принципами:

- непревышение допустимых пределов индивидуальных доз облучения граждан от всех источников излучения (принцип нормирования);
- запрещение всех видов деятельности по использованию источников излучения, при которых полученная для человека и общества польза не превышает риск возможного вреда, причиненного дополнительным облучением (принцип обоснования);
- поддержание на возможно низком и достижимом уровне с учетом экономических и социальных факторов индивидуальных доз облучения и числа облучаемых лиц при использовании любого источника излучения (принцип оптимизации).

Устанавливаются следующие категории облучаемых лиц:

- персонал (группы А и Б);
- все население, включая лиц из персонала, вне сферы и условий их производственной деятельности.

Для категорий облучаемых лиц устанавливаются три класса нормативов:

- основные пределы доз (приведены в табл. 8.5);
- допустимые уровни монофакторного воздействия (для одного радионуклида, пути поступления или одного вида внешнего облучения), являющиеся производными от основных пределов доз: пределы годового поступления, допусти-

Основные пределы доз

Нормируемые величины	Пределы доз	
	персонал (группа А)	население
Эффективная доза	20 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 50 мЗв в год	1 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 5 мЗв в год
Эквивалентная доза за год: — в хрусталике глаза	150 мЗв	15 мЗв
— в тканях кожных покровов	500 мЗв	50 мЗв
— в кистях и стопах	500 мЗв	50 мЗв

мые среднегодовые объемные активности и среднегодовые удельные активности и др.;

- контрольные уровни (дозы, уровни, активности, плотности потоков и др.). Их значения должны учитывать достигнутый в организации уровень радиационной безопасности и обеспечивать условия, при которых радиационное воздействие будет ниже допустимого.

Основные пределы доз облучения не включают в себя дозы от природного и медицинского облучения, а также дозы вследствие радиационных аварий. Эффективная доза для персонала не должна превышать за период трудовой деятельности (50 лет) — 1000 мЗв (т.е. 1 Зв), а для населения за период жизни (70 лет) — 70 мЗв. При одновременном воздействии на человека источников внешнего и внутреннего облучения годовая эффективная доза не должна превышать пределов доз, приведенных в табл. 8.5.

Для женщин в возрасте до 45 лет, работающих с источниками излучения, вводятся дополнительные ограничения: эквивалентная доза на поверхности нижней части области живота не должна превышать 1 мЗв в месяц, а поступление радионуклидов в организм за год не должно быть более 1/20 предела годового поступления для персонала.

Для студентов и учащихся старше 16 лет, проходящих профессиональное обучение с использованием источников излучения, годовые дозы не должны превышать значений, установленных для персонала группы Б.

Лица, подвергшиеся облучению в эффективной дозе, превышающей 100 мЗв в течение года, при дальнейшей работе не

должны подвергаться облучению с дозой свыше 20 мЗв/год. Облучение эффективной дозой свыше 200 мЗв в течение года рассматривается как потенциально опасное. Лица, подвергшиеся такому облучению, должны немедленно выводиться из зоны облучения и направляться на медицинское обследование. Последующая работа с источниками излучения этим лицам может быть разрешена только в индивидуальном порядке с учетом их согласия по решению медицинской комиссии.

Эффективная доза облучения природными источниками излучения работников, не относящихся к категории персонал, не должна превышать 5 мЗв/год в производственных условиях (любые профессии и производства).

Принципы ограничения радиационных воздействий в медицине основаны на получении необходимой диагностической информации или терапевтического эффекта при минимально возможных уровнях облучения. При этом не устанавливаются пределы доз, но используются принципы обоснования назначения радиологических медицинских процедур и оптимизации мер защиты пациентов. При проведении профилактических медицинских исследований здоровых лиц, их годовая доза облучения не должна превышать 1 мЗв.

Радиационный контроль является важнейшей частью обеспечения радиационной безопасности, начиная со стадии проектирования радиационно-опасных объектов. Его цель — определение степени соблюдения принципов радиационной безопасности и требований нормативов, включая непревышение установленных основных пределов доз и допустимых уровней при нормальной работе, получение необходимой информации для оптимизации защиты и принятия решений о вмешательстве в случае радиационных аварий, загрязнения местности и зданий радионуклидами.

Радиационному контролю подлежат: радиационные характеристики источников излучения, выбросов в атмосферу, жидких и твердых радиоактивных отходов; радиационные факторы, создаваемые технологическим процессом на рабочих местах и в окружающей среде; радиационные факторы на загрязненных территориях и в зданиях с повышенным уровнем природного облучения; уровни облучения персонала и населения от всех источников излучения, на которые распространяется действие Норм.

Основными контролируемыми параметрами являются: годовая эффективная и эквивалентная дозы, поступление ра-

дионуклидов в организм и их содержание в организме для оценки годового поступления, объемная или удельная активность радионуклидов в воздухе, воде, продуктах питания, строительных материалах и др., радиоактивное загрязнение кожных покровов, одежды, обуви, рабочих поверхностей, мощность дозы внешнего излучения, плотность потока частиц и фотонов.

Для целей нормирования поступления радионуклидов через органы дыхания в форме радиоактивных аэрозолей, их химические соединения разделены на три типа в зависимости от скорости перехода радионуклида из легких в кровь:

- тип «М» (медленно растворимые соединения): при растворении в легких веществ, отнесенных к этому типу, наблюдается компонента активности радионуклида, поступающая в кровь со скоростью $0,0001 \text{ дн}^{-1}$;

- «П» (соединения, растворимые с промежуточной скоростью): при растворении в легких веществ, отнесенных к этому типу, основная активность радионуклида поступает в кровь со скоростью $0,005 \text{ сут}^{-1}$;

- тип «Б» (быстро растворимые соединения): при растворении в легких этих веществ активность радионуклида поступает в кровь со скоростью 100 дн^{-1} .

Для целей нормирования поступления радионуклидов через органы дыхания в форме радиоактивных газов выделены типы «Г» (Г1—Г3) газов и паров соединений некоторых элементов. Распределение соединений элементов по типам при ингаляции в производственных условиях приведено в приложении П-3 НРБ. Минимально значимые удельная активность (МЗУА) и активность в помещении или на рабочем месте (МЗА) приведены в приложении П-4 НРБ.

Организация работ с радиоактивными веществами, обеспечивающая максимально возможную безопасность, регламентируется «Санитарными правилами работы с радиоактивными веществами и ионизирующими излучениями». Эти правила обязательны для лабораторий, предприятий и организаций, использующих (или хранящих) радиоактивные изотопы и источники ионизирующих излучений, а также для проектных и строительных организаций, занимающихся постройкой объектов, предназначенных для работы с радиоактивными веществами.

ОСП — *основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности, устанавливающие требования по защите людей от вредного радиационного воздействия при всех*

условиях облучения от источников ионизирующего излучения, на которые распространяется действие НРБ-99/2009.

«Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности» (ОСПОРБ-99/2010), санитарные правила СП 2.6.1.2612-10 (далее — ОСП-99/2010 или ОСП-99) касаются таких аспектов, как:

- радиационная безопасность персонала и населения при эксплуатации техногенных источников излучения;
- радиационная безопасность пациентов и населения при медицинском облучении;
- радиационная безопасность при воздействии природных источников излучения;
- радиационная безопасность при радиационных авариях;
- обеспечение радиационной безопасности;
- санкции за нарушение требований норм и правил по радиационной безопасности.

Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности распространяются на все организации, добывающие, производящие, хранящие, использующие, транспортирующие, перерабатывающие и захоранивающие радиоактивные вещества и другие источники излучения; организации, осуществляющие монтаж, ремонт и наладку приборов и установок, действие которых основано на использовании ионизирующего излучения, устройств, генерирующих ионизирующее излучение, а также на организации, выполняющие работы на территории, загрязненной радиоактивными веществами.

Источники излучения подлежат обязательному учету и контролю. Организациям, индивидуальным предпринимателям, осуществляющим деятельность в области обращения с источниками излучения, необходимо иметь разрешение (лицензию) на право проведения этих работ, выданное органами, уполномоченными на ведение лицензирования. Разрешение на работу с источниками излучения не требуется в случаях, если на рабочем месте удельная активность радионуклидов МЗУА или активность радионуклида в открытом источнике излучения меньше МЗА.

Согласно ОСП-99/2010 потенциальная опасность радиационного объекта определяется его возможным радиационным воздействием на население при радиационной аварии. Потенциально опасными являются радиационные объекты, в результате деятельности которых при аварии возможно облучение не только работников объекта, но и населения.

По потенциальной радиационной опасности устанавливаются четыре категории объектов. К I категории относятся радиационные объекты, при аварии на которых возможно их радиационное воздействие на население и могут потребоваться меры по его защите. Во II категории объектов радиационное воздействие при аварии ограничивается территорией санитарно-защитной зоны. К III категории относятся объекты, радиационное воздействие при аварии которых ограничивается территорией объекта. К IV категории относятся объекты, радиационное воздействие от которых при аварии ограничивается помещениями, где проводятся работы с источниками излучения.

К работе с источниками излучения (персонал группы А) допускаются лица, не моложе 18 лет и не имеющие медицинских противопоказаний. Перед допуском к работе персонал должен пройти обучение, инструктаж по правилам безопасности ведения работ и действующих в организации инструкций. Лица, не удовлетворяющие квалификационным требованиям, к работе не допускаются.

Согласно ОСП-99 радионуклиды как потенциальные источники внутреннего облучения разделяются по степени радиационной опасности на четыре группы в зависимости от МЗА:

- *группа А* — радионуклиды с минимально значимой активностью $1 \cdot 10^3$ Бк; изотопы с особо высокой радиотоксичностью, например: ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{232}U , ^{237}Np , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm ;

- *группа Б* — радионуклиды с минимально значимой активностью $1 \cdot 10^4$ и $1 \cdot 10^5$ Бк; изотопы с высокой радиотоксичностью, например: ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{124}Sb , ^{126}I , ^{129}I , ^{131}I , ^{144}Ce , ^{170}Tm , ^{210}Bi , ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{227}Th , ^{234}Th , ^{230}U , ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{241}Ru ;

- *группа В* — радионуклиды с минимально значимой активностью $1 \cdot 10^6$ и $1 \cdot 10^7$ Бк; изотопы со средней радиотоксичностью, например: ^{22}Na , ^{24}Na , ^{32}P , ^{35}S , ^{36}Cl , ^{54}Mn , ^{56}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{82}Br , ^{89}Sr , ^{91}Y , ^{90}Y , ^{95}Nb , ^{95}Zr , ^{105}Ru , ^{125}Sb , ^{132}I , ^{133}I , ^{134}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{141}Ce , ^{171}Tm , ^{203}Pb , ^{206}Bi , ^{231}Th , ^{239}Np ;

- *группа Г* — радионуклиды с минимально значимой активностью $1 \cdot 10^8$ Бк и более; изотопы с малой радиотоксичностью, например: ^{14}C , ^{38}Cl , ^{55}Fe , ^{64}Cu , ^{69}Zn , ^{71}Ge , $^{91\text{m}}\text{Y}$, ^{97}Zr , $^{96\text{m}}\text{Tc}$, $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{131}Cs , $^{134\text{m}}\text{Cs}$, ^{136}Cs ;

- *группа Д* — изотопы с наименьшей радиотоксичностью, например ^3H .

Группы с индексами А, Б, В, Г учитывают характеристики нуклидов как потенциальных источников внутреннего облучения в порядке убывания их радиационной опасности.

Принадлежность радионуклида к группе радиационной опасности устанавливается в соответствии с приложением П-4 НРБ-99. Короткоживущие радионуклиды с периодом полураспада менее 24 ч, не приведенные в этом приложении, относятся к группе Г.

Нормы облучения человека зависят от того органа, который облучается. НРБ-99 допускают облучение отдельных лиц населения в пределах дозы (ПД), равной $5 \cdot 10^{-3}$, $1,5 \cdot 10^{-2}$ и $3 \cdot 10^{-2}$ Зв в год для I, II и III групп критических органов соответственно.

Критические органы делятся на несколько групп. Их распределение по группам приведено в параграфе 8.1.

Все работы с использованием открытых источников излучения разделяются на три класса.

Класс работ — характеристика работ с открытыми источниками ионизирующего излучения по степени потенциальной опасности для персонала, определяющая требования по радиационной безопасности в зависимости от радиотоксичности и активности нуклидов.

Класс работ устанавливается по табл. 8.6 в зависимости от группы радиационной опасности радионуклида и его активности на рабочем месте, при условии что удельная активность превышает значение, приведенное в приложении П-4 НРБ-99.

Классом работ определяются требования к размещению и оборудованию помещений, в которых проводятся работы с открытыми источниками излучения. Комплекс мероприятий по радиационной безопасности при работе с открытыми источниками излучения должен обеспечивать защиту персонала от внутреннего и внешнего облучения, ограничивать загрязнение воздуха и поверхностей рабочих помещений, кожных покровов и одежды персонала, а также объектов окружающей

Таблица 8.6

Класс работ с открытыми источниками излучения

Класс работ	Суммарная активность на рабочем месте, приведенная к группе А, Бк
I класс	Более $1 \cdot 10^8$
II класс	От $1 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^8$
III класс	От $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$

среды (воздуха, почвы, растительности и др.) как при нормальной эксплуатации, так и при проведении работ по ликвидации последствий радиационной аварии.

Ограничение поступления радионуклидов в рабочие помещения и окружающую среду должно обеспечиваться использованием системы статических (оборудование, стены и перекрытия помещений) и динамических (вентиляция и газоочистка) барьеров. В тех случаях, когда в организации ведутся работы по всем трем классам, помещения должны быть разделены в соответствии с классом проводимых в них работ.

Работы III класса должны проводиться в отдельных помещениях, соответствующих требованиям, предъявляемым к химическим лабораториям. В составе этих помещений предусматривается устройство приточно-вытяжной вентиляции и душевой. Работы, связанные с возможностью радиоактивного загрязнения воздуха, должны проводиться в вытяжных шкафах. Работы II класса должны проводиться в помещениях, скомпонованных в отдельной части здания изолированно от других помещений. При проведении в одной организации работ II и III классов, связанных единой технологией, можно выделить общий блок помещений, оборудованных в соответствии с требованиями, предъявляемыми к работам II класса. При планировке выделяются помещения постоянного и временного пребывания персонала. В составе этих помещений должен быть санпропускник или саншлюз. Помещения для работ II класса должны быть оборудованы вытяжными шкафами или боксами. Работы I класса должны проводиться в отдельном здании или изолированной части здания с отдельным входом только через санпропускник. Рабочие помещения должны быть оборудованы боксами или другим герметичным оборудованием.

Производственные операции с радиоактивными веществами в камерах и боксах должны выполняться дистанционными средствами или с использованием перчаток, герметично вмонтированных в фасадную стенку. Загрузка и выгрузка перерабатываемой продукции, замена камерных перчаток, манипуляторов и др. должны производиться без разгерметизации. Количество радиоактивных веществ на рабочем месте должно быть минимально необходимым для работы. При возможности выбора радиоактивных веществ следует использовать вещества с меньшей группой радиационной опасности, преимущественно растворы, а не порошки. Число операций, при которых возможно радиоактивное загрязнение помещений

и окружающей среды (пересыпание порошков, возгонка и т.п.), следует сводить к минимуму. Организация работ с открытыми источниками должна быть направлена на минимизацию радиоактивных отходов. Для ограничения загрязнения рабочих поверхностей, оборудования и помещений при работах с радиоактивными веществами следует пользоваться лотками и поддонами, выполненными из слабосорбирующих материалов, полимерными покрытиями и фильтровальной бумагой.

Санитарные правила значительное внимание уделяют обращению с радиоактивными отходами. Переработка радиоактивных отходов, а также их хранение и захоронение производятся специализированными организациями по обращению с радиоактивными отходами. Эффективная доза облучения населения, обусловленная радиоактивными отходами, не должна превышать 10 мкЗв/год.

Контроль за радиационной обстановкой в зависимости от характера проводимых работ включает: измерение мощности дозы рентгеновского, гамма- и нейтронного излучений, плотности потоков частиц ионизирующего излучения на рабочих местах, на территории организации, в санитарно-защитной зоне и зоне наблюдения; измерение уровней загрязнения радиоактивными веществами рабочих поверхностей, оборудования, транспортных средств, средств индивидуальной защиты, кожных покровов и одежды персонала; определение объемной активности газов и аэрозолей в воздухе рабочих помещений; измерение активности выбросов и сбросов радиоактивных веществ; определение уровней радиоактивного загрязнения объектов окружающей среды в санитарно-защитной зоне. По результатам радиационного контроля должны быть рассчитаны значения эффективных доз у персонала, а при необходимости определены значения эквивалентных доз облучения отдельных органов.

Результаты радиационного контроля сопоставляются со значениями пределов доз и контрольными уровнями. О случаях превышения пределов доз для персонала, установленных НРБ, или квот облучения населения администрация организации информирует органы государственного санитарно-эпидемиологического надзора.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие процессы лежат в основе биологического действия излучений? От каких факторов зависит поражающее действие облучения?

2. Дайте определения понятий радиочувствительность и радиорезистентность. Что служит мерой радиорезистентности? Приведите примеры радиорезистентности различных живых организмов.

3. Что такое детерминированные и стохастические эффекты облучения?

4. Приведите примеры прямого и косвенного действия излучения.

5. Что такое радиомодифицирующие агенты, радиозащитные средства и радиопротекторы? Приведите примеры.

6. Поясните, что такое поглощенная доза ионизирующего излучения? В каких системных (СИ) и внесистемных единицах она измеряется?

7. Мерой чего является керма и в каких единицах она измеряется?

8. Что такое постоянная мощности воздушной кермы радионуклида (керма-постоянная) и керма-эквивалент источника? Какую роль они играют в расчетах поглощенной дозы?

9. Что такое электронное равновесие, при каких условиях возможно его нарушение?

10. Что такое эквивалентная доза? Приведите примеры взвешивающих коэффициентов для различных видов ионизирующих излучений.

11. Что такое эффективная доза? Приведите примеры взвешивающих коэффициентов для различных тканей и органов.

12. Единицей каких доз является зиверт? Укажите его размерность.

13. Что показывает фактор накопления? Как он измеряется?

14. Приведите формулы расчета поглощенной дозы от точечного источника излучения.

15. От каких факторов зависит внутренняя доза радиации?

16. Что такое критический орган? Приведите примеры групп критических органов.

17. Как связан эффективный период полувыведения радионуклидов из организма с периодами биологического полувыведения радионуклида и с их периодами полураспада?

18. Перечислите основные направления деятельности Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) в сфере безопасности.

19. Какие организации в России ответственны за радиационную и ядерную безопасность?

20. Что такое радиационная и ядерная безопасность?

21. Что регламентируют нормы радиационной безопасности России?

22. Перечислите предельно допустимые дозы радиационного облучения.

23. Перечислите требования Основных санитарных правил обеспечения радиационной безопасности России.

24. Что такое минимально значимая активность, МЗА?
25. Назовите четыре группы потенциальных источников внутреннего облучения.
26. Назовите три класса работ с открытыми источниками излучения.

Задачи

1. Используя детектор (счетчик Гейгера — Мюллера) с рабочей поверхностью 40 см^2 , установили, что скорость счета (за вычетом фона) на некотором расстоянии от препарата, содержащего изотоп $^{51}\text{Сг}$, оказалась равной 1200 имп/мин . Рассчитать мощность дозы, создаваемой γ -излучением $^{51}\text{Сг}$ в окрестности детектора, если эффективность используемого счетчика составляет $0,001$. $E_\gamma = 0,32 \text{ МэВ}$, линейный коэффициент истинного поглощения в воздухе $\mu = 3,74 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$.

Ответ. $P_\gamma = 7,4 \cdot 10^{-10} \text{ Гр/с}$.

2. Сравнить плотности потоков γ -квантов и β -частиц с энергиями $E_\gamma = E_{\beta, \text{макс}} = 1 \text{ МэВ}$, необходимых для создания дозы мощностью 1 рад/с .

Ответ. $F_\gamma = 2,3 \cdot 10^9 \text{ } \gamma\text{-квант/см}^2 \cdot \text{с}$; $F_\beta = 6,4 \cdot 10^7 \text{ } \beta\text{-част/см}^2 \cdot \text{с}$.

3. Рассчитать дозу, которую получают руки экспериментатора при работе в течение $0,5 \text{ ч}$ на расстоянии 20 см от источника, содержащего $10 \text{ мКи } ^{90}\text{Sr}$ в равновесии с ^{90}Y .

Ответ. $D = 0,0257 \text{ Гр}$.

4. Рассчитать толщину свинцовой защиты, обеспечивающей безопасную ежедневную работу с источником ^{60}Co , если измеренная на рабочем месте мощность дозы составляет 80 мкР/с . Предельно допустимая доза γ -излучения при условии 36-часовой рабочей недели составляет $0,8 \text{ мкбэр/с} = 0,8 \text{ мкрад/с}$.

Ответ. $d = 8,3 \text{ см}$.

5. Рассчитать толщину стен помещения из бетона, в котором размещается источник излучения ^{60}Co активностью 3 Ки ; энергия излучения $0,1 \text{ МэВ}$. Расстояние от источника до оператора 5 м .

Ответ. $d = 18 \text{ см}$.

6. Мощность экспозиционной дозы без защиты на рабочем месте $P = 280 \text{ мР/ч}$. Рассчитать толщину защиты из железа, если источником излучения является ^{137}Cs ($E_\gamma = 0,662 \text{ МэВ}$), а время работы 25 часов в неделю.

Ответ. Толщина защиты из железа $d = 7,5 \text{ см}$.

7. Какую эквивалентную дозу накопил биологический объект за 7 суток, если он подвергнется комбинированному облучению α - и β -частицами, мощности поглощенных доз которых составили 20 и 300 Гр/ч соответственно.

Ответ. $D = 1,18 \cdot 10^5 \text{ Гр}$.

8. При работе с источником ионизирующих излучений рабочий получил облучение гонад и клеток костных поверхностей эквива-

лентной дозой 5,50 Гр. Определить эффективную дозу облучения. Взвешивающие коэффициенты для гонад и клеток костных тканей 0,20 и 0,01 соответственно.

Ответ. Эффективная эквивалентная доза облучения $\sum W_i H_i = 1,155$ Гр.

Примечание. Данная доза превышает допустимую месячную дозу облучения в чрезвычайных ситуациях военного времени; эта же доза вызывает временную стерилизацию мужчин.

9. Рассчитать мощность поглощенной дозы в воздухе от источника ^{22}Na активностью $7 \cdot 10^{12}$ Бк на расстоянии $r = 4$ м от источника.

Ответ. $D = 3,38 \cdot 10^{-5}$ Гр/с. Кратность ослабления $K = 4,23 \cdot 10^3$ раз.

10. Какова поглощенная доза в организме человека в течение 10 лет, если через органы дыхания в него попало 100 мкг изотопа ^{239}Pu ? Период полураспада ^{239}Pu равен $2,4 \cdot 10^4$ лет.

Ответ. $D = 0,87$ Гр.

11. При какой концентрации плутония в воздухе C_n годовая доза от его попадания в легкие составит $D = 1,7 \cdot 10^{-6}$ Гр. Для расчета принять: в среднем человек вдыхает $V_0 = 0,01$ литров воздуха в минуту; в легких остается $\epsilon = 0,01$ попавшего в организм при вдохе ^{239}Pu ; первоначально плутоний в легких отсутствовал. Период полураспада ^{239}Pu $T_{1/2} = 2,4 \cdot 10^4$ лет. Средняя энергия распада α -частиц $E_{\alpha} = 5\text{МэВ}$. Масса легких $M_n = 0,5$ кг.

Ответ. $C_n = 2,3 \cdot 10^6$ ядер/л.

Предметный указатель к тому 2

- Авария ядерная 184, 234, 235, 242, 244, 249
Авария радиационная 234, 241, 249, 374
Авторадиографии метод 206
Адсорбция 141, 208, 227
Активационный анализ 143, 144, 145, 149, 150, 151
Активность 76, 77, 78, 92, 114, 141, 144, 145, 146, 147, 156, 157, 158, 159, 160, 162, 163, 164, 165, 166, 176, 177, 178, 179, 190, 192, 193, 194, 195, 197, 200, 209, 216, 217, 221, 223, 225, 227, 232, 243, 244, 246, 258, 259, 265, 266, 269, 275, 280, 284, 286, 289, 292, 309, 315, 336, 339, 348, 349, 369, 373, 374, 376, 380, 381
Активность удельная 78, 107, 176, 177
Актиниды 7, 72, 76, 91, 92, 100, 102, 103, 106, 107, 112, 120, 124
Актиний 319
Актинон 189, 191, 206, 249, 298, 309
Америций 7, 92
Анализ радиоиммунный 250, 252, 269, 271
Аннигиляция 279, 282
Астат 307, 308

Барн 23, 33, 147, 176
Безопасность радиационная 80, 181, 182, 260, 335, 367, 368, 369, 374, 379
Беккерель единица 236

Возбуждение атома и молекулы 346
Воспроизводящий нуклид 12, 124

Вторичное ядерное топливо 12, 21, 64
Выгорание ядерного топлива 72, 73, 75

Гамма-излучение 253
Гамма-распад
Грей единица 297, 336, 338, 340, 347, 355, 357

Датирование радиоуглеродное 139, 140, 176
Детекторы пленочные твердотельные 206, 354
Диагностика радионуклидная 251, 252, 253, 254, 258, 295
Доза излучения 335, 336, 337
Доза поглощенная 244, 336, 337, 340, 341, 345, 347, 348, 354, 379, 381
Доза радиации внутренняя 194, 214, 349, 379
Доза эквивалентная 341, 342, 343, 344, 345, 349, 351, 356, 371, 379, 381
Доза экспозиционная 337
Доза эффективная 185, 187, 188, 190, 211, 212, 288, 343, 344, 345, 349, 371, 372, 378, 379
Дозы мощность 345

Закон радиоактивного распада 139
Зиверт единица 342, 344, 345, 379

Излучение альфа 169, 204, 298, 308, 309
Излучение бета 169, 308, 309
Излучение гамма 13, 34, 76, 127, 169, 183, 184, 253, 299, 300, 308, 309, 319, 380

- Излучение ионизирующее 152, 186, 201, 345, 355, 369, 374
 Излучение космическое 184, 186, 370
 Излучение нейтронное 127
 Излучение рентгеновское 44, 183, 318, 322
 Излучение тормозное 130, 150, 338
 Излучение фотонное 339
 Излучение характеристическое
 Излучение ядерное 44
 Изомер 322, 323
 Изотопный обмен 154, 158, 163, 229
 Изотопов разделение 55, 56, 57, 59, 96, 119, 132, 318
 Изотопы 19, 21, 24, 55, 56, 57, 63, 70, 76, 77, 100, 108, 119, 121, 127, 128, 129, 135, 136, 137, 139, 143, 145, 148, 150, 151, 152, 154, 160, 165, 168, 188, 191, 192, 193, 196, 199, 212, 250, 259, 261, 262, 265, 271, 275, 285, 288, 291, 293, 302, 307, 309, 313, 314, 316, 317, 320, 323, 350, 352, 373, 375
 Индустрия ядерная 8, 10
 Ионизация 341
 Керма 338, 339, 379
 Керма-постоянная 339, 348
 Коллоиды 87, 221
 Коэффициент воспроизводства 20, 22
 Коэффициент конверсии 22
 Критическая масса 142
 Критический орган 341, 350, 379
 Кюри единица 240
 Кюри 25, 81, 92
 Линейная передача энергии 297, 312, 341
 Линейный коэффициент ослабления 346, 347
 Лучевая болезнь 247, 356, 357, 359, 361
 Медицина радиационная 251
 Медицина ядерная 251
 Метод изотопного разбавления 161, 162
 Метод меченых атомов 151
 Метод радиоактивных индикаторов 151, 152, 164, 167, 168, 176
 Меченые соединения 151, 153, 157
 Нейтрон 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 30, 32, 33, 34, 55, 62, 63, 64, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 81, 86, 96, 100, 102, 105, 108, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 127, 128, 129, 133, 143, 144, 145, 148, 149, 150, 155, 157, 159, 176, 177, 187, 300, 302, 304, 317, 320, 322, 336, 338, 342, 354
 Нейтронов замедлители 12, 124
 Нейтронов коэффициент размножения 12, 13, 27
 Нептуний 74, 91, 92, 97, 104
 Нуклон 150
 Нуклид 9, 10, 12, 22, 28, 31, 32, 75, 77, 78, 91, 100, 103, 105, 112, 119, 120, 123, 124, 132, 134, 136, 141, 143, 144, 146, 147, 153, 154, 164, 176, 184, 194, 200, 203, 211, 213, 224, 225, 243, 252, 259, 261, 262, 285, 293, 298, 299, 300, 308, 315, 317, 319, 321, 322, 329, 348 376
 Нуклид делящийся 12, 22, 33, 34, 63, 124, 319
 Период полураспада 34, 38, 78, 132, 136, 168, 149, 152, 176, 177, 209, 260, 271, 285, 293, 296, 297, 301, 315, 330, 348, 381
 Плутоний 10, 23, 28, 32, 64, 69, 70, 73, 74, 75, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 99, 106, 122, 381
 Позитрон 131, 151, 252, 279, 280, 338, 339, 345

Полоний 42
 Постоянная распада 135, 146, 173
 Препараты радиофармацевтические, РФП 129, 133, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 263, 264, 266, 267, 268, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 281, 284, 285, 286, 288, 289, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 312, 314, 315, 317, 319, 323, 324, 325, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 332, 341, 342
 Протон 27, 129, 130, 131, 143, 149, 150, 189, 261, 262, 288, 313, 316, 320, 323, 333, 354
 Пурекс-процесс 31, 82, 88, 90, 98, 99, 100, 102, 103, 125

 Радий 41, 42, 46, 183, 195, 198, 209, 213, 214, 299, 317, 318, 348
 Радиоактивность 44, 75, 77, 104, 124, 159, 162, 163, 166, 183, 185, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 223, 270, 346, 357
 Радиоактивность природная 183
 Радиоактивные отходы 26, 30, 41, 42, 80, 83, 103, 107, 108, 110, 115, 120, 123, 124, 227
 Радиозащитные средства 362, 379
 Радиолиз 90, 92, 156, 261, 270, 295, 358
 Радиопротекторы 362, 363, 379
 Радиорезистентность 292, 355
 Радиочувствительность 291, 350, 355, 379
 Радиохимия 9, 10, 126, 180, 250
 Радиохимия медицинская 250
 Радиохимия прикладная 126
 Радиохимия промышленная 9, 10
 Радиохимия экологическая 180
 Радон 38, 143, 172, 173, 180, 183, 184, 189, 191, 193, 195, 194, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 203, 202, 204, 207, 209, 211, 213, 214, 217, 218, 248
 Реактор-конвертер 21, 22, 124
 Реактор промышленный 19, 20, 62
 Реактор-размножитель 21, 24
 Реактор электроядерный 27
 Реактор ядерный 11, 14, 15, 19, 21, 228
 Реактора реактивность 12, 72, 73, 270
 Реакции ядерные 12, 21, 118, 119, 120, 122, 123, 137, 144, 145, 146, 147, 149, 150, 188, 301, 313, 322, 323, 332
 Реакции ядерные цепные 11, 23, 26, 27, 85, 239
 Рентген единица 336

 Сборка тепловыделяющая 12, 18, 116
 Сема 339
 Сечение активации 144, 147
 Сечение захвата 16, 33, 52, 102, 119, 176
 Сечение ядерной реакции 124, 146
 Системы безопасности 26, 234, 235, 241, 246
 Соединения комплексные 263
 Соосаждение 70, 195, 222
 Сорбция 208, 227, 259
 Среднее время жизни 72
 Стержни регулирующие 19
 Сцинтиграфия 250, 251, 254, 256, 258, 268, 269
 Счетчик Гейгера 140, 147, 160, 380

 Терапия радиоиммунная 250, 252, 304
 Терапия радионуклидная 250, 252, 290, 292, 334
 Терапия таргетная 252
 Технеций 106, 123, 230, 232, 233, 262, 263
 Томография позитронно-эмиссионная, ПЭТ) 252, 271, 274, 279, 280, 281, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 293, 298, 313, 316, 323, 329, 331, 332, 333

- Томография однофотонная эмиссионная компьютерная, ОФЭК 251, 271, 274, 275, 276, 277, 278, 280, 301
- Топлива регенерация 81
- Топлива глубина выгорания 23, 24, 64, 65, 71, 74, 75, 77, 92, 230
- Топливо керамическое 63
- Топливо отработавшее 12, 28, 30, 75
- Топливо смешанное оксидное, МОКС 30, 31, 64, 69, 70, 81, 99, 100, 106, 124, 125
- Топливо урановое 64
- Торий 10, 28, 33, 34, 136, 137, 189, 309
- Торон 171, 172, 173, 174, 189, 191, 196, 204, 205, 206, 208, 209, 211, 249, 320
- Трибутилфосфат, ТБФ 51, 52, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 97, 102, 103, 105, 125
- Уран 5, 10, 13, 15, 16, 17, 20, 23, 24, 25, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 41, 43, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 7, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 81, 85, 86, 87, 90, 91, 93, 94, 95, 96, 99, 100, 103, 106, 113, 128, 136, 137, 158, 189, 191, 192, 195, 196, 198, 212, 214, 223, 240, 318, 320
- Уран добыча 10, 35, 37, 38, 39, 212
- Урана обогащение обогащение 9, 10, 24, 33, 35, 43, 44, 55, 64, 69, 71, 73, 366
- Урановая конверсия 56
- Фактор накопления 347, 379
- Фотон 150, 256, 276, 281, 302, 321, 338, 339, 340, 342, 354, 373
- Фотоядерные реакции 130, 150
- Химия горячих атомов 141, 157
- Цикл ядерный топливный, ЯТЦ 10, 28, 30, 31, 32, 33, 35, 70, 74, 79, 80, 81, 105
- Экстрагент 51, 63, 88, 89, 90, 92, 93, 94, 100, 102, 103
- Экстракция 52, 88, 89, 94, 105, 149
- Эксхалция 196, 211
- Электрон 129, 130, 138, 150, 187, 251, 291, 294, 302
- Электронное равновесие 337, 379
- Электронный захват (ЭЗ) 298, 302, 316, 320
- Элемент тепловыделяющий, ТВЭЛ 11, 15, 17, 18, 19, 20, 23, 24, 29, 32, 56, 59, 62, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 77, 78, 83, 84, 85, 89, 92, 115, 119, 125, 219, 223, 224, 225, 229, 234, 246
- Элемент химический 224
- Элементы актиниды 72, 76, 91, 92, 100, 102, 103, 106, 107, 112, 120, 124
- Эманирование, 172, 174, 196, 197
- Энергия ядерная 10

Рекомендуемая литература

1. *Несмеянов, А. Н.* Радиохимия / А. Н. Несмеянов. — М. : Химия, 1985.
2. *Мурин, А. Н.* Физические основы радиохимии / А. Н. Мурин. — Высшая школа, 1971.
3. *Нефедов, В. Д.* Радиохимия / В. Д. Нефедов, Е. Н. Текстер, М. А. Торопова. — М. : Высшая школа, 1985.
4. *Вдовенко, В. М.* Современная радиохимия / В. М. Вдовенко. — М. : Атомиздат, 1969.
5. *Фридлендер, Г.* Ядерная химия и радиохимия / Г. Фридлендер, Дж. Кеннеди, Дж. Миллер. — М. : Мир, 1967.
6. *Loveland, W. D.* Modern nuclear chemistry / W. D. Loveland, D. J. Morrissey, G. T. Seaborg // Wiley Interscience, 2005.
7. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода / под ред. В. Б. Лукьянова. — М. : Высшая школа, 1985.
8. *Маслов, А. А.* Технология урана / А. А. Маслов, Г. В. Каляцкая, Г. Н. Амелина. — Томск : Изд-во Томского политехнического ун-та, 2007.
9. *Жерин, И. И.* Основы радиохимии, методы выделения и разделения радиоактивных элементов / И. И. Жерин, Г. Н. Амелина. — Томск : Изд-во Томского политехнического ун-та, 2009.
10. *Жерин, И. И.* Химия тория, урана и плутония / И. И. Жерин, Г. Н. Амелина. — Томск : Изд-во Томского политехнического ун-та, 2010.
11. *Бекман, И. Н.* Радиоактивность и радиация: радиохимия / И. Н. Бекман. — Т. 1. — М. : Онтопринт, 2011.
12. *Бекман, И. Н.* Ядерная индустрия и промышленная радиохимия: радиохимия / И. Н. Бекман. — Т. 4. — М. : Онтопринт, 2013.
13. *Бекман, И. Н.* Радиационная и ядерная медицина: радиохимия / И. Н. Бекман. — Т. 7. — М. : Онтопринт, 2012.
14. *Бекман, И. Н.* Радиоактивность, радиация и радионуклиды / И. Н. Бекман. — Saarbrücken, Германия : Palmarium academic publishing, 2013.
15. *Болоздыня, А. И.* Детекторы ионизирующих частиц и излучений: принципы применения / А. И. Болоздыня, И. М. Ободовский. — Долгопрудный : Изд. дом «Интеллект», 2012.
16. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества : справочник / под ред. В. А. Филова. — Л. : Химия, 1990.
17. The chemistry of actinide and transactinide elements. V. 1–6 / ed. L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger. — Springer, The Netherlands, 2010.
18. *Cotton, S.* Lanthanide and actinide chemistry. — John Wiley & Sons, Chichester, England, 2006.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru
Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

Бекман Игорь Николаевич

РАДИОХИМИЯ. ТОМ 2. ПРИКЛАДНАЯ РАДИОХИМИЯ И РАДИАЦИОННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Учебник и практикум для вузов

Формат 60×90 1/16.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 24,13

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru