# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИОАКТИВНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

*В. И. Спицын, В. В. Громов*

АТОМИЗДАТ · 1973

В. И. СПИЦЫН, В. В. ГРОМОВ

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИОАКТИВНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

МОСКВА АТОМИЗДАТ 1973

УДК 541.15

Спицын В. И., Громов В. В. **Физико-химические свойства радиоактивных твердых тел.** М., Атомиздат, 1973, 192 с.

В книге рассматриваются вопросы радиохимии и радиационной химии твердых тел — одного из актуальных и новых направлений современной физической химии. Особое внимание уделяется изменению физико-химических свойств радиоактивных препаратов под влиянием их собственного излучения по сравнению с аналогичными эффектами при воздействии внешнего ионизирующего излучения.

Значительное место отводится радиохимическому активированию поверхности и влиянию радиационных дефектов на кинетику растворения, гетерогенного изотопного обмена, испарения и таким важным вопросам, как адсорбционные свойства радиоактивных кристаллов; разбирается возникновение стационарного электрического заряда на поверхности радиоактивных твердых тел.

В книге представлены как собственные работы авторов, которые в течение последних 10—12 лет занимались изучением закономерностей изменения свойств радиоактивных твердых тел, так и результаты исследований, полученные в других лабораториях.

Таблиц 17, иллюстраций 37, библиография 622 на-

С $\frac{0252\text{-}060}{034(01)-73}$ 60—73

Радиоактивная материя — это необычное химическое состояние, здесь атомы не находятся в устойчивом состоянии...
*М. Склодовская-Кюри*

## *ПРЕДИСЛОВИЕ*

В настоящее время трудно назвать такую область науки и народного хозяйства, где бы в той или иной мере не применялись источники ионизирующих излучений, различные радиоактивные изотопы. Использование энергии атома в мирных целях — одна из характерных черт современного развития науки и техники.

За последнее время искусственно синтезирован целый ряд новых заурановых элементов, изучены их свойства. Совершенствуются методы анализа излучений. Если несколько лет назад получение новых тяжелых элементов представляло лишь теоретический интерес, то сейчас уже создаются лаборатории для синтеза и выделения весовых количеств актиноидов, в частности калифорния.

В связи с практическими задачами атомной технологии большое внимание уделяется разработке теоретических основ взаимодействия излучений с веществом, поведению различных материалов в сильных полях излучения и установлению общих закономерностей радиационнохимических процессов. За прошедшую четверть века радиационная физика и химия достигли определенных успехов в этом направлении.

Особое место в данной области занимают радиоактивные кристаллические вещества (особенно высокорадиоактивные), которые облучаются непрерывно, пока в их решетке существуют радиоактивные изотопы. С такими соединениями приходится иметь дело в технологии облученного ядерного горючего, при изготовлении меченых препаратов, а также в процессе использования радиоактивных изотопов для научных исследований. Постоянное самооблучение — новый фактор, при-

сущий только радиоактивным препаратам, — может вызывать глубокие изменения как в объеме, так и на поверхности радиоактивных твердых тел, что в определенных условиях должно влиять на их физико-химические свойства. Эта идея впервые в общей форме была высказана одним из авторов данной книги академиком В. И. Спицыным в 1956 г.

В течение последних лет работами некоторых лабораторий было показано, что структурно-чувствительные свойства радиоактивных твердых тел закономерно изменяются в поле собственного ионизирующего излучения. Во многих случаях такие изменения могут оказывать решающее действие на протекание гетерогенных процессов с участием радиоактивных препаратов. Результаты систематических исследований в этом направлении, которые впервые были начаты в Институте физической химии АН СССР, рассматриваются в настоящей монографии. Основное внимание уделено таким традиционно физико-химическим процессам, как кинетика растворения, гетерогенный изотопный обмен, строение поверхности и адсорбционные свойства, электрохимические явления на границе раздела радиоактивный металл — раствор, саморадиолиз радиоактивных солей и др.

Как показывает опыт работы с радиоактивными кристаллическими веществами, особое значение приобретают вопросы радиационной устойчивости и чувствительности различных соединений к действию излучений. Информацию в этой области не всегда можно получить, моделируя действие самооблучения* в опытах с внешними источниками излучения. Поэтому практически всегда эффект самооблучения на различных объектах необходимо сравнивать с действием внешнего облучения в эквивалентных условиях. Эта особенность, присущая самой методике исследований, нашла отражение в данной книге. При этом основное внимание уделено изменению физико-химических свойств твердых тел под влиянием $\alpha$- и $\beta$-излучений и ускоренных элект-

---

* Данный термин с точки зрения строго формальной может быть и не вполне удачен, но он, по нашему мнению, отражает самую суть явления—постоянное облучение радиоактивного препарата вследствие непрерывного распада содержащегося в нем радиоактивного изотопа.

ронов, что определяется природой распада большинства искусственных радиоактивных изотопов, с которыми имели дело экспериментаторы.

Авторы отчетливо представляют трудности систематизации и трактовки результатов многочисленных исследований, проводившихся вначале без четкого представления о специфике самооблучения, иногда даже без детального плана, что характерно для большинства новых и развивающихся направлений. По-видимому, такого рода трудности на сегодня не могут быть преодолены полностью в рамках одной монографии. Следует также отметить, что субъективные представления авторов, как бы они не стремились к объективности, всегда накладывают определенный отпечаток как на объяснение результатов цитируемых работ, так и на подбор литературных ссылок. Однако мы рассчитываем на благосклонность исследователей, чьи работы, имеющие отношение к излагаемому материалу, анализируются или не упоминаются в данной книге.

Учитывая сказанное, мы стремились ограничить предмет изложения, рассматривая только те разделы, которые наиболее изучены и близки к нашей специальности. Поэтому, например, не разобраны вопросы радиационного гетерогенного катализа на радиоактивных катализаторах, свойства радиоактивных органических соединений, что хотя и примыкает к публикуемому материалу, но требует во многих случаях специального рассмотрения.

Несмотря на данные ограничения, в предлагаемой книге собран довольно разнообразный материал, который предполагает знание читателем радиохимии, радиационной физики, общей физической химии, радиационной химии и основ физики твердого тела. Представления, формулы и терминология этих отраслей науки используются в тексте без дополнительных объяснений.

Весь теоретический и расчетный материал, излагаемый в книге, представлен, где это возможно, в единицах международной системы СИ. Обозначения физических величин в формулах объясняются каждый раз, когда обозначение встречается впервые.

Авторы выражают надежду, что издание настоящего труда поможет читателям разобраться в интересующих их вопросах, пробудит интерес к дальнейшему, более

глубокому изучению предмета, основы которого изложены в настоящей работе. Мы будем благодарны за советы и замечания по существу затронутых вопросов.

В заключение авторы выражают глубокую признательность всем, кто оказал помощь и высказал ценные замечания при работе над рукописью.

*В. И. Спицын, В. В. Громов*

# ВВЕДЕНИЕ

Уже через несколько лет после открытия радиоактивности А. Беккерелем и первых работ М. Кюри [1] радиоактивные элементы стали применяться как индикаторы для качественного и количественного определения некоторых элементов, при изучении строения химических соединений, а также для наблюдения за ходом процессов, в которых участвуют вещества, содержащие радиоактивную метку. Все подобного рода эксперименты основываются на предположении, что физико-химические свойства изотопов одного и того же элемента идентичны и влиянием излучения радиоактивного изотопа на исследуемые объекты можно пренебречь [2, 3]. Первое условие выполняется, если различие в массах изотопов относительно невелико, практически для элементов с $Z > 10$. Второе соблюдается далеко не во всех случаях. Часто радиационнохимические процессы в изучаемой системе оказывают существенное влияние на физико-химические свойства радиоактивных соединений [4, 5]. Так, Гайсинский считает, что при удельной активности твердых радиоактивных препаратов $\geqslant 1$ *мккюри/г* радиационнохимические эффекты могут заметно влиять на процессы, идущие с участием таких препаратов [6]. Однако этот предел, по-видимому, не является окончательным и, как показывает эксперимент, часто может быть гораздо ниже. Данное обстоятельство накладывает определенные ограничения на использование радиоактивных изотопов в качестве индикаторов.

Рассмотрим, например, действие β-излучения $S^{35}$ ($E_\beta = 5{,}5 \cdot 10^4$ *эв*) на некоторое соединение с молекулярной массой $M$ и удельной активностью $Q$ (*кюри* $S^{35}$/*г* вещества). Пусть все излучение поглощается в исследуе-

мой системе (что обычно справедливо для мягких β-излучателей), тогда в 1 *г* вещества за час выделится $3{,}7 \cdot 10^{10} \cdot 3600 \cdot 5{,}5 \cdot 10^{4}\ Q$ *эв* энергии. Через $t$ *ч* число разложившихся молекул в 1 *г* составит $7{,}3 \cdot 10^{16}\ GQt$, где $G$ — радиационнохимический выход (в нашем случае — количество молекул, разлагающихся на каждые 100 *эв* энергии, поглощенной данным веществом). Разделив эту величину на общее количество молекул в 1 *г* и умножив на 100, получим долю молекул $C$ (в %), разрушенных под влиянием излучения $S^{35}$, которая находится в составе рассматриваемого соединения:

$$C = 1{,}2 \cdot 10^{-5} GMQt. \qquad (1)$$

Если принять удельную активность вещества равной 1 *кюри/г*, $G = 10$, $M = 300$, то через сутки на каждые 100 молекул радиоактивного препарата окажется одна разложившаяся, т. е. появится около 1% посторонних химических примесей. Этот простой расчет может быть воспринят как опровержение только что высказанного тезиса о жестком ограничении метода радиоактивных индикаторов. Но для такого рода вывода нужно всегда рассматривать конкретную исследуемую систему, соединение. Часто появление примесей в количестве даже не более $10^{-6}$% уже сказывается на структурно-чувствительных свойствах кристаллических веществ. Кроме того, в твердых препаратах нарушения, вызванные излучением, могут накапливаться и сохраняться длительное время.

В таблице приведены некоторые физико-химические свойства твердых тел, зависимость которых от дефектов структуры установлена экспериментально.

Следует также иметь в виду, что различные физико-химические свойства имеют разную чувствительность

**Структурно-чувствительные физико-химические свойства твердых тел**

| Свойство | Литература | Свойство | Литература |
|---|---|---|---|
| Каталитическая активность | [7—9] | Реакционная способность | [18, 19] |
| Кинетика растворения | [10—12] | Фазовые переходы | [20, 21] |
| Гетерогенный обмен | [13, 14] | Электрохимические явления | [22, 23] |
| Адсорбция | [15—18] | | |

к радиационным дефектам. Наиболее сильно изменяются кинетические характеристики: скорости растворения, адсорбции, испарения и т. д.

При работе с радиоактивными кристаллическими веществами особое значение приобретают вопросы радиационной устойчивости и чувствительности различных соединений к действию излучений. Однако чисто радиационнохимический подход к оценке действия самооблучения не применим без некоторых ограничений.

Между самооблучением и внешним облучением даже при одинаковой энергии бомбардирующих частиц существуют определенные хорошо известные различия:

1) самооблучение непрерывно во времени (по крайней мере, пока существует радиоактивный изотоп), что вызывает также постоянное облучение окружающей среды;

2) самооблучение равномерно по всему объему твердого тела (конечно, если радиоактивный изотоп распределен однородно по всему кристаллу);

3) в результате радиоактивного распада в исследуемой системе возникают химические примеси;

4) в радиоактивных препаратах обычно появляются ядра отдачи.

Даже только эти особенности, присущие радиоактивным соединениям, указывают на необходимость сравнительного изучения внешнего и внутреннего облучения при анализе радиационных изменений в твердых препаратах под влиянием самооблучения. Такой подход к решению задач при исследовании физико-химических свойств радиоактивных твердых тел оказался весьма плодотворным. Он характерен для нового направления — радиохимии твердого тела, возникшего в результате взаимопроникновения трех наук: радиохимии, радиационной химии и физической химии гетерогенных процессов.

По мере более широкого использования радиоактивных изотопов в науке и различных областях народного хозяйства все чаще возникает необходимость в изучении свойств высокоактивных препаратов, которые непрерывно подвергаются интенсивному самооблучению. Например, в атомной технологии и при изготовлении меченых соединений приходится обращаться с препаратами, удельная активность которых достигает нескольких десятков кюри на грамм. Поэтому с практической точки

зрения чрезвычайно важно оценить влияние самооблучения на различные свойства высокоактивных соединений, определить их радиационную стойкость в поле ионизирующего излучения.

Изучению физико-химических свойств высокоактивных кристаллических соединений и сравнению эффектов самооблучения с действием внешнего β-, γ-излучений и посвящается данная книга.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Sklodowska-Curie M.** Compt. rend., 1898, 126, p. 1101.
2. **Paneth F.** Radio-Elements as Indicators. V. 2, N. Y., McGreow Co., 1928, p. 164.
3. **Бродский А.** Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
4. **Спицын В. И.** «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1958, № 11, с. 1296.
5. **Hentz R. R.** J. Chem. Educ., 1958, **35**, No. 11, p. 625.
6. **Гайсинский М. Н.** Ядерная химия и ее приложения. Перев. с франц. М., Изд-во иностр. лит., 1961, гл. 5.
7. **Спицын В. И., Михайленко И. Е.** «Атомная энергия», 1966, **21**, с. 277.
8. **Taylor E. H.** Nucleonics, 1962, **20**, p. 53.
9. **Волькенштейн Ф. Ф.** «Кинетика и катализ», 1961, **2**, с. 481.
10. **Simnad M., Smoluchowski** R. J. Chem. Phys., 1955, **23**, p. 1961.
11. **Берзина И. Г. и др.** «Кристаллография», 1961, **6**, с. 460.
12. **Спицын В. И., Громов В. В.** «Докл. АН СССР», 1968, **179**, с. 144.
13. **Громов В. В. и др.** «Радиохимия», 1967, **9**, с. 296.
14. **Nath A. e. a.** A. E. C. India, 1965, No. AEET-216, p. 5.
15. **Бару В. Г.** «Успехи химии», 1963, **32**, с. 1340.
16. **Абляев Ш. А. и др.** В кн.: Труды Ташкентской конференции по мирному использованию атомной энергии. Т. 1. Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1961, с. 174.
17. **Gueri L., Tetenyr P.** Mady Tud. akad., Kémi Tud. oszt., kozl., 1962, 18, No. 4, p. 585.
18. **Willian G.** Science, 1962, **137**, No. 3534, p. 955.
19. **Dienes G.** In: Reactivity of Solids. Ed. J. De Boer. Amsterdam, Elsv. Publ. Comp., 1961, p. 416.
20. **Михайленко И. Е., Спицын В. И.** «Докл. АН СССР», 1963, **148**, с. 613.
21. **Hauser O., Schenk M.** Kernenergie, 1963, **6**, H. 12, S. 655.
22. **Веселовский В. И.** В сб.: Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 171.
23. **Бялобжеский А. В.** Радиационная коррозия. М., «Наука», 1967.

# ГЛАВА I

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ВЕЩЕСТВОМ

Изменение свойств твердых тел, подвергнутых облучению, определяется природой и концентрацией радиационных микро- и макродефектов, возникающих под воздействием ионизирующих излучений. Поэтому прежде всего целесообразно остановиться на общих принципах их образования в твердых телах. Это избавит от необходимости приводить многочисленные пояснения к отдельным главам и облегчит изложение материала.

Основное внимание уделяется эффектам β- и γ-излучений в кристаллических структурах. Это обусловлено тем, что излучение искусственных радиоактивных изотопов, с которыми велись эксперименты, описываемые в данной работе, представлено главным образом β-частицами * и γ-квантами.

## I.1. Радиационные процессы в твердых телах (основные представления)

### *Дефекты кристаллических структур*

Современные представления об изменении свойств облученных твердых тел основаны на повреждениях структуры, вызванных излучением. Возможные нарушения кристаллической решетки, независимо от механизма их образования, можно классифицировать по «размерам» [1]:

а) нульмерные или точечные (их часто называют

---

* Термин β-излучение относится к радиоактивному изотопу, спектр энергии электронов которого непрерывен или состоит из нескольких дискретных линий; ускоренные электроны обладают одной фиксированной энергией.

атомными), например вакансии*, междоузельные атомы, экситоны, центры окраски, некоторые ион-радикалы, иногда последние два типа дефектов называют электронными дефектами;

б) одномерные — линейные (дислокации);

в) двухмерные или поверхностные, например границы зерен, мозаик, двойников, межфазные границы;

г) трехмерные или объемные: пустоты, трещины, включения новой фазы, линейные размеры которых во всех направлениях существенно превосходят межатомные расстояния. По-видимому, термические пики и радиационный наклеп также можно отнести к объемным дефектам.

Часто дефекты типа «в» и «г» называют макронарушениями кристаллической решетки.

Следует отметить, что точечные дефекты могут существовать в термодинамическом равновесии в твердых телах и при комнатной температуре. Как правило, все указанные дефекты наблюдаются и в кристаллах, не подвергавшихся облучению. Исключение составляют, пожалуй, экситоны, которые, как термические пики, кроудионы и радиационный наклеп, могут возникать лишь в результате облучения [4].

Приведенная классификация не охватывает всех типов нарушений в твердых телах и, как всякая другая, в определенной мере условна. Так, отдельные вакансии могут образовывать пары и более сложные комплексы. Они, как и атомы внедрения, часто ассоциируют с дислокациями или образуют «атмосферы» вокруг дислокаций и т. д.

### *Радиационные эффекты*

Все перечисленные дефекты могут возникать в ионных кристаллах под воздействием ионизирующих излучений. Однако в зависимости от характера связи и других свойств облучаемой структуры, от природы излучения и его энергии одни дефекты могут преобладать над другими.

---

* Часто вакансией называют и дефект Шотки, образованный перемещением атома из его нормального положения в некоторую «среднюю» позицию на поверхности кристалла [2]. Другой тип нарушения структуры — дефект Френкеля — образуется при удалении атома из узла решетки в междоузлие [3].

Взаимодействие излучений высоких энергий с твердым телом представляет собой сложный каскадный процесс, сопровождающийся, как правило, структурными изменениями в кристаллической решетке. К числу основных, первичных эффектов относятся: возбуждение, ионизация и смещение атомов. Электроны и атомы, выбитые из своих мест в результате первичных процессов, обычно производят дальнейшее возбуждение и нарушение решетки кристаллов.

При облучении жестким электромагнитным излучением важным первичным эффектом является ионизация, атомные смещения иногда происходят вследствие вторичных эффектов. Во всех основных процессах взаимодействия γ-квантов с веществом (фотоэффект, комптоновское взаимодействие и образование пар) выбиваются электроны с энергиями, сравнимыми с энергией исходного излучения. Следовательно, γ-облучение всегда приводит к внутренней бомбардировке вещества электронами, обладающими довольно высокой энергией. В этом смысле действие электронов и γ-квантов на вещество эквивалентно [5]. Различия определяются плотностью дефектов, которая, например, при внешнем облучении гораздо больше в поверхностном слое облучаемого электронами кристалла. Поэтому в дальнейшем, когда речь идет об ускоренных электронах или β-частицах, подразумевается также и электромагнитное излучение (и наоборот), если нет дополнительных пояснений.

Ядерные реакции под влиянием электромагнитного излучения приобретают существенное значение только с энергии 10 *Мэв* и поэтому в обычных радиационно-химических исследованиях не принимаются во внимание. Например, пороговая энергия для реакции $C^{12}$ (γ, *n*) составляет 18,6 *Мэв*, а для $Pb^{206}$ (γ, *n*) — около 8 *Мэв* [6]. Более детально о ядерных реакциях с участием γ-квантов или ускоренных электронов можно прочесть в работе [7].

Взаимодействие электронов с веществом приводит к различным эффектам, например:

1) упругому рассеянию, при котором меняется направление движения электрона;

2) возбуждению связанных электронов, находящихся на внешних оболочках атомов;

3) ионизации внешних и внутренних электронных оболочек атомов;

4) появлению тормозного излучения;
5) смещению атомов или ионов;
6) ядерным реакциям.

При энергии электронов 10—1000 *кэв* (наиболее распространенной в радиационнохимических исследованиях) лишь около 5% поглощенного излучения приходится на упругие столкновения, приводящие к смещению атомов. Тормозными процессами для $E_\beta = 1$ *Мэв* также можно пренебречь [8]. Решающими обычно являются эффекты 2 и 3.

Если кинетическая энергия электронов меньше энергии ионизации (для большинства диэлектриков эта величина составляет $\sim 5$ *эв*), то взаимодействие с веществом ограничивается электронным возбуждением, частным случаем которого является образование экситонов. Когда энергия электронов очень мала, то они, испытав ряд столкновений, локализуются на каких-либо атомах или дефектах решетки. С ростом энергии начинают идти процессы ионизации и появляются вторичные или δ-электроны. В интервале $10—10^3$ *кэв* вероятность ионизации достигает $\sim 35\%$, а возбуждения $\sim 60\%$ [8]. Поведение вторичных и первичных электронов одинаково.

В процессе возбуждения и ионизации электроны постепенно теряют свою энергию: происходит их торможение. Тормозная способность вещества определяется его свойствами и зависит от энергии первичных электронов. Для быстрых электронов тормозная способность, которую выражают как среднее значение энергии, теряемой на 1 *см* пути электрона $(-dE/dx)$, приблизительно описывается формулой Бете [8]:

$$-\frac{dE}{dx} \simeq \frac{2\pi n e^4 Z}{m\beta^2 c^2}\left[\ln \frac{m\beta^2 c^2 E}{2(1-\beta^2) I^2} + 1 - \beta^2 - \right.$$

$$\left. - 2\left(\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2\right)\ln 2 + \frac{1}{8}\left(1 - \sqrt{1-\beta^2}\right)^2\right], \quad \text{(I.1)}$$

где $\beta = v/c$ ($v$ — скорость электрона; $c$ — скорость света); $n$ — число электронов в 1 $см^3$ среды; $Z$ — атомный номер поглотителя; $I$ — средний ионизационный потенциал атомов среды, *эв*; $E$ — энергия электрона, *эв*; $m$ — его масса.

Из формулы (I.1) можно прийти к выводу, что при малых значениях $E$ потери на ионизацию и возбуждение

уменьшаются с ростом энергии первичных электронов, достигая минимума при ~1 *Мэв*, и затем медленно нарастают по логарифмическому закону. Весь процесс торможения первичного электрона длится ~$10^{-13}$—$10^{-15}$ *сек*. Когда энергия электрона становится меньше наинизшего уровня возбуждения среды, он теряет далее свою энергию, вызывая внутриатомные колебания. Подобные процессы несущественны в «химическом смысле», если не считать тех случаев, когда облучаемое вещество крайне чувствительно к тепловому воздействию. Если энергия электрона снизилась до тепловых значений, т. е. составляет около 0,025 *эв*, то происходит захват его положительным ионом, подобным тому, из которого электрон был вырван. Возможно также присоединение электронов к молекулам, содержащим электроноакцепторные атомы или группы (например, $O_2$). В результате этих процессов образуются возбужденные молекулы или ионы, которые играют важную роль в радиационной химии (однако этот вопрос пока еще недостаточно изучен).

Считается общепринятым, что основным процессом, посредством которого электроны вызывают химические изменения в облученном веществе, является взаимодействие с внешними электронными оболочками атомов. При энергиях электронов ниже 100 *эв*, но выше потенциала ионизации среды акты ионизации и возбуждения происходят на очень малом расстоянии от первичных ионов (в конденсированной фазе — около 10 Å), образуя рои или сгущения ионов и возбужденных молекул. Такие эффекты имеют особенно большое значение при последующих радиационнохимических превращениях в поле излучений. В случае быстрых электронов действие облучения более равномерно по всему объему рассматриваемой системы. Следует также отметить, что медленные электроны обычно взаимодействуют с веществом путем лобовых столкновений, и они более эффективны в осуществлении ионизации.

Роль каждого типа первичных радиационных нарушений в последующих изменениях свойств твердого тела различна. Возбуждение атомов или ионов (молекул), как правило, быстро рассеивается по всему объему кристалла и не приводит к структурным изменениям. Наиболее существенны, особенно при γ-облучении диэлектриков, процессы ионизации, в результате кото-

рых создаются неравновесные свободные и локализованные носители заряда. Длительные изменения свойств, определяемые ионизационными явлениями в ионных диэлектриках, обусловливают, например, радиационную проводимость. Возможно, это происходит за счет электронного или дырочного захвата ловушками (примеси, биографические и радиационные дефекты), способными освобождать носители заряда постепенно, в течение нескольких часов и суток после снятия облучения [4, 7, 9—12].

Наряду с ионизацией облучение ускоренными электронами и жесткими γ-квантами может приводить к смещению атомов [4, 13—16]. Существует несколько механизмов образования этих дефектов.

Смещение атомов в результате упругого взаимодействия с атомными электронами. Максимальная энергия, передаваемая атому по этому механизму, равна [4, 13—16]

$$E_{p\,\text{макс}} = 2E(E + 2m_0c^2)/M_0c^2, \qquad (I.2)$$

где $M_0$, $m_0$ — соответственно масса покоя выбиваемого атома и электрона; $E$ — энергия электрона; $c$ — скорость света. Для оценки энергии, переданной атому при взаимодействии с γ-квантами, нужно предварительно определить спектр вторичных электронов [4, 13, 17, 18].

Энергия, переданная атому, может изменяться от нуля до $E_{p\,\text{макс}}$. Если при этом атом имеет энергию больше пороговой $E_d$ (25 *эв*), необходимой для перехода его в междоузлие, то образуется дефект Френкеля. Когда $E_p \gg E_d$, то выбитый атом производит вторичные смещения, в результате которых появляются каскады выбитых атомов и создаются области сильных искажений решетки — пики смещения, тепловые клинья [4, 13, 19—25].

Оценки общего числа смещенных атомов, основанные на приведенных выше представлениях, как правило, согласуются по порядку величин с экспериментальными значениями, полученными главным образом из электрических измерений [4]. Не останавливаясь на трудностях количественных расчетов нарушений в каскадах, для которых до сих пор нет удовлетворительной теории, следует отметить, что почти все теоретические разработки относятся к металлам или сплавам, процессы в ионных кристаллах освещены гораздо в меньшей степени.

Обладая энергией $\sim 0{,}5$ *Мэв*, электрон уже может выбивать атом в результате упругого взаимодействия [9, 26]. Если принять во внимание, что γ-кванты генерируют в облучаемой среде электроны, то минимальная энергия γ-излучения при $E_d \approx 25$ *эв*, необходимая для смещения атома, должна иметь значения, приведенные в табл. I.1 [18].

Таблица I.1

**Минимальная энергия γ-квантов, необходимая для смещения атомов**

| Атомная масса вещества | 10 | 50 | 100 | 200 |
|---|---|---|---|---|
| Энергия γ-квантов, *Мэв* | 0,2 | 0,8 | 1,4 | 2,2 |

Помимо указанных эффектов в результате γ-облучения имеет место отдача, сообщаемая атому в процессе испускания фотоэлектрона или образования пары. У легких элементов в последнем случае энергия отдачи может быть выше $E_d$. Однако поперечное сечение образования пар достаточно велико только при энергиях падающих γ-квантов порядка нескольких мегаэлектронвольт. Таким образом, отдача при образовании пар, по-видимому, не имеет значения для γ-излучений, представляющих практический интерес в радиационной химии.

Эффективность γ-облучения может резко возрасти в диэлектриках, где становятся возможными дополнительные механизмы смещения атомов, основанные на превращении энергии электронного возбуждения и ионизации в энергию смещения.

Согласно первому из них, предложенному Зейтцем [19, 27], смещение происходит в результате локальной передачи энергии при аннигиляции экситона, возникшего под облучением и встретившего при своем движении в кристалле какое-либо нарушение решетки. Аналогичный процесс возможен при рекомбинации вблизи дефекта образовавшейся при облучении пары свободных носителей заряда. К сожалению, количественный анализ этого механизма до сих пор не выполнен.

Смещение многократно ионизованных ионов [28, 29]. Этот механизм косвенной передачи

энергии излучения ядру, предложенный Варли, осуществим только в ионных соединениях и основан на многократной ионизации отрицательных ионов, приобретающих на некоторое время положительный (или эффективно положительный) заряд. Будучи окружен одноименно заряженными регулярными ионами решетки и находясь вследствие этого в чрезвычайно неустойчивом состоянии, такой ион может быть вытеснен в междоузлие, где и приобретает затем недостающие электроны. Вакантное место в решетке способно захватить электрон и превратиться в $F$-центр. Эксперименты по исследованию окрашивания щелочных галогенидов после электронной бомбардировки (медленными электронами) или рентгеновского облучения находятся в согласии с этой моделью [15, 29—32]. Количественная сторона механизма Варли была развита С. В. Стародубцевым в работах [33—35].

Основным недостатком механизма Варли является отсутствие учета ионизации катионов. В этом смысле более универсален процесс ионизации ионов (катионов и анионов) под воздействием облучения по эффекту Оже [36]. При этом степени ионизации катионов и анионов сильно отличаются друг от друга вследствие различий в энергиях связи внутренних электронов с ядром.

Недавно В. Л. Винецкий [37, 38] указал на возможность существования еще неизвестного механизма (или механизмов) образования парных дефектов типа: смещенный ион — электрон. Причем возникновение такого нарушения в решетке энергетически даже более выгодно, чем образование полярона*, если при температурах, отличных от нуля, в кристалл тем или иным способом введен электрон.

Предполагается, что атом за счет теплового движения может приблизиться к дефекту решетки, образуя с ним ассоциации (квазимолекулы) типа $V_a$ + дефект или $N_a$ + дефект ($V_a$ — вакансия, $N_a$ — атом в междоузлии). Этот процесс наиболее вероятен, если он сопровождается захватом электрона, введенного излучением в кристалл. В результате энергия, затраченная на выход атома, например из узла решетки, компенсируется

---

* Под поляроном подразумевают некоторое стационарное состояние электрона, связанное с возникновением вокруг электрона локальной поляризации среды [39].

с избытком энергией, выделяющейся при захвате электрона. Для полупроводников с узкой запрещенной зоной этот процесс возможен лишь при низких температурах, у изоляторов даже при комнатной [38].

Согласно представлениям Ч. Б. Лущика и М. А. Эланго [40—42], каскад вторичных электронов создает в процессе термализации ряд электронных возбуждений ионов основного вещества (с энергией 100 *эв*). Эти электронные состояния неустойчивы и быстро переходят в стабильные низкоэнергетические электронные состояния — экситоны и электронно-дырочные пары с энергией $\sim 10$ *эв*. Именно этими состояниями определяются конечные радиационные эффекты в ионных кристаллах: люминесценция, образование центров окраски, смещенные атомы и последующие радиационнохимические реакции.

Следовательно, по представлениям авторов [40—42], основная роль в создании точечных дефектов в кристаллах с шириной запрещенной зоны более $E_d$ принадлежит безызлучательной аннигиляции стабильных электронных возбуждений, которые генерируются излучением. К таким возбуждениям можно причислить квазичастицы типа: $(e^-, e^+)$, $e^0$, $(e^+, e^+$ — дырочная пара), $(e^0, e^0)$ и $p$-плазмоны. Выполненные Ч. Б. Лущиком и М. А. Эланго эксперименты показали, что даже фотоны с энергией $\sim 20$ *эв* создают дефекты ($F$-центры) в щелочногалоидных кристаллах. Например, вполне вероятна реакция с участием экситона:

$$e^0 \rightarrow V_a^+ e^- + N_a^0,$$

где $N_a^0$ — атом галогена в междоузлии; $V_a^+ e^-$ — анионная вакансия с захваченным электроном [42].

Имеются также указания на возможность образования вакансий в щелочногалоидных кристаллах в результате автолокализации дырок, которые образуются при низкой и даже комнатной температуре [43, 44].

Смещения атомов и появление неравновесных носителей тока, возбужденных и ионизованных состояний ионов, возникающих в ионных кристаллах при облучении, влияют на такие физические свойства твердых тел, как электропроводность, теплопроводность, механическая прочность, парамагнетизм и др. Эти вопросы изложены в специальных монографиях и обзорах [4, 7, 9, 12, 18] и в данной книге детально не рассматриваются.

## *Рекомбинация дефектов*

Характерной особенностью многих экспериментов с облученными кристаллическими веществами является постепенное частичное восстановление свойств твердых тел после прекращения облучения. Это объясняется тем, что на устойчивые эффекты, связанные, например, со смещениями, накладываются явления захвата и освобождения неравновесных носителей заряда, возникших при ионизации [45]. Другого рода процессы, также сопровождающиеся изменением свойств образцов после облучения, имеют место в ходе отжига дефектов — процессе исчезновения дефектов из пересыщенного ими кристалла [46]. При этом возможно даже полное восстановление исходных свойств данного образца. Эти явления, как правило, обусловлены диффузионным механизмом и поэтому резко ускоряются с повышением температуры. Нужно заметить, что в результате длительного облучения, т. е. большой концентрации структурных нарушений, отжиг может начаться уже в процессе облучения, приводя к насыщению радиационными дефектами [46—48].

Избыточные дефекты удаляются из кристалла обычно двумя путями: перемещением к стокам и рекомбинацией. Если в решетке имеются нарушения одного типа, то они исчезают только в стоках, простейшим из которых является поверхность образца. Однако в реальном кристалле всегда присутствуют внутренние поверхности (границы зерен, дислокации). Даже в совершенной решетке точечные дефекты, созданные облучением, могут порождать дислокации, на которых сами же затем рекомбинируют [46]. При этом кинетика исчезновения дефектов может определяться не собственной подвижностью, а скоростью распада их комплексов на более простые и подвижные дефекты.

Когда имеются дефекты двух типов, способные взаимно уничтожаться, например междоузельный атом и вакансия, то возможно их исчезновение в результате прямой рекомбинации. Поскольку оба процесса зависят от температуры, то для данного типа дефектов всегда можно подобрать температурный интервал, в котором скорость уменьшения числа нарушений будет незначительна. Часто радиационные дефекты могут быть устойчивыми длительное время и при комнатной температуре,

а зависящие от них изменения свойств кристаллов стабилизируются.

Большинство задач кинетики отжига обсуждалось в литературе, но еще не получило единой трактовки. Наиболее полно эти вопросы изложены в монографии Дамаска и Динса [46], посвященной дефектам в металлах. Отжиг радиационных нарушений в ряде неорганических солей разобран в монографиях [4, 7, 9, 46, 49], отдельных статьях (см. гл. II, § II.1, II.2) и поэтому здесь детально не обсуждается.

## I.2. Радиационные эффекты в радиоактивных препаратах

Все описанные радиационные нарушения, образующиеся в твердых телах при внешнем облучении, наблюдаются и в том случае, когда излучатель распределен в исследуемом объекте [50, 51]. Кроме того, здесь проявляются и специфические особенности, присущие радиоактивным препаратам. В первую очередь к ним относится постепенное накопление химических примесей в результате распада радиоактивных изотопов. Количество таких примесей $N_п$ (в граммах) легко рассчитать по формуле

$$N_п = 8{,}9 \cdot 10^{-14} A T_{1/2} Q [1 - \exp(-\lambda t)], \qquad (I.3)$$

где $A$ — массовое число изотопа; $T_{1/2}$ — период полураспада, *сек*; $Q$ — активность, *кюри*; $\lambda$ — постоянная распада изотопа; $t$ — время, прошедшее с момента введения радиоактивного изотопа в изучаемую систему, *сек*.

Предполагается, что в исходном радиоактивном препарате примесные атомы отсутствовали или их количеством можно пренебречь. Например, в 1 *г* сульфата бария, содержащем 1 *кюри* радиоактивной $S^{35}$, после ее полного распада появляется $\sim 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ *г* атомов $Cl^{35}$. Влиянием такого содержания примесей в кристаллах не всегда можно пренебречь при исследовании свойств твердых тел.

Другой характерной особенностью радиоактивных препаратов является постоянное образование в них «горячих» атомов в результате процессов отдачи атомов. Энергия, выделяющаяся при ядерных превращениях, в соответствии с законом сохранения импульса обычно распределяется между двумя частицами: испус-

каемой «легкой» и тяжелым ядром. Так, в случае α-распада энергия, приобретаемая образовавшимся ядром, равняется [52]

$$E_{\text{отд}} = 4E_\alpha/M_{\text{я}}\ (Мэв), \qquad (I.4)$$

где $E_{\text{отд}}$ и $E_\alpha$ — энергии ядра отдачи и α-частицы соответственно; $M_{\text{я}}$ — массовое число ядра, испытывающего отдачу. В случае β-распада аналогичная формула имеет иной вид:

$$E_{\text{отд}} = 548\,\frac{E_\beta}{M_{\text{я}}} + 536\,\frac{E_\beta^2}{M_{\text{я}}}\ (эв). \qquad (I.5)$$

Массовое число $M$ выражается в атомных единицах массы (а. е. м.). Следует отметить, что по формуле (I.5) определяется энергия отдачи для электронов, имеющих максимальную энергию в энергетическом спектре β-частиц.

Если ядро испускает γ-квант, то выражение, позволяющее вычислить энергию отдачи, имеет вид

$$E_{\text{отд}} = E^2/1862M_{\text{я}}. \qquad (I.6)$$

Для α-частиц с энергией $\sim 5$ *Мэв* энергия отдачи ядра с массовым числом $\sim 200$ составляет $\sim 10$ *кэв*. Эта величина в несколько раз выше скрытой теплоты испарения на один атом ($\sim 0{,}5$ *эв*) и энергии химической связи. Поэтому ядро после испускания частицы с высокой энергией может после разрыва химических связей даже «испариться» из кристалла. Одновременно такие горячие атомы выбивают соседние атомы, т. е. возникают обычные каскадные смещения [4, 19, 50, 52].

В случае β-излучающих радиоактивных изотопов энергия отдачи, приобретаемая атомами, обычно недостаточна для смещений. Например, максимальная $E_{\text{отд}}$ при β-распаде $S^{35}$ составляет всего $\sim 3$ *эв*, что ниже средней пороговой энергии смещения атомов, равной $\sim 25$ *эв*. Для возникновения смещенных атомов при самооблучении β-частицами $E_\beta$ должна превышать 0,5 *Мэв* в случае большинства химических соединений. На рис. I.1 приведены результаты расчетов энергии, передаваемой ядрам различных элементов, при облучении ускоренными электронами или в результате самооблучения β-частицами. Как можно заключить из рисунка, радиационные нарушения в большинстве β-радиоактивных кристаллических соединений можно отнести

к дефектам легкого типа (но не к смещенным атомам), т. е. связанным с локальным изменением электронной плотности в кристаллах [53].

При работе с высокорадиоактивными препаратами большое значение приобретает эффект нагревания. Количество энергии, выделенное любым β-радиоактивным изотопом за время $t$ (*сек*), можно рассчитать по формуле

$$E = 8{,}33 \cdot 10^{10} \overline{E}_\beta Q T_{1/2} [1 - \exp(-\lambda t)] \ (Мэв), \quad (I.7)$$

где $\overline{E}_\beta$ — средняя энергия β-частиц в спектре распада данного изотопа, *Мэв*; $Q$ — начальная активность, *кюри*; $T_1/2$ — период полураспада; $\lambda$ — постоянная распада. Величина $E$ после умножения на $3{,}828 \cdot 10^{-14}$ дает значение общего тепловыделения в калориях.

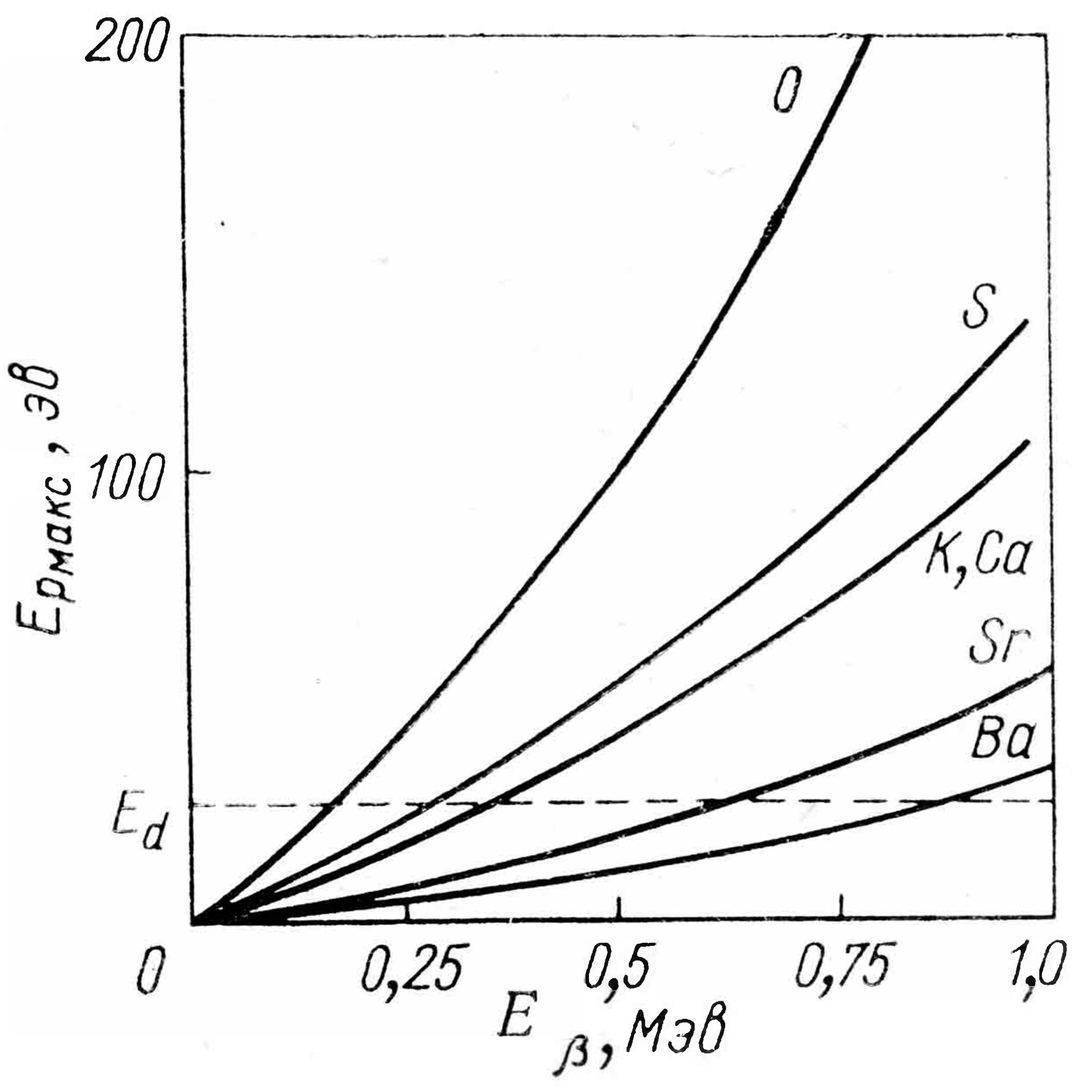



Рис. I.1. Максимальная энергия, приобретаемая ядрами различных элементов в результате упругого взаимодействия с электронами. Расчеты выполнены по формуле (I.2). Пороговая энергия смещения $E_d$ принята равной 25 *эв*.

Помимо расчета общего тепловыделения часто необходимо знать и температурный режим радиоактивного образца в зависимости от теплофизических свойств окружающей среды. Например, для шара, помещенного в среду, в которой теплоотвод не затруднен, температура $T^0$ внутри шара радиусом $R$ после достижения стационарного состояния определяется выражением [54]

$$T^0 = T_0 + q(R^2 - r^2)\, 6\lambda_т, \quad (I.8)$$

где $q$ — удельное тепловыделение, определяемое по значению $E$ из формулы (I.7), $кал \cdot см^{-3} \cdot сек^{-1}$; $\lambda_т$ — коэффициент теплопроводности, $кал \cdot см^{-1} \cdot сек^{-1} \cdot град^{-1}$; $r$ — координата точки, в которой определяется температура, *см*; $T_0$ — температура окружающей среды, °С.

Если радиоактивный препарат в форме шара поместить в среду с коэффициентом теплопроводности, близким к значению $\lambda_т$ образца, то температура в любой

точке среды внутри и вне шара определится выражениями:

$$T^0 = T_0 + q\left(R^2 - \frac{r^2}{2}\right)\Big/ 2\lambda_т \text{ для области } r \leqslant R \quad \text{(I.9)}$$

и

$$T^0 = T_0 + qR^3/3\lambda_т r \text{ для области } r \geqslant R. \quad \text{(I.10)}$$

В данном случае $T_0$ — температура среды при $r \to \infty$. Следует также учесть, что время достижения стационарного состояния рассчитывается из соотношения $C\rho R^2/\lambda_т$, где $C$ — удельная теплоемкость радиоактивного образца, *кал/(г·град)*; $\rho$ — его плотность, *г/см*$^3$ [54].

Саморазогрев твердых радиоактивных препаратов имеет смысл учитывать только при удельной активности не менее нескольких кюри на грамм. Однако и при этом нужно иметь в виду, что повышение температуры может быть ощутимо даже с высокоактивными соединениями, если размеры кристалла (сферы) не слишком малы, порядка нескольких сантиметров, что следует из формул (I.9) и (I.10).

Несмотря на указанное замечание, температурные эффекты при самооблучении могут существенно влиять на ход радиационнохимических процессов в кристаллах. В данном случае речь идет не о средней температуре образца, а о мгновенном локальном разогреве, охватывающем до $10^3$ атомов, как это имеет место при облучении кристаллов нейтронами [4, 19—22]. Последнее, вероятно, реализуется в случае передачи атомам кристаллической решетки достаточно высокой энергии в результате явления отдачи или «лобового» соударения с $\beta$- или $\alpha$-частицами высоких энергий ($E_\beta > 1$ *Мэв*).

Другую особенность, свойственную радиоактивным соединениям, можно охарактеризовать как постоянное генерирование сверхвозбужденных и многократно ионизованных примесных состояний. Дело в том, что частицы, покидающие ядра радиоактивных изотопов, должны проходить через всю электронную оболочку атомов. При этом весьма эффективно идут процессы взаимодействия с электронами, расположенными на самых ближайших к ядру уровнях (оже-процесс) [36, 55—58]. В результате этого вся электронная оболочка испытывает «встряску» и появляются многократно ионизованные атомы примесей, которые отличаются по степени ионизации и воз-

буждения от обычно вводимых в кристаллическую матрицу примесей, даже если матрица с примесями облучается электронами или γ-квантами.

Такие многократно ионизованные атомы примесей, очевидно, должны заметно влиять на процессы переноса энергии в кристаллической решетке, а следовательно, и на последующие радиационнохимические превращения в сложных солях. Однако приходится констатировать, что роль подобных состояний в радиационной химии твердого тела пока еще изучена недостаточно.

В заключение данного параграфа следует отметить значительные эффекты в радиоактивных солях (по сравнению с облученными извне), вызванные равномерностью и непрерывностью облучения. Эта особенность радиоактивных кристаллов детально обсуждается в гл. II, параграфы II.2 и II.3.

## I.3. Дозиметрия внутренних источников излучения

Существует два способа определения поглощенных доз в радиоактивных твердых образцах: расчетный и экспериментальный. В первом случае необходимо знать удельную активность $Q$, измерения которой сопряжены с известными трудностями, а иногда и с большой погрешностью, т. е. расчет производится на основе ранее выполненных измерений. Следовательно, полностью расчетные методы определения поглощенных доз в радиоактивных препаратах отсутствуют.

Остановимся на анализе известных способов оценки мощности поглощенной дозы и дозы. Однако ограничим нашу задачу образцами конечных размеров с равномерным распределением излучателя, исключив точечные источники излучений. Будем также полагать, что значение удельной активности во всех случаях известно довольно точно и не превышает погрешности расчета. Эти условия наиболее часто встречаются в практике физико-химических экспериментов.

**Радиоактивные β-излучатели.** Существует несколько формул, позволяющих более или менее точно рассчитывать мощность поглощенной дозы $M_D$ и поглощенную дозу $D$ как в радиоактивном образце, так и в среде, окружающей β-излучатели различной формы [59—61]. Экспериментатору, проводящему исследования с радиоактивными кристаллическими осадками, кроме специаль-

ных случаев, требующих высокой точности определения доз, достаточно использовать формулы, пригодные для источников в форме шара с равномерно распределенным по объему радиоактивным изотопом.

В общем случае мощность поглощенной дозы β-излучения на любом расстоянии от сферического источника и внутри его определяется по формуле

$$M_D = KQF(E)f(R), \tag{I.11}$$

где $K$ — коэффициент, зависящий от размерности величин в формуле, характеристик среды и вида функции $f(R)$, определяющей ослабление излучения в данной среде; $Q$ — удельная активность излучателя; $F(E)$ — функция, зависящая от энергии излучения изотопа; $R$ — расстояние от точки, для которой рассчитывается поглощенная доза. Соответственно поглощенная доза с учетом распада изотопа определяется выражением

$$D = 1{,}44 M_D T_{1/2} [1 - \exp(-\lambda t)] \; рад, \tag{I.12}$$

где $T_{1/2}$ — период полураспада; $\lambda$ — постоянная распада; $t$ — время, в течение которого происходит самооблучение.

Для практически важных расчетов часто используют приближенные формы функции $f(R)$. Например, если погрешность определения дозы не должна превышать $\pm 20\%$, можно $f(R)$ записать в виде

$$f(R) = \frac{\mu_1}{4\pi} \int_V \exp(-\mu_1 R) R^{-2} dV \tag{I.13}$$

или

$$f(R) = \frac{\mu_2^2}{4\pi\rho} \int_V \exp(-\mu_2 R) R^{-1} dV, \tag{I.14}$$

где $V$ — объем; $\mu_1$ и $\mu_2$ — массовые коэффициенты поглощения излучения, причем $\mu_1 \approx \mu_2/2$ [59]. При увеличении размеров тела и коэффициента поглощения значение $f(R)$ стремится к единице, т. е. все излучение практически поглощается в радиоактивном источнике.

Конечный вид формул (I.11) и (I.12) зависит от формы образца [59]. Например, для шара с радиоактивным изотопом, равномерно распределенным по всему объему, в общем случае имеем

$$D = K_1 Q T_{1/2} F(E) r^{-2} \left(2 + \frac{1 - (R/r)^2}{1 - R/r} \ln \frac{1 + R/r}{1 - R/r}\right) \times$$
$$\times [1 - \exp(-\lambda t)], \tag{I.15}$$

где $r$ — радиус шара. Из формулы (I.15) путем простых преобразований можно показать, что доза на поверхности шара равна половине дозы в центре.

Уменьшение поглощенной дозы для β-радиоактивных источников наблюдается лишь у поверхности в слое, равном длине пробега β-частиц с максимальной энергией. В любом месте вне этого слоя ближе к центру поглощенная доза практически постоянна. Если таким изменением можно пренебречь и представляет интерес только средняя поглощенная доза, то ее значение следует определять по формуле

$$D = KQT_{1/2}\,[1 - \varphi(\mu r)]\,[\sum F(E)\,\Delta E]\,[1 - \exp(-\lambda t)], \quad (I.16)$$

где $F(E)$ — функция распределения энергии излучения в непрерывном β-спектре, вместо нее можно иногда использовать значение $\bar{E}$; $\varphi(\mu r)$ — функция, определяющая долю частиц, покидающих кристаллы радиусом $r$ с коэффициентом поглощения излучения $\mu$ [62]. Для шара функция $\varphi(\mu r)$ имеет вид [63]

$$\varphi(\mu r) = 3\left[\frac{(2\mu r + 1)\exp(-2\mu r) - 1}{2\mu^2 r^2} + 1\right] \Big/ 4\mu r. \quad (I.17)$$

График представлен на рис. I.2. В случае плоского источника $\varphi(\mu r)$ можно приближенно записать в виде [62]

$$\varphi(\mu r) = [1 - \exp(-\mu r)]/\mu r, \quad (I.18)$$

где $r$ соответствует толщине образца. Данную функцию легко вычислить, поэтому график ее значений не приводится.

Обычно к плоским и шарообразным источникам сводятся все практически важные случаи. Сведения о других формах излучателей можно найти в специальной литературе [59, 60]. Достоверность расчетов контролируется прямыми определениями. Так, в работе [64] для сульфата стронция, содержащего радиоактивную серу, выполнены расчеты и экспериментальные измерения поглощенных доз. Измерения проводились ферросульфатным дозиметром [65, 66] с учетом различия плотности облучаемого препарата и дозиметрического раствора; считалось, что поглощение излучения идет в комптоновской области. Выход реакции окисления двухвалентного железа принимался равным 15,5 иона на 100 *эв* поглощенной энергии.

Экспериментальное определение поглощенных доз радиоактивных препаратов выполнялось следующим образом. Навеску тонкодисперсного порошка помещали равномерным слоем (кристаллики находились отдельно друг от друга) между двумя листками терилленовой пленки толщиной 2,5 *мкм*, которая заклеивалась по периметру. Затем такой пакетик опускали на некоторое время в дозиметрический раствор, после чего по разности общей излучаемой данным образцом энергии ($E_{тв}$) и энергии, поглощенной в ферросульфатном дозиметре ($E_р$), находили мощность дозы самооблучения кристаллов $M_D$:

$$M_D = (E_{тв} - E_р)/tm, \quad (I.19)$$

где $E_{тв} = KPQ\bar{E}t$; $t$ — время определений; $K$ — коэффициент, зависящий от размерности величин в формулах; $Q$ — удельная активность; $m$ — масса радиоактивной соли в пленке; $\bar{E}$ — средняя энергия в спектре излучения изотопа. Предполагается, что распадом изотопа за время опытов можно пренебречь и вся энергия излучателя поглощается в дозиметрическом растворе (для излучения $S^{35}$ это вполне допустимо, так как $T_{1/2}=87{,}1$ дня). Окончательно поглощенная доза в любой момент $t$ после измерений рассчитывается по формуле (I.12). Для более точных определений дозы самооблучения твердой фазы ($D_{тв}$) необходимо вместо $\bar{E}$ брать $\Sigma F(E)\Delta E$, где $F(E)$ — функция распределения энергии излучения в непрерывном спектре; расчеты следует выполнять по формуле (I.16).

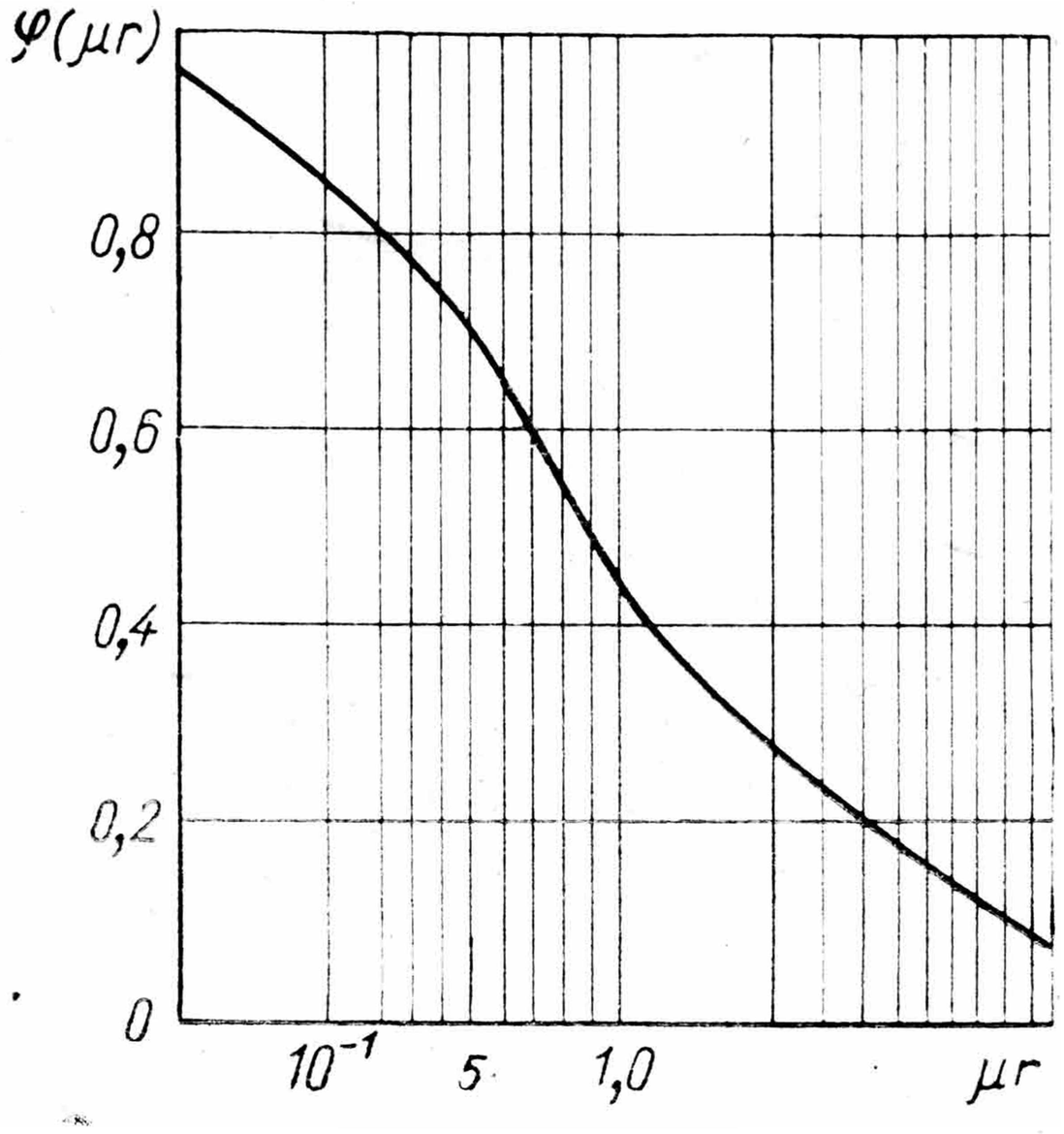



Рис. I.2. Изменение функции $\varphi(\mu r)$, определяющей долю β-частиц, покидающих сферу радиусом $r$ с линейным коэффициентом поглощения излучения $\mu$ [63].

В табл. I.2 сравниваются оба метода определения поглощенных доз. Как видно из таблицы, рассчитанные и экспериментальные значения поглощенных доз удовлетворительно совпадают. Основная погрешность величины $D_{тв}$ в ходе расчетов определяется погрешностями, воз-

Таблица I.2

**Средняя поглощенная доза для радиоактивного сульфата стронция (удельная активность $S^{35}$ 50 *мкюри/г* соли, размер отдельных кристаллов равен $0,05 \pm 0,001$ *мм*)**

| Метод определения | $D_{тв}$, $10^{19}$ *эв/г* (за 50 суток хранения) | Погрешность, % |
|---|---|---|
| Эксперимент | 5,8 | ±7 |
| Расчет по формуле (I.16) | 6,9 | ±20 |

Примечание. Чтобы получить значение поглощенной дозы в радах или джоулях на килограмм, надо значение в электронвольтах на грамм умножить соответственно на $1,6 \cdot 10^{-14}$ или $1,6 \cdot 10^{-19}$.

никающими при нахождении размеров кристаллов, что сильно влияет на $\varphi(\mu r)$. Однако, несмотря на это, в сравнительных опытах, где не требуется большой точности определения поглощенных доз, можно пользоваться формулой (I.16).

Когда работа ведется с большими количествами плотных радиоактивных порошков (спрессованы в таблетки или насыпаны в ампулы, так что размер образцов больше 1 *мм*), существенное значение приобретает взаимное облучение отдельных частиц. Тогда $\varphi(\mu r)$ в формуле (I.16) можно принять равной 1. Это эквивалентно предположению, что все излучение радиоактивного изотопа поглощается в объеме кристаллов. Для $S^{35}$ такое допущение при $r \geqslant 0,1$ *мм* (любые сульфаты) вносит погрешность не более 10% истинного значения $D$.

**Альфа-излучатели.** Мощность поглощенной дозы α-излучения легко рассчитать в случае, если изотоп равномерно распределен в объеме, размеры которого значительно превышают пробег ионизирующих частиц, т.е. центральная часть кристалла много больше объема поверхностного слоя, где происходит уменьшение $M_D$. Как правило, для α-излучателей такое допущение можно делать, так как величины пробега α-частиц природных радиоактивных изотопов даже в воде составляют сотые доли миллиметра [59]. При таких условиях расчет поглощенной дозы $D$ упрощается:

$$D = KQT_{1/2}\,\overline{E}_{\alpha}\,[1 - \exp(-\lambda t)], \qquad (I.20)$$

где $\bar{E}_\alpha$ для изотопа, испускающего одну группу α-частиц, равно просто $E_\alpha$. В противном случае $\bar{E}_\alpha = (E_{\alpha_1} n_1 + E_{\alpha_2} n_2 + \ldots + E_{\alpha_i} n_i)/i$, где $n_i$ — число α-частиц данной группы; $E_{\alpha_i}$ — энергия α-частиц этой группы; $i$ — общее число групп.

**Гамма-излучатели.** При работе с кристаллическими соединениями, которые содержат γ-радиоактивные изотопы, нельзя пользоваться упрощенными формулами, справедливыми для α- и даже для β-излучателей. Экспериментальные методы определения поглощенных доз внутри γ-источников детально описаны в работе [59], поэтому на них останавливаться нецелесообразно. Там же даны многочисленные примеры приближенных расчетов $D$ от γ-источников различной формы. Приведем только формулу для точного вычисления поглощенной дозы в любой точке шара с равномерно распределенным по объему радиоактивным изотопом [61]:

$$D = \frac{3KK_\gamma Q}{r^2}\left\{\frac{1}{\mu r} + \frac{\exp[-\mu(r+R)]}{4\mu r}\left[\frac{r}{R} - 1 + \frac{1}{\mu R}\right] - \right.$$

$$- \frac{\exp[-\mu(r-R)]}{4\mu r}\left[\frac{r}{R} + 1 + \frac{1}{\mu R}\right] + \frac{1}{4}\left(\frac{r}{R} - \frac{R}{r}\right) \times$$

$$\left. \times \int_{r-R} \frac{\exp(-\mu r)}{r}\, dr \right\}, \qquad \text{(I.21)}$$

где $R$ — расстояние от центра шара до точки, для которой рассчитывается доза; $K_\gamma$ — гамма-постоянная изотопа; $r$ — радиус шара. В центре и на поверхности шара значение дозы рассчитывается по более простым выражениям:

$$D_{\text{ц}} = 3KK_\gamma Q[1 - \exp(\mu r)]/\mu r^3, \qquad \text{(I.22)}$$

$$D_{\text{пов}} = 3KK_\gamma Q[2\mu r + \exp(-2\mu r) - 1]/4\mu^2 r^4. \qquad \text{(I.23)}$$

Следует также отметить, что расчеты поглощенных доз внутри γ-источников по формулам, приведенным в данном параграфе, более корректны, чем для β-излучателей. Это при всех прочих равных условиях вызвано использованием в обоих случаях закона ослабления излучения в веществе $I = I_0 \exp(-\mu r)$, где $I$ — интенсивность излучения. Применение данного соотношения к поглощению β-частиц ограничено слоем, толщина которого равна пробегу β-частиц (с энергией $E_{\beta\ \text{макс}}$ в данном веществе).

# ЛИТЕРАТУРА


1. **Ван-Бюрен Х. Г.** Дефекты в кристаллах. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
2. **Schottky W.** Z. Phys. Chem., 1935, **29B**, S. 335.
3. **Frenkel Y. I.** Z. Physik, 1926, **35,** S. 652.
4. **Динс Дж., Винйард Дж.** Радиационные эффекты в твердых телах. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
5. **Fluharty R. G.** Nucleonics, 1948, **3**, No. 1, p. 46.
6. **Радиационная** дозиметрия. Сб. Под ред. Дж. Хайна, Г. Браунелла. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1958, гл. 2.
7. **Гайсинский М. Н.** Ядерная химия и ее приложения. Перев. с франц. М., Изд-во иностр. лит., 1961, гл. 5.
8. **Бете Г. Б.** Квантовая механика простых систем. Перев. с нем. М., Главн. ред. обществ. технич. лит-ры, 1935.
9. **Будылин Б. В., Воробьев А. А.** Действие излучений на ионные структуры. М., Госатомиздат, 1962.
10. **Schneider E. F.** Disc. Faraday Soc., 1961, No.31, p. 176.
11. **Вул Б. М.** «Физика твердого тела», 1961, **3,** с. 2264.
12. **Журавлев В. К.** «Изв. вузов. Физика», 1958, № 5, с. 79.
13. **Seitz F., Kochler J. S.** Solid State Phys. Adv., 1956, **2**, p. 305.
14. **Comton W. D., Arhold C. W.** J. Appl. Phys., 1960, **31**, p. 621.
15. **Smoluchowski R., Wiegang D. A.** Disc. Faraday Soc., 1961, No. 31, p. 165.
16. **Конобеевский С. Т.** Действие облучения на материалы. М., Атомиздат, 1967.
17. **Голованов В. В.** «Физика твердого тела», 1959, **1,** с. 432.
18. **Шалаев А. М.** Действие ионизирующих излучений на металлы и сплавы. М., Атомиздат, 1967.
19. **Seitz F.** Rev. Mod. Phys., 1954, **26,** p. 7.
20. **Brinkman J. J.** J. Appl. Phys., 1954, **25**, p. 961.
21. **Лазарев Б. Г., Овчаренко О. Н.** «Докл. АН СССР», 1955, **100,** с. 875.
22. **Кинчин Г. Н., Пиз Р. С.** «Успехи физ. наук», 1956, **60,** с. 585. 1963, № 4, с. 53.
23. **Ramsteiner F. e. a.** Physica Status Solidi, 1962, **2,** p. 1005.
24. **Schule W. e. a.** Physica Status Solidi, 1962, **2**, p. 1199.
25. **Huebner R. P., Homan C. G.** Phys. Rev., 1963, **129**, p. 1162.
26. **Lucasson P. G., Walker R. M.** Disc. Faraday Soc., 1961, No. 31, p. 57.
27. **Воробьев А. А.** «Изв. вузов. Физика», 1967, № 5, с. 133.
28. **Воробьев А. А.** Ионные и электронные свойства щелочногалоидных кристаллов. Томск, Изд. ТГУ, 1968.
29. **Varley J. H.** Nature, 1954, **174**, p. 886.
30. **Varley J. H.** J. Nucl. Energy, 1954, **1,** p. 130.
31. **Howard R. E., Smoluchowski R.** Phys. Rev., 1959, **116,** p. 314.
32. **Townsend P. D., Kelly J. C.** Phys. Letters, 1968, **A 26,** No. 4, p. 138.
33. **Стародубцев С. В., Кив А. Е.** «Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат.», 1963, № 4, с. 53.
34. **Стародубцев С. В., Кив А. Е.** «Докл. АН СССР», 1963, **151,** с. 550.
35. **Стародубцев С. В., Кив А. Е.** В сб.: Элементарные процессы химии высоких энергий. М., «Наука», 1965, с. 278.
36. **Durup J., Platzman R.** Disc. Faraday Soc., 1961, No. 31, p. 170.
37. **Винецкий В. Л.** В сб.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1967, с. 25.

38. **Винецкий В. Л., Ясковец И. И.** В сб.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Минск, «Наука и техника», 1970, с. 45.
39. **Пекар С. И.** «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1946, **16**, с. 335, 341.
40. **Лущик Ч. Б. и др.** В сб.: Радиационная физика. Ионные кристаллы. Т. 1. Рига, «Зинатне», 1964, с. 15.
41. **Лущик Ч. Б.** «Люминесценция ионных кристаллов», 1966, **31**, с. 19.
42. **Лущик Ч. Б., Эланго М. А.** В сб.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Минск, «Наука и техника», 1970, с.195.
43. **Schulman J. M., Boag J. W.** Physica Status Solidi, 1963, **3**, p. 516.
44. **Ritz V. M.** Phys. Rev., 1966, **142**, p. 505.
45. **Вул Б. М.** «Докл. АН СССР», 1961, **139**, с. 1339.
46. **Дамаск А., Динс Дж.** Точечные дефекты в металлах. Перев. с англ. М., «Мир», 1966.
47. **Luck G., Sizman R.** Physica Status Solidi, 1964, **5**, p. 683.
48. **Brown W. L., Fletcher R. C.** Phys. Rev., 1953, **90**, p. 709.
49. **Свиридов В. В.** Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Минск, «Высшая школа», 1964.
50. **Blauch D. L., Duncan J. E.** Proceeding Second U. N. International Conf. on P. U. A. E. Geneva, U. N. V. 29, 1958, p. 400.
51. **Финкельштейн Б. Н., Хаит Ю. Л.** «Докл. АН СССР», 1962, **144**, с. 85.
52. **Либби В. Ф.** В сб.: Химическое действие излучений большой энергии. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1949, с. 207.
53. **Стародубцев С. В., Кив А. Е.** Радиационные дефекты в сульфиде кадмия. Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1963.
54. **Брежнева Н. Е. и др.** In: Treatment and storage of high-level radioactive wastes. Vienna, IAEA, 1963, p. 441.
55. **Скоробогатов Т. А. «Ж. теорет. и эксперим. химии»,** 1966, **2**, № 1, с. 26.
56. **Cano G. L., Dressel R. W.** Phys. Rev., 1965, **139**, 6A, p. 1883.
57. **Нефедов В. Д.** и др. «Успехи химии», 1963, **32**, № 11, с. 1367.
58. **Ядерная** химия. Сб. статей. Под ред. В. И. Гольданского. М., «Наука», 1965.
59. **Либерман Е. А.** Дозиметрия радиоактивных изотопов. М., Медгиз, 1958.
60. **Кононенко А. М.** «Биофизика», 1960, **5**, № 2, с. 217.
61. **Радиационная** химия. Перев. с нем. и англ. Под ред. Б. Л. Дзантиева. М., Госатомиздат, 1963.
62. **Козлов В. Ф., Трошкин Ю. С.** Справочник по радиационной безопасности. М., Атомиздат, 1967, с. 17.
63. **Ефимов Л. М.** В кн.: Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Металлургия и металловедение. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 382.
64. **Громов В. В.** Автореферат докторской диссертации. М., ИФХ АН СССР, 1969.
65. **Верещинский И. В., Пикаев А. К.** Введение в радиационную химию. М., Изд-во АН СССР, 1963.
66. **Спинкс Дж., Вудс Р.** Введение в радиационную химию. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1967.

*ГЛАВА II*

# РАДИАЦИОННОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАДИОАКТИВНЫХ ПРЕПАРАТАХ

Анализ радиационнохимических превращений в радиоактивных солях не может быть сделан без знания механизма радиолиза нерадиоактивных кристаллических соединений. Однако эта задача весьма затруднена отсутствием фундаментальных обзорных работ, систематизирующих обширнейший экспериментальный материал в области радиационнохимических процессов в неорганических солях. Поэтому в данной главе рассматриваются только основные, хорошо установленные закономерности радиолиза на примере некоторых наиболее изученных солей кислородных кислот, т. е. тех соединений, свойства радиоактивных аналогов которых описываются в данной книге.

## II.1. Основные закономерности радиационнохимических превращений в неорганических соединениях

Воздействие ионизирующих излучений на твердые соединения часто сопровождается химическими превращениями. Основные химические эффекты, особенно в результате облучения γ-квантами и быстрыми электронами, производятся не самими бомбардирующими частицами, а вторичными электронами, которые тратят большую часть своей энергии на возбуждение и ионизацию элементов решетки. Вероятность химических превращений в значительной мере зависит от того, останется возбужденный ионизованный элемент решетки на месте или покинет свое первоначальное положение, а также от возможности рекомбинации данного нарушения. Следовательно, радиационнохимические процессы в твердом теле определяются главным образом устойчивостью, при-

родой и концентрацией первичных радиационных дефектов решетки.

Радиационная стойкость, т.е. способность кристаллов без изменения их структурно-чувствительных физико-химических свойств выдерживать воздействие излучений, зависит от энергии кристаллической решетки [1—7]. Это понятие очень близко по смыслу к радиационно-химической устойчивости, характеризующейся выходом $G$ соответствующего продукта реакции (или разложения всего соединения) на 100 *эв* поглощенной энергии. Как правило, устойчивость по отношению к излучению возрастает с повышением энергии кристаллической решетки.

По-видимому, энергия кристаллической решетки является одной из основных характеристик, определяющих радиационную устойчивость твердых тел. Так, было замечено, что свойства ионных кристаллов с низкой энергией решетки изменяются в зоне облучения значительно сильнее, чем у веществ с высокой энергией кристаллической решетки. Однако возникшие обратимые* радиационные нарушения гораздо медленнее исчезают у соединений второго типа [6, 7]. Иногда прямая корреляция между суммарным значением энергии связи и радиационными изменениями в твердых телах нарушается. Кроме того, большое значение имеет тип связи. Например, при облучении в реакторе различных окислов их радиационная стойкость понижается в ряду: $Al_2O_3 > BeO > ZrO_2 > SiO_2$. В аналогичной последовательности усиливается ковалентный характер связей [8]. Обычно радиационная стойкость понижается от металлической к ионной, ковалентной и молекулярной связям [3—7].

Чувствительность неорганических ионных соединений к излучениям в значительной мере зависит от их состава. В ионных кристаллах со сложными кислородсодержащими анионами, в отличие от бинарных ионных солей типа галогенидов щелочных металлов, связи между элементами решетки могут быть сильны, объем свободных междоузлий мал, и это приводит к небольшой вероятности смещения атомов из нормальных положений в междоузлия.

---

* К обратимым дефектам относятся радиационные нарушения, при отжиге которых облученное соединение полностью возвращается в первоначальное состояние.

Выбитые при действии излучения электроны проходят расстояния в сотни ангстрем и задерживаются обычно у одного из дефектов решетки или у катиона, оставляя в месте, которое они покинули, незаряженную или с меньшим отрицательным зарядом группу, образующуюся из аниона. Такая группа (часто свободный радикал) может просуществовать довольно долго, что зависит от химических особенностей радикала и его строения. Наряду с переносом электрона от аниона к катиону в солях со сложными анионами может произойти также и прямой разрыв химической связи внутри иона под действием излучения.

Часто при радиолизе твердых тел вероятность протекания химического процесса определяется не столько слабостью связей в отдельных местах решетки, сколько тем, какие условия имеются для восстановления химических связей после того, как произошло нарушение структуры. Эти условия зависят от многих причин, в том числе от ионизационного потенциала катиона и аниона, их электронной доли, свободного объема решетки и т. д. [1, 2, 6, 9—12].

Свободный объем решетки или элементарной ячейки кристалла $V_{св}$ определяется как разность между объемом элементарной ячейки и собственным объемом занимающих ее ионов. Его величину можно легко определить по формуле

$$V_{св} = nM/dN_A - V, \qquad \text{(II.1)}$$

где первое слагаемое $nM/dN_A$ равно объему элементарной ячейки кристалла; $V$ — объем ионов, заполняющих ее; $n$ — число частиц в элементарной ячейке; $N_A$ — число Авогадро; $M$ — молекулярный вес соединения; $d$ — плотность соединения. Более точно первое слагаемое рассчитывается из данных рентгеновского анализа [10—37]. Часто свободный объем элементарной ячейки кристалла относят к одному иону, тогда $V_{св}$ нужно разделить на число ионов в ячейке. Отмечаемая практически всеми авторами корреляция между выходом продуктов радиолиза ионных кристаллов и свободным объемом, по-видимому, является отражением эффекта клетки. Для простейшего случая мономолекулярных радиолитических процессов в работе [11] показано, что связь между $G$ и $V_{св}$ имеет вид

$$G \sim f\,[\exp(-\text{const}/V_{св})]. \qquad \text{(II.2)}$$

Свободный объем — в некотором смысле формальная характеристика кристаллов, параметр, отражающий коллективный характер движений, ответственных за твердофазные превращения. Обычно в кристаллах с большим

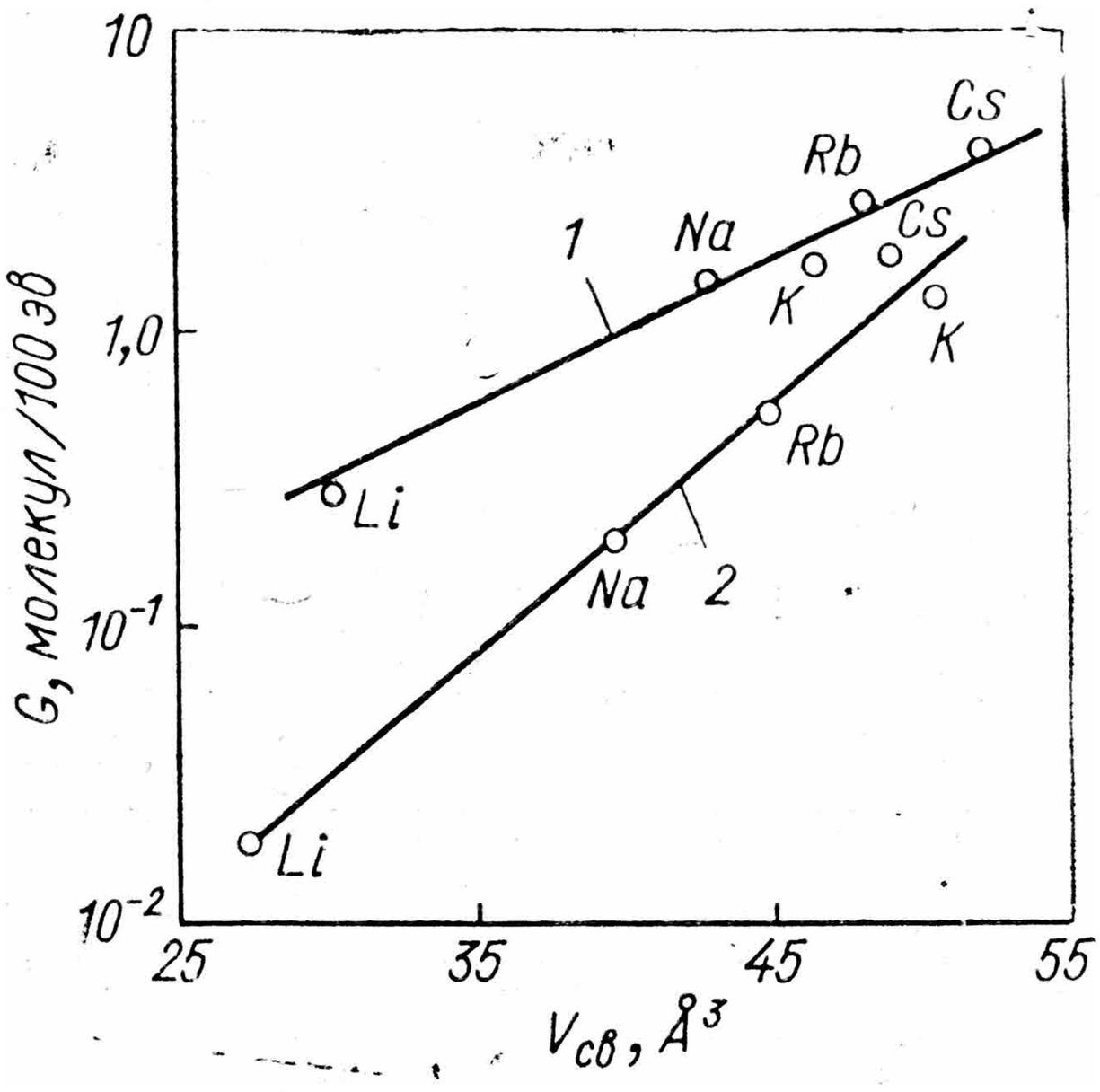



Рис. II.1. Зависимость радиационно-химического выхода $G$ нитритов и разложения броматов от величины свободного объема элементарной ячейки $V_{св}$ в кристаллах различных солей [10, 14, 28]:

$1 - G\ (-BrO_3^-)$; $2 - G\ (NO_2^-)$.

значением $V_{св}$ («рыхлые кристаллы») слабее связь распадающегося иона с окружающей средой, т. е. повышается вероятность диссоциации и выхода продуктов радиолиза из ячейки, уменьшаются обратные рекомбинационные процессы. Поэтому начальные выходы продуктов радиолиза возрастают в однотипных кристаллах с большими значениями свободного объема (рис. II.1).

В некоторых соединениях ковалентные связи (молекулярные или ионные кристаллы с ковалентными связями в анионе) могут разрываться также и при возбуждении, вследствие чего образуются свободные радикалы, реагирующие с соседними атомами либо сохраняющиеся до того момента, когда такое взаимодействие окажется возможным. Типичным примером радиолиза ионных

кристаллов с ковалентными связями является разложение нитратов, хлоратов, перхлоратов, карбонатов, сульфатов и некоторых других неорганических соединений.

### *Нитраты*

При облучении нитратов происходит обычно разрыв N — O-связи и нитрат-ион превращается в нитрит [9—19]. Кислород при этом остается захваченным в кристаллах и выделяется из них при растворении соли в воде или при нагревании ее до точки плавления или полиморфного перехода. В ходе подобных воздействий могут происходить и действительно часто происходят разнообразные обратные и вторичные реакции, что существенно изменяет выходы нитрита и кислорода [18]. В подавляющем числе работ отношение выходов $NO_2^-$ и $O_2$ равняется $\sim 2$.

Первичные продукты радиолиза нитратов исследовали методами ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) и по оптическим спектрам. Несмотря на большое число публикаций по данному вопросу, твердо установлено только образование радикала NO в нитратах щелочных элементов [14—16]. Что касается идентификации $NO_3^-$, $NO_2^-$, $NO_3^{2-}$ и $NO_2^{2-}$ в таких солях, как нитраты Ag, Sr, Pb, K, Na, то данные, полученные различными авторами, часто противоречивы [13—31].

По-видимому, можно считать доказанным, что в нитратах щелочных металлов первичными процессами являются ионизация и возбуждение как анионов, так и катионов [9, 10, 13, 14, 19]:

$$NO_3^- \rightsquigarrow NO_3^{-*} (NO_3 + e), \qquad (II.3)$$

$$Me^+ \rightsquigarrow Me^{2+} + e. \qquad [II.4)$$

Затем возможны такие превращения:

$$Me^{2+} + NO_3^- \rightarrow Me^+ + NO + O_2, \qquad (II.5)$$

$$NO_3 + e \rightarrow NO_3^{-*} \rightleftarrows NO_2^- + O \text{ и др.} \qquad (II.6)$$

Степень устойчивости нитратов с различными катионами уменьшается от Zn к Ba и хорошо согласуется с величиной свободного объема элементарной ячейки, который, по-видимому, определяет вероятность рекомбинации возбужденного аниона [10, 11]. В случае без-

водных нитратов значение $G(NO_2^-)$ симбатно изменяется с величиной свободного объема (см. рис. II.1). Отмеченное соответствие, по-видимому, означает, что вероятность химического разложения возбужденного иона $NO_3^{-*}$ или его возвращения в исходное состояние определяется размерами «клетки» из окружающих ионов. Следовательно, при большом свободном объеме обратные реакции промежуточных продуктов радиолиза должны уменьшаться, что и вызывает повышение радиационных выходов отдельных продуктов. Здесь, очевидно, имеется некоторая аналогия с эффектом Франка — Рабиновича для жидкостей. Но, с другой стороны, в «рыхлых кристаллах» должна также возрастать и макродиффузия, что может занижать значения $G$ [12].

Природа катиона заметно влияет на значение $G(NO_2^-)$, которое увеличивается в рядах [14—16, 26, 30—33]: $Li < Na < Rb < Cs \leqslant K$ и $Ca, Ag < Pb < La < Ba$. По-видимому, в данном случае кроме уже указанной роли свободного объема следует также принимать во внимание свойства катиона, особенно в рядах солей с одинаковым анионом. Например, увеличение ионизационного потенциала катиона приводит к усилению необратимости процесса радиолиза и увеличению выхода продуктов, как это установлено для галогенидов серебра [34] и кадмия [35]. Аналогичные закономерности наблюдаются при облучении нитратов ультрафиолетовым светом [36].

Как правило, влияние свободного объема является решающим в тех условиях, когда изменения ионизационного потенциала в ряду исследуемых солей невелики. При одинаковых или почти одинаковых значениях свободного объема солей с одноименными анионами радиационнохимическая устойчивость больше у того соединения, ионизационный потенциал катиона которого меньше. Это определяется, по-видимому, поляризующим действием катиона на анион, а также изменением устойчивости центров захвата электрона [1, 12].

Во многих работах, например [10, 32, 37, 38], отмечалось, что выход нитрита увеличивается с поглощенной дозой излучения, по крайней мере до $10^{24}$ *эв/моль* [32, 37].

При радиолизе нитрата аммония кроме указанных продуктов может образовываться перекись водорода,

которая принимает активное участие в процессах отжига, взаимодействуя с нитрит-ионом [39, 40]:

$$NO_2^- + H_2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O. \qquad (II.7)$$

В последнее время некоторые авторы не только идентифицировали такие радикалы, как $NO_3^{2-}$ $NO_2$, но также изучили кинетику их термической гибели [41]. Имеются сведения, что помимо ранее обнаруженных первичных продуктов при радиолизе нитратов щелочноземельных элементов образуются и $O_2^-$, $O_3^-$, $O_4^-$ [42].

В результате облучения нитратов протонами [43—45] наблюдается образование тех же продуктов. Так, начальные выходы нитрита равны 0,50; 0,92; 1,65 и 2,00 для нитратов Na, Rb, Cs и K соответственно. В этой же последовательности увеличивается и свободный объем кристаллической ячейки.

Следует отметить, что ЛПЭ (линейная передача энергии) существенно влияет на выход нитрита [43—46]. Например, при 180° С $G(NO_2^-)$ в спрессованных из порошков таблетках нитрата натрия монотонно падает с ростом ЛПЭ после облучения образцов протонами [45]. Это объясняется увеличением вероятности обратных процессов с образованием исходных соединений. Однако такое объяснение находится в противоречии с представлениями Каннингэма и его экспериментальными результатами по радиолизу кристаллических нитратов [44].

Определенную информацию о закономерностях радиолиза можно получить, исследуя процессы отжига радиационных нарушений [46—52]. Так, в работах Моханти на примере нитрата свинца показано, что отжиг радиационных дефектов (контроль велся в основном по нитрит-иону) зависит в значительной степени от «биографии» кристаллов (давления [48], природы и концентрации примесей [50], предварительной термической обработки). Например, в легированных ионами алюминия кристаллах нитрата свинца ($10^{-4}$—$10^{-1}$ *моль* примеси алюминия) с ростом примеси убыль нитрит-иона возрастает в ходе термического отжига.

Примеси оказывают большое влияние не только на отжиг, но и на сам процесс радиолиза [53—59]. Еще в 1959 г. А. С. Баберкин показал, что кристаллизационная вода в нитратах цинка и магния изменяет $G(NC_2^-)$ в этих солях по сравнению с аналогичными соединениями

кальция и кадмия [53]. Примеси редкоземельных элементов (0,75—1,5 мол.%) ингибируют радиолиз кристаллических нитратов щелочных металлов. Это, по-видимому, вызвано образованием в кристаллической решетке дополнительных катионных вакансий, которые облегчают протекание обратных реакций. Интересно, что с уменьшением $V_{св}$ ингибирующее влияние добавок снижается [54]. Если примесь не вводится в решетку, а просто добавляется в систему как самостоятельная фаза (спрессованные порошки кристаллов нитратов K, Na, $NH_4$ и окислы-примеси Th, Ni, Co, Zn), то радиолиз может ускоряться [54, 55]. Авторы работ объясняют это увеличением доли свободных электронов (примеси-доноры электронов), которые, согласно Каннингэму, и определяют радиационнохимические процессы, идущие по реакциям с участием электронов [14—17] (рис. II.2). Имеются указания, что катионные и анионные примеси, создающие вакансии в кристаллической решетке, в некоторых случаях могут увеличивать разложение аниона в нитратах натрия и калия [56—58]. Кроме того, наличие молекул воды повышает $G$ ($NO_2^-$) в облученном $NaNO_3$. Предполагается, что с увеличением в кристаллической решетке числа молекул воды (до 5% и более) уменьшается эффект клетки. Кроме того, радикалы H и OH также участвуют в радиолитических превращениях, увеличивая выход нитрита [59].

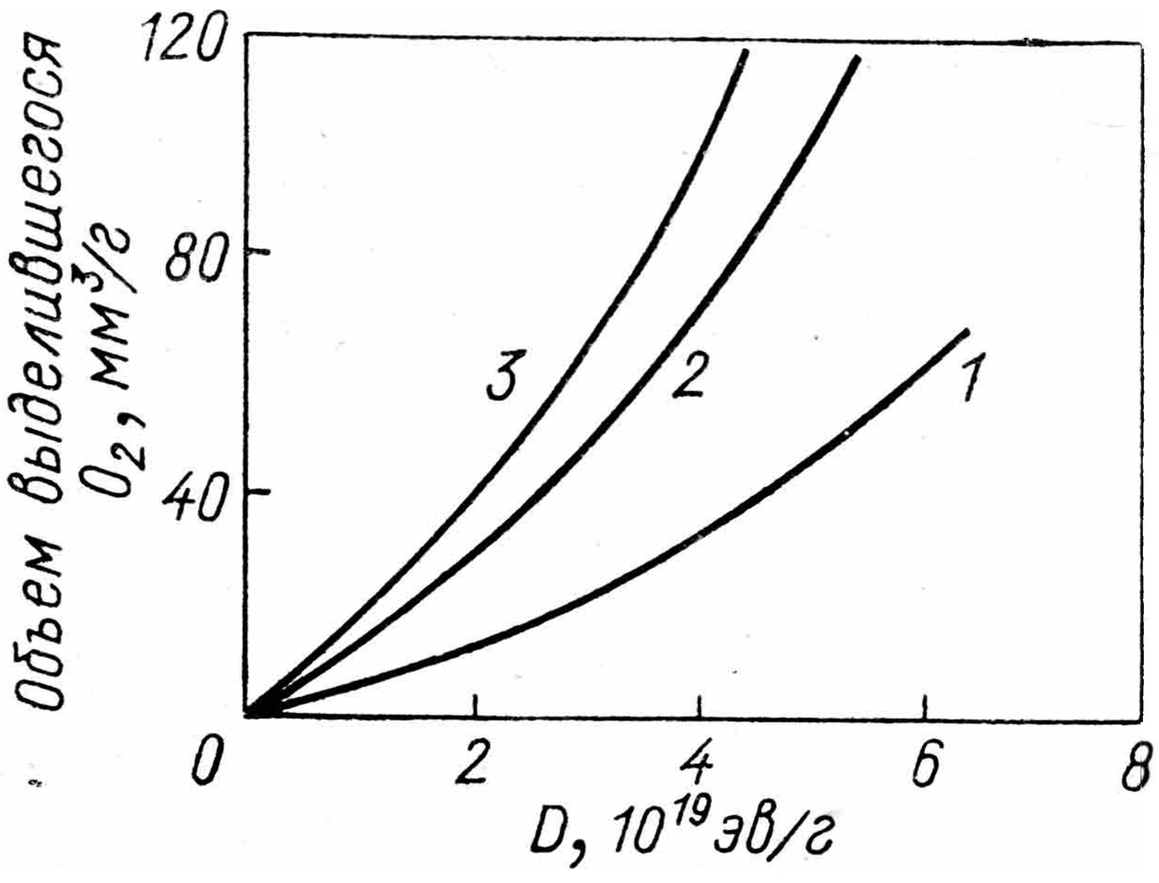



Рис. II.2. Влияние примесей-доноров электронов на радиолиз нитрата натрия при облучении рентгеновским излучением [45]:
*1* — чистый нитрат натрия; *2* и *3* — нитрат натрия, содержащий 3,5 мол. % $ThO_2$ и ZnO соответственно.

Как следует из рассмотренного материала по радиолизу нитратов, имеющиеся обширные экспериментальные данные иногда противоречивы и еще нуждаются в некоторых случаях в дополнительной проверке.

### *Оксигалогениды*

Соединения этого типа, как и нитраты, изучены наиболее детально. Они являются типичным примером ион-

ных солей, образованных сложными ионами, при радиолизе которых проявляются специфические эффекты, определяемые разрывом химических связей внутри аниона [1, 60, 61]. Как правило, хлораты, перхлораты, броматы и иодаты подвергаются глубоким радиационно-химическим превращениям, имеющим много общих закономерностей.

Радиолизу соединений этого типа посвящено большое число исследований. Детальный обзор радиолиза хлоркислородных систем (до 1966 г.) приводится В. Н. Белевским [62], работы, опубликованные до 1967 г., рассматриваются в обзоре Ю. А. Захарова и В. А. Невоструева [12].

Наиболее твердо установленным первичным продуктом радиолиза хлоратов следует считать радикал $ClO_2$. По поводу других радикалов в литературе имеются весьма разноречивые мнения. Так, наблюдаемый почти всеми исследователями сложный анизотропный сигнал в спектрах ЭПР приписывают группировке $ClO - ClO_3^-$ [63—65], но в работе [66] его относят к радикалу $ClO_3$. Отчетливый центральный синглет в спектрах облученных хлоратов считается принадлежащим ион-радикалу $O_3^-$ [64, 65, 67]. Однако высказывается предположение, чтот этот сигнал отвечает радикалу $O_2^-$ [68, 69]. Кроме того, при комнатной температуре было обнаружено несколько парамагнитных центров, которые не удалось идентифицировать [66].

Недавно Патрик и Саргент [70, 71] сообщили об идентификации радикала $ClO_3$ в хлорате натрия (метод ЭПР). Работа выполнялась с монокристаллами $NaClO_3$, которые облучались $\gamma$-квантами ($Co^{60}$) при —196° С. Хотя полученные спектры были довольно сложны из-за присутствия других парамагнитных частиц неизвестной природы, выводы авторов можно считать вполне обоснованными. Это подтверждается и более поздними работами с монокристаллами хлората натрия [72].

Стабильные продукты радиолиза хлоратов и броматов под влиянием различных видов излучений состоят в основном из кислорода, Hal, $Hal^-$, $HalO_2^-$ и $HalO_4^-$ [70—77]. В небольших количествах в хлоратах обнаружены $ClO_2$ и $Cl_2O_6$. Кислород, хлорид и гипохлорит образуются в результате радиолиза хлорат-иона, а перхлорат-ион — при взаимодействии хлорат-иона с кисло-

родом. При радиолизе хлоратов решающее влияние имеют возбуждение и ионизация аниона:

$$ClO_3^- \rightsquigarrow ClO_3^{-*}. \qquad (II.8)$$

В ходе последующей диссоциации $ClO_3^{-*}$ могут, вероятно, образовываться различные промежуточные частицы ($ClO$, $ClO_2$, $ClO_3$), а затем уже возникают стабильные продукты.

Механизм радиационнохимических процессов в иодатах и броматах имеет много общего с аналогичными процессами в хлоратах [30, 73, 78—81]. В результате γ-облучения ($Co^{60}$) выход разложения бромат-иона для всех исследованных солей типа $MeBrO_3$ (Me — Li, Na, K, Rb, Ca, Tl) сначала линейно увеличивается с дозой, а затем рост $G$ ($-BrO_3^-$) замедляется. Среди продуктов радиолиза обнаружены бромит, бромид, гипобромит и кислород. Между выходом этих продуктов и свободным объемом решетки броматов существует симбатная зависимость (см. рис. II.1) [30, 81]. Величины начальных выходов продуктов радиолиза хлоратов щелочных элементов, по данным работ [60, 73, 75, 80], составляют 0,2—3. Скорость накопления парамагнитных частиц* возрастает в ряду от хлората натрия к хлорату цезия, последний имеет наибольший суммарный выход первичных частиц, равный 7,3 при —150° С [78]. Подобная зависимость наблюдается и при комнатной температуре, но выход парамагнитных частиц на порядок ниже. Это, по всей вероятности, указывает на то, что в решетке облученных солей идут обратные реакции отжига при повышенной температуре.

Однозначной идентификации первичных продуктов радиолиза броматов щелочных элементов к настоящему времени еще нет [75, 78]. По аналогии с хлоратами предполагается образование ион-радикала $O_3^-$ [78]. Исследование броматов и иодатов щелочных элементов затруднено из-за их довольно высокой радиационной стойкости, которая увеличивается в солях этого типа от $MeClO_3$ к $MeBrO_3$ и $MeIO_3$ [78].

---

* Во многих работах употребляется сокращение п. м. ц. — парамагнитные центры, которое используется и в данной книге. Это сокращение подразумевает, что продукты радиолиза являются парамагнитными частицами и идентифицировались методом ЭПР.

Интересные результаты получены в работе [79], в которой показано, что в ряду однотипных соединений (хлораты, броматы, иодаты щелочных элементов) параллельно с понижением энергии кристаллической решетки ускоряются первичные процессы накопления продуктов радиолиза и одновременно обратные, рекомбинационные процессы. В связи с тем что с повышением температуры обратные реакции ускоряются, ряды радиационной стойкости солей при повышенной температуре могут быть менее отчетливыми или даже обратными по сравнению с низкотемпературными рядами.

При анализе механизма радиолиза сложных солей помимо свободного объема и других параметров решетки нужно принимать во внимание прочность химических связей внутри аниона. Например, энергия связи Cl — O в хлорате калия равна 2,4 *эв*, а связи N — O в нитрате калия — 3,6 *эв*. Соответственно этому радиационно-химический выход по кислороду для $KClO_3$ равен 4, а для $KNO_3$ ~0,8 [18].

Аналогичные закономерности были установлены при действии излучений на перхлораты (в основном $KClO_4$ и $NH_4ClO_4$) [60, 81—93]. Среди первичных продуктов радиолиза обнаружены радикалы $ClO_2$ и $O_3^-$ [12, 84, 85, 87, 88], $ClO_4$ [85, 88, 89], $NH_3^+$ [84]. Кроме того, в оптических спектрах поглощения были найдены полосы, которые приписаны таким группам, как $ClO_2^-$, $ClO_2$, $ClO$, $ClO_3$, $O_3^-$, $(Cl_2O_6)$ и $Cl^-$ [90], $O^{2-}$, $O_2^-$, $O_3^-$, $ClO_3^-$, $ClO_4$ [93]. Стабильные продукты разложения перхлоратов в основном состоят из $Cl^-$, $ClO_2^-$ и $O_2$ [60, 73].

Как и при радиолизе нитратов, была обнаружена зависимость выхода продуктов радиолиза от температуры нагрева облученных образцов. Например, в случае перхлората калия по мере роста температуры прогрева радиационнохимический выход кислорода возрастал, а хлората уменьшался [60]. Исследование зависимости выходов хлорида от температуры нагревания облученной соли указывает на существование двух путей разложения первичного радикала $ClO_3$:

$$ClO_3 + e \rightarrow ClO_3^{-*} \begin{cases} \nearrow ClO_2^- + 1/2O_2, \\ \searrow Cl^- + 3/2O_2. \end{cases} \qquad (II.9)$$

По-видимому, эта реакция и определяет образование кислорода и хлорида в перхлоратах исследованных солей. Например, в облученных кристаллах $NH_4ClO_4$ методом масс-спектрометрии идентифицированы задержанные решеткой $O_2$ и HCl [91, 92].

Основные продукты радиолиза практически во всех солях этого типа линейно накапливаются с дозой. Наибольший выход разложения иона $ClO_4^-$ составляет 3—9 *молекул*/100 *эв*.

## *Карбонаты*

Несмотря на важность этого класса соединений для различных областей атомной технологии, радиолиз карбонатов почти не исследован [17, 18, 94—101]. Методом ЭПР в облученных γ-квантами ($Co^{60}$) монокристаллах безводного кальцита были найдены два типа парамагнитных частиц, идентифицированные как $CO_3^-$- и $CO_3^{3-}$-ион-радикалы [90, 95, 98]. Первичный продукт взаимодействия рентгеновского и γ-излучения с кальцитом ион-радикал $CO_3^-$ обнаружен также по оптическим спектрам облученных монокристаллов [98, 99]. Кинетика отжига этих радикалов описывается уравнением первого порядка, причем радикалы $CO_3^-$ гибнут в результате захвата электронов [99].

Подобные же нарушения обнаружены Каннингэмом при действии рентгеновского излучения на $CaCO_3$, который охлаждался до 77° K [93]. Незначительное газовыделение у кальцита, облученного в реакторе, еще в 1953 г. было замечено Хеннингом, однако анализ продуктов разложения не выполнялся [18]. Только в случае безводного $Na_2CO_3$ показано, что первичные радикалы, захваченные кристаллической решеткой (облучение в ядерном реакторе), дают в результате вторичных химических процессов при растворении соды в воде следующие продукты: $CO_2$, $(COOH)_2$, $HOOCH_2OH$ и др. [96].

Если в облучаемых карбонатах присутствуют примеси, то в основном образуются свободные радикалы примесных ионов. Например, в кристаллах карбоната серебра, приготовленных из $Na_2CO_3$ и $Ag_2CO_3$, после γ-облучения появляется радикал $NO_2$, который обязан разложению захваченного нитрат-иона. Сама кристаллическая матрица $Ag_2CO_3$ практически не разрушается [100]. В природном кальците, содержащем примесные

ионы фосфата, после γ-облучения возникает парамагнитный центр типа ($CO_3 - PO_2^{3-}$) [101].

В настоящее время получено слишком мало данных по радиолизу карбонатов, чтобы обсуждать механизм и закономерности разложения этой группы соединений.

## *Сульфаты*

Простые соли серной кислоты относятся к наиболее радиационностойким соединениям. Они практически не разлагаются в твердом состоянии и не подвержены окислительно-восстановительным реакциям при γ-облучении [102]. Их можно сравнить только с нитритами щелочных металлов, единственными продуктами радиолиза которых (причем в очень малых количествах), по-видимому, являются парамагнитные молекулы $NO_2$ и $N_2O_4$ [103—105].

Наиболее раннее сообщение о действии внешнего облучения на кристаллические сульфаты относится к 1953 г., когда было показано, что даже нейтроны не оказывают заметного влияния на сульфат калия [18].

В безводных сульфатах Na, K и Cs даже при дозе $5 \cdot 10^{22}$ *эв/г* (комнатная температура, анализ продуктов химический) не было найдено никаких стабильных продуктов радиолиза [102, 106, 107]. Менее устойчивы водные сульфаты переходных металлов: $MnSO_4 \cdot H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ [102]. В γ-облученном сульфате марганца при комнатной температуре образуется молекулярный водород и эквивалентное количество $Mn^{4+}$, концентрация которых сначала линейно увеличивается с дозой, а затем при $10^{22}$ *эв/г* наступает насыщение. Однако начальные выходы разложения соли не превышают ~0,04 *молекул*/100 *эв* поглощенной энергии. Предполагаемый механизм радиолиза включает реакцию

$$MnO(SO_4) + H_2 \rightarrow MnO_2 + 2H^+ + SO_3^{2-}. \qquad (II.10)$$

В сульфате никеля обнаружены $Ni^{3+}$, $H_2$ и $SO_3^{2-}$, соотношение которых 2 : 1 : 1 соответственно. Средний выход разложения $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ~0,007.

Кристаллический ферроаммонийсульфат $FeSO_4 \times (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ подвергается более глубокому разложению [107]. После воздействия на него коротковолнового рентгеновского излучения (2 *Мэв*) и последующего растворения в воде найдены такие стабильные

продукты радиолиза, как $Fe^{3+}$, $SO_3^{2-}$ и $H_2$, максимальные выходы которых соответственно 1,8; 0,43; 0,35.

Водные сульфаты Cu, Mg, Zn и Cr практически не разрушаются под облучением $Co^{60}$. Энергия излучения в основном поглощается кристаллизационной водой, которая разлагается на водород и кислород. Катион и анион остаются без изменений. По-видимому, в солях, содержащих кристаллизационную воду, молекулы воды могут производить защитное действие, хорошо известное в радиационной химии растворов. Например, в $Li_2SO_4 \times \times H_2O$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, облученных при температуре около —180° С ускоренными электронами (~1 *Мэв*), не удалось обнаружить заметное разложение сульфат-иона даже таким чувствительным методом, как ЭПР [108—110]. Однако при 77°К в сульфатах Li и Ca, облученных ускоренными электронами, методом ЭПР удалось зафиксировать два п. м. ц., один из которых был приписан ион-радикалу $SO_4^-$, связанному водородной связью с протоном кристаллизационной воды [109].

Бомбардировка нейтронами ($10^{10}$ *нейтрон/см*$^2$, 50° С) может приводить к радиолизу некоторых сульфатов. Так, $(NH_4)_2SO_4$ и $K_2SO_4$ дают значительное количество стабильных продуктов в виде S, $S^{2-}$, $SO_3^{2-}$, которые при нагревании вновь переходили в $SO_4^{2-}$ [111—113]. Одновременно было замечено изменение цвета кристаллов от бело-бесцветных до желтоватых; при растворении облученных $K_2SO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$ газовыделение не наблюдалось.

Относительную устойчивость сульфатов к действию излучений по сравнению, например, с нитратами или броматами щелочных элементов можно предсказать, сопоставляя различные параметры облучаемых соединений (табл. II.1).

Как следует из табл. II.1, с повышением энергии связи кислорода в анионе и возрастанием энергии кристаллической решетки выход кислорода понижается. С этой точки зрения сульфаты щелочных металлов должны быть устойчивыми к действию ионизирующего излучения, что и наблюдается в опытах.

Концентрация первичных продуктов радиолиза в сульфатах очень мала, поэтому идентификацию их выполняли почти исключительно методом ЭПР. Часто сведения, полученные различными авторами, довольно про-

Таблица II.1

**Радиационнохимическая устойчивость некоторых соединений**

| Вещество | Энергия, *ккал/моль* | | Излучение (комнатная температура) | $G(O_2)$, *молекул*/100 *эв* |
|---|---|---|---|---|
| | кристаллической решетки | связи [116] | | |
| $KBrO_3$ | 163 [114, 115] | 56 (Br—O) | $Co^{60}$ | 1,3 [30] |
| $KClO_3$ | — | 48 ($ClO_2$—O) | Рентгеновское | 2,9 [73] |
| $KNO_3$ | 160 [14] | 51 ($NO_2$—O) | $Co^{60}$ | 0,8 [14—16, 18] |
| $KClO_4$ | 150,2 [74] | 48 ($ClO_2$—O) | $Co^{60}$ | 2,5 [74] |
| $K_2SO_4$ | 432 [117] | 83 ($SO_2$—O) | Реакторное | Газовыделение не обнаружено [18] |
| | | | $Co^{60}$ | То же [106] |

тиворечивы. Так, в работе [118] постулировано возникновение OH-, а не $SO_4^-$-радикалов в облученном электронами кристаллическом сульфате лития, содержащем кристаллизационную воду. В спектрах ЭПР облученного γ-квантами $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ найдены сигналы, отвечающие атомарному водороду и $SO_3^-$-группе [119].

Ион-радикал $SO_3^-$ был однозначно идентифицирован в γ-облученных дитионатах [120], тиосульфатах [121—123] и персульфатах натрия и калия [124, 125]. По данным работ [126, 127], в указанных соединениях, вероятно, может образовываться радикал $SO_4^-$.

Калусару и сотрудники показали [128, 129], что в результате действия γ-излучения на сульфат аммония в кристаллической решетке появляются свободные электроны, локализованные у ядра азота (вернее, на аммониевой группе). Кроме того, найдено небольшое количество радикалов, содержащих серу, природа которых не установлена. Энергия активации рекомбинации парамагнитных центров, содержащих серу, ~0,8 *эв*.

В работах [130—134] методом молекулярных орбиталей проанализированы электронные структуры различных сульфоионов ($SO_4^{2-}$, $SO_4^-$, $S_2O_3^-$) и проведено сравнение с экспериментальными данными. Однако расчеты для ион-радикала $SO_4^-$ не дали убедительного совпадения с результатами опытов, что, по-видимому, определяется недостатками теории и неточностью рас-

четов [132]. Мортон [126, 127] считает наиболее достоверными значениями $g$-факторов экспериментально найденные величины. Он приводит значения фактора спектроскопического расщепления основных первичных продуктов радиолиза ($SO_4^-$, $SO_3^-$, $SO_2^-$) некоторых кристаллических соединений, содержащих серу (тиосульфаты, сульфаты и др.). Недавно Манне провел новый расчет электронного строения и внутриэлектронных взаимодействий оксианионов серы и хлора типа $SO_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $ClO_4^-$, $ClO_3^-$. Им также получены данные для ион-радикалов $SO_4^-$ и $SO_3^-$, которые совпадают с экспериментальными результатами [134].

Методами ЭПР и УФ-спектроскопии в γ-облученных сернокислых стеклах было найдено несколько устойчивых парамагнитных центров, один из которых интерпретирован как $SO_4^-$ [135]. Главные значения $g$-фактора радикала, по данным этой работы, равны 2,014; 2,012 и 2,008. Следует отметить, что облучение сульфатов, содержащих кристаллизационную воду, обычно приводит к появлению радикалов H или OH; изменение сульфат-иона не наблюдается [102, 106, 136]. Иногда удается наблюдать возникновение водородной связи между образовавшимися радикалами основного вещества и кристаллизационной воды. Например, в облученном $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ сигнал в спектрах ЭПР с $g$-фактором, близким к значению $g$-фактора свободного электрона, пропадает с удалением кристаллизационной воды при нагревании, что можно объяснить связью между возникшим п. м. ц. (вероятно, дырка, локализованная на кислороде сульфат-иона) и гидроксилом воды [137].

Наиболее четко первичные и вторичные продукты радиолиза сульфатов щелочных и щелочноземельных элементов идентифицированы в последнее время [138—140]. К первичным продуктам относится ион-радикал $SO_4^-$ и частично $SO_3^-$, которые возникают при облучении, по-видимому, в результате процессов ионизации и возбуждения:

$$\rightsquigarrow SO_4^{2-} \rightarrow SO_4^- + e, \quad (SO_4^{2-*}), \\ \rightarrow SO_3^- + e\,(O^-). \qquad \text{(II.11)}$$

$$SO_4^{2-*} \rightarrow SO_4^- + e, \\ \rightarrow SO_3^- + e\,(O^-). \qquad \text{(II.12)}$$

Помимо основных продуктов разложения аниона некоторые авторы указывают на обнаружение методом ЭПР ион-радикалов кислорода $O_3^-$ [141—146], $O_2^-$ [147], что подтверждает схему радиационнохимических превращений в сульфатах, предложенную в работах [138—140, 147]:

$$\left.\begin{aligned} SO_4^- + e &\rightarrow SO_4^{2-*} \rightarrow SO_4^{2-} + h\nu, \\ SO_4^{2-*} &\rightarrow SO_3^- + O + e\,(O^-), \\ SO_4^{2-*} &\rightarrow SO_2^- + O_2^-. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.13)}$$

$$\left.\begin{aligned} SO_3^- + e &\rightarrow SO_3^{2-*} \rightarrow SO_3^{2-} + h\nu, \\ SO_3^{2-*} &\rightarrow SO_2^- + O + e. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.14)}$$

Идентификация $SO_4^-$, $SO_3^-$, $O_2^-$ и $O^-$ была тщательно проведена в работах [148, 149]. Помимо указанных частиц М. И. Самойлович в облученных и необлученных монокристаллах природного целестина, сульфатов бария и кальция нашел $S_2O_3^-$, $S_2O_2^-$, $SO_2^+$ и $S_2^+$ [150, 151]. В монокристаллах природного необлученного барита $BaSO_4$ и содалита $Na_8(AlSiO_4)Cl_2$ методом ЭПР были обнаружены радикальные частицы $SO_4^-$, $O_2^-$, $S_2^-$ и $O^-$ [152, 153]. По-видимому, эти продукты в природных минералах возникают в результате длительного облучения кристаллов за счет естественного фона Земли и космического излучения. В настоящее время к первичным продуктам радиолиза сульфатов следует отнести ион-радикалы $SO_4^-$ и $SO_3^-$ [последний образуется в первичной стадии в гораздо меньших количествах, чем $SO_4^-$, см. реакции (II.11) и (II.12)] [139]. Наиболее достоверно установленными вторичными продуктами являются кислород и ион-радикал $SO_2^-$, который, по-видимому, может переходить в стабильную двуокись серы [139].

Термическая устойчивость ион-радикалов в кристаллической матрице сульфатов различна. Наиболее стабильны п. м. ц. $SO_3^-$ и $SO_2^-$, которые окончательно гибнут при 300—400° С (рис. II.3). Ступенчатый вид кривой отжига на этом рисунке иллюстрирует постепенное исчезновение и взаимные превращения радикалов согласно реакциям (II.11)—(II.14).

Наличие примесей в кристаллах сульфатов может существенно изменить соотношение продуктов радиолиза. Например, при большом содержании нитрата или нитрита натрия в $BaSO_4$ снижается разложение анионов основного вещества. Примесные ионы поглощают бо́льшую часть энергии излучения и, разлагаясь сами, за-

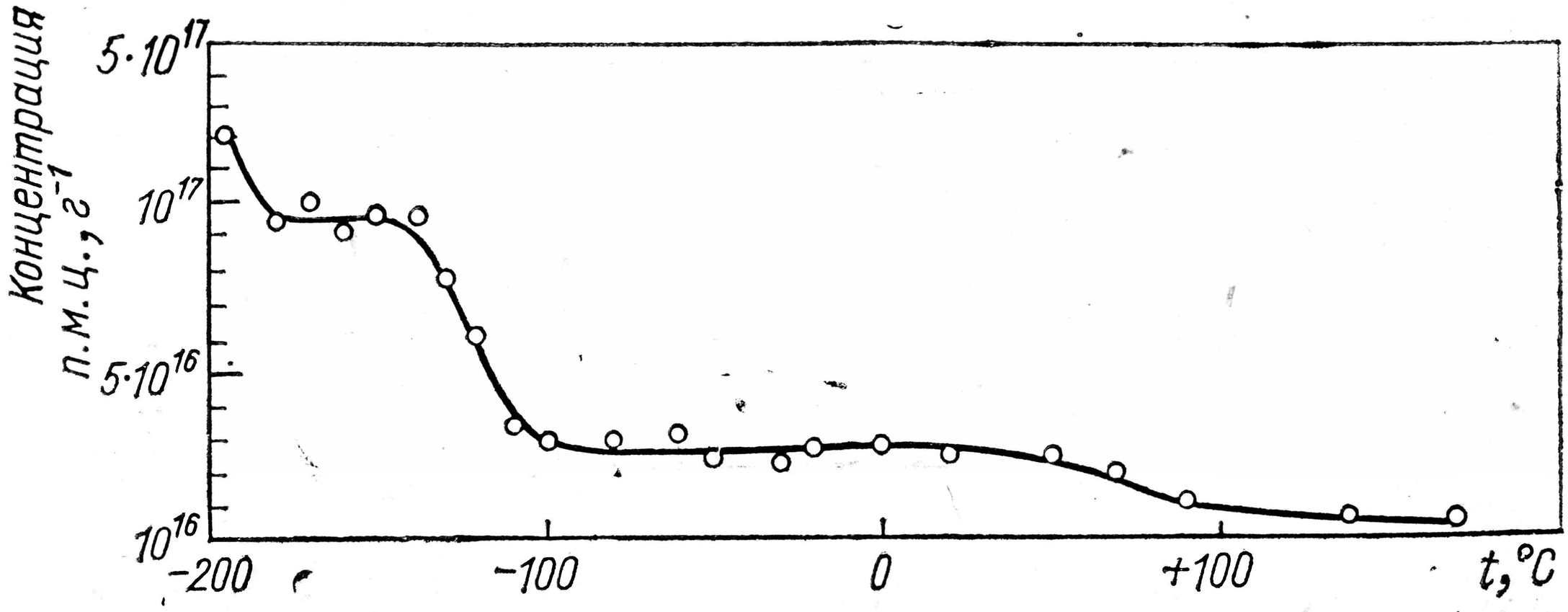



Рис. II.3. Кривая термического отжига п. м. ц. в порошке $K_2SO_4$, облученном при температуре —196° С; поглощенная доза $5 \cdot 10^{20}$ *эв/г* [139]; при —100÷ + 100° С идут в основном реакции (II.14), при 90—100° С — реакции (II.13).

щищают сульфат-ионы [154—156]. Аналогичный эффект наблюдается в кристаллах $Na_2SO_4$ и $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, содержащих примесные ионы стронция [157].

Следует также отметить, что закономерности радиолиза, установленные для сульфатов, наблюдаются и в случае селенатов [89, 158—161], которые во многих отношениях аналогичны по свойствам кристаллическим сульфатам. Для этой группы солей также характерны ион-радикалы типа $XO_4^-$, $XO_3^-$, $XO_2^-$ и наличие кислорода в облученных соединениях.

* *
*

Как можно заключить из материала данного параграфа*, в настоящее время установлены лишь общие закономерности радиационнохимических процессов неорганических солей. Непрерывно идет развитие и уточнение теории радиационного действия на ионные структуры. Например, считалось, что свободный объем

---

* Здесь не рассматривалось действие излучений на перманганаты, фосфаты, арсенаты, хлориды и другие соли. Эти данные можно найти в соответствующих обзорах [1, 2, 61] и [49] из гл. I.

решетки может быть решающим и наиболее достоверным критерием оценки устойчивости в рядах однотипных соединений [1, 9—14, 30]. Однако в последнее время появились указания, что выход продуктов радиолиза существенно зависит от взаимодействия излучения с катионом соли и последующей передачи энергии излучения аниону [1, 12, 14, 23, 78, 79, 162, 163].

Некоторые сведения о радиационной стойкости той или иной соли можно получить, анализируя термическую устойчивость исследуемого соединения [1, 97] (см. также [49] в литературе к гл. I).

Для сравнительной оценки устойчивости соединения по отношению к излучениям необходимо принимать во внимание такие его параметры, как энергию кристаллической решетки (обычно основная характеристика, по которой можно оценить радиационную стойкость твердых тел [2—8]), свободный объем, электронную долю составляющих элементов, энергию и тип связи отдельных компонентов и т. д. Однако часто всех этих характеристик бывает недостаточно.

Большое влияние на ход радиолиза может оказать реальная структура кристаллов: биографические макро- и микродефекты, ионные вакансии, примесные ионы и т. д. [2, 61, 97]. В связи с этим радиационнохимическая устойчивость ионных кристаллов может зависеть от способа получения [154—157, 164], деформации [14, 30, 48, 164, 165], количества и типа примесей [50, 53—59, 97, 154—157, 164—166] данного соединения.

Обычно искажения структуры могут сильно влиять на радиационную стойкость за счет участия точечных дефектов в электронных и ионных процессах. На дефектах могут легко распадаться экситоны, что ведет к разрыву химических связей внутри сложных ионов. Кроме того, в нарушенных областях повышается вероятность удаления отщепившихся в первичных стадиях радиолиза ионов или радикалов от места их возникновения. Наконец, влияние примесей может иметь место в результате прямого захвата посторонними ионами электронов или положительных дырок, образовавшихся под воздействием излучения [55, 56, 167].

Часто одни и те же дефекты оказывают противоположное влияние на скорость процесса радиолиза в зависимости от механизма радиолиза. Например, добавка ионов кадмия, генерирующая в решетке солей серебра

катионные вакансии, повышает радиационную стойкость оксалата серебра [168], но способствует разложению карбоната серебра [168—170]. Значительно понижается эффективность генерации $F$-центров в смешанных кристаллах KCl — KBr по сравнению с чистыми компонентами [171].

Следует также отметить, что иногда связь между $G$ и $V_{св}$ не прослеживается [98, 159, 172]. Поэтому для сравнительной оценки радиационнохимической устойчивости необходимо рассматривать целую сумму характеристик кристаллической решетки и химического соединения. В работе [173] показано, что величина сродства к электрону первичных продуктов радиолиза может быть в некоторых случаях решающим критерием, определяющим значение $G$. Так, в селенатах, сульфатах и карбонатах щелочноземельных элементов общий выход п. м. ц. (первичных продуктов) понижается с ростом сродства п. м. ц. к электрону.

Таким образом, четких количественных закономерностей, позволяющих предсказывать изменение радиационнохимических процессов ионных кристаллов с примесями, еще не получено. В настоящее время идет интенсивная разработка основ радиационнохимических процессов в ионных системах.

Исследование радиолиза твердых неорганических соединений в данное время находится на таком этапе, когда на основе общих сведений о физических и химических параметрах солей удается лишь предсказать, что из двух соединений одно будет меньше, а другое больше подвержено разложению. Количественные характеристики радиационнохимических превращений (например, значение выхода того или иного продукта) можно получить только экспериментальным путем. По-видимому, положение вещей останется таким до тех пор, пока не будет детально разработана общая теория химических реакций и передачи энергии в твердых телах под облучением, а также детальный механизм постпроцессов в ионных кристаллах. Первые шаги в этом направлении уже сделаны (см. обзор [174] и работы [11, 175—177]), где анализируются процессы отжига в конденсированной фазе, эффект клетки в твердых телах [11, 176, 178], делаются попытки теоретического расчета выходов продуктов радиолиза [179, 180].

## II.2. Первичные радиационные процессы в радиоактивных препаратах

Природа и механизм накопления первичных продуктов радиолиза радиоактивных кристаллических соединений полнее всего изучены на примере радиоактивных сульфатов Ba, Sr, Ca, Mg и K [137, 181—187]. Кроме того, отдельные эксперименты были выполнены с карбонатами некоторых элементов [188—192], формиатом кобальта [193] и другими соединениями.

Самооблучение β-частицами даже низких энергий может приводить к значительным радиационнохимическим изменениям. Например, даже при β-распаде трития ($\bar{E} \approx 6$ *кэв*) возможен разрыв связей химического соединения, в составе которого содержится $H_1^3$ [194]. Если в радиоактивном препарате созданы такие условия, что отжиг радиационных нарушений не идет, то дефекты могут постепенно накапливаться до значительных концентраций [195, 196]. Так, Ламб и через 5 *мин* после начала опытов методом ЭПР обнаружил накопление парамагнитных центров в замороженном тритии (при 4,2° K) и в криптоне при 77° K [197, 198].

Введение α-излучателей в кристаллы сложных солей вызывает более глубокие радиационнохимические изменения, чем β-частицы. Радиационные нарушения в $La_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ при комнатной температуре наблюдались сразу же после добавления к соли 3 *мкюри/г* $Am^{241}$ [199]. В то же время β-излучение $Pm^{147}$, содержащегося в данном соединении в таком же количестве ($\sim 3$ *мкюри/г*), настолько слабо действует на кристаллическую решетку, что сигнал ЭПР появился лишь через три недели после приготовления соли. Авторы считают, что радиационные дефекты, обнаруженные в $La_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, соответствуют радикалам $NO_3^-$, $NO_2^-$ и $NO_3^{2-}$, которые возникают в исследуемой соли и после облучения ее γ-квантами. Бойд и Уорд показали, что радиолиз $LiBrO_3$ в результате распада $Li^6$ после захвата нейтрона идет в 5 раз интенсивнее, чем при γ-облучении $Co^{60}$ в подобных же условиях, поглощенная доза $(1 \div 40) \cdot 10^{22}$ *эв/г* [200].

Следует отметить, что в обоих случаях образуются одинаковые продукты, т. е. механизм радиолиза от вида излучения существенно не зависит. Однако на резуль-

таты опытов большое влияние оказывают увеличение ЛПЭ при облучении нейтронами и последующее деление $Li^6$. Эти. процессы, как известно, сопровождаются значительным повышением температуры в треках, что ускоряет радиационно-термическое разложение бромата лития.

Тщательные исследования, выполненные с радиоактивными ($S^{35}$) сульфатами Ba, Ca, Sr [181—183], Mg и K [137—139, 185—187], показали, что как в радиоактивных, так и нерадиоактивных солях возникают радиационные дефекты одинаковой природы. В этом смысле внешнее облучение и самооблучение эквивалентны. Основными первичными продуктами для названных солей являются ион-радикалы $SO_4^-$ и $SO_3^-$. При длительном хранении радиоактивных препаратов в них идет постепенное образование $SO_3^{2-}$ и $SO_2^-$ и, по-видимому, $SO_2$ [140, 187]. Кроме этих продуктов при низких температурах образуется заметное количество и других, менее устойчивых радиационных дефектов, природа которых не установлена. Сохраняется в основных чертах механизм радиолиза, предложенный для нерадиоактивных сульфатов [реакции (II.11—II.14)].

Основное отличие между облученными и радиоактивными солями заключается в изменении соотношения концентраций п. м. ц. Так, в $Sr\overset{*}{S}O_4$ с начальной удельной активностью 100 *мкюри/г* после выдержки его в течение четырех лет отношение концентраций $SO_4^-$ и $SO_3^-$ равно 16,5 (поглощенная доза $2 \cdot 10^{22}$ *эв/г*). В облученном сульфате стронция (поглощенная доза $5 \cdot 10^{22}$ *эв/г*) это соотношение равно 0,5. Следовательно, в радиоактивных препаратах образуются главным образом ион-радикалы $SO_4^-$ и очень мало $SO_3^-$. В то же время при облучении ускоренными электронами и $\gamma$-квантами (сравнимые температуры, дозы, мощности дозы) концентрация радикалов $SO_3^-$ заметно увеличивается. Полученные результаты можно объяснить, если считать, что мощность дозы ионизирующего излучения влияет на скорость протекания и вероятность инициирования различных процессов в твердом теле, таких, как образование, стабилизация и радиационный отжиг дефектов. Очевидно, чем больше мощность дозы, тем в большей степени проявляется радиационный отжиг первичных дефектов типа $SO_4^-$ с последующим переходом их в $SO_3^-$ и

$SO_2^-$-радикалы по реакциям (II.11)—(II.14). Вероятно, при высокой мощности дозы за счет «эффективного возбуждения» кристаллической решетки в целом ускоряются процессы взаимодействия радикалов, идущие с передачей электронов, и стимулируется распад сильно возбужденных частиц. В результате этого увеличивается концентрация вторичных продуктов ($SO_3^-$, $SO_2^-$).

На соотношение ион-радикалов $SO_4^-$ и $SO_3^-$ влияет также температура облучения: при низких температурах в основном образуется $SO_4^-$, при комнатной $SO_3^-$. Следовательно, повышение температуры ускоряет диссоциацию возбужденных сульфат-ионов по реакциям (II.13) [138, 139]. Это соответствует экспериментальным данным по определению термической устойчивости ион-радикалов в сульфатах [138, 139, 201]. Наиболее устойчив $SO_2^-$, который, например, отжигается в сульфате стронция только при $\sim 500^\circ$ C; ион-радикал $SO_4^-$ начинает исчезать даже при комнатной температуре. Вероятно, взаимопревращения и рекомбинация п. м. ц. при длительном хранении радиоактивных солей даже при комнатной температуре в значительной степени также определяют различия в соотношении радикалов по сравнению с облученными образцами.

Изменение соотношения первичных и вторичных продуктов радиолиза может зависеть не только от длительности самооблучения, но также от появления примесей и влияния процессов ионизации, сопровождающих радиоактивный распад, на ход последующих радиационнохимических превращений [202—206]. Так, при β-распаде радиоактивного $La^{143}$ около 60% образующихся атомов церия оказывается в четырехвалентном состоянии, остальные в трехвалентном [206]. Внешнее облучение ускоренными электронами таких эффектов не дает.

Радикалы, образующиеся под облучением, постепенно накапливаются и достигают предельной концентрации [207—212]. Это происходит в результате кинетических эффектов непосредственно в зоне воздействия излучений или как следствие постпроцессов в термодинамически неравновесной системе. Если радикалы устойчивы при комнатной температуре (т. е. исчезают после снятия облучения медленно), то легко получить кривые накопления п. м. ц. (рис. II.4). Как видно из рис. II.4,

количество п. м. ц. в $Ba\overset{*}{S}O_4$ при прочих равных условиях по крайней мере на полпорядка ниже, чем в $Sr\overset{*}{S}O_4$. Кроме того, чем выше уровень удельной активности, тем быстрее достигается равновесное состояние в образовании п. м. ц. Так, у $SrSO_4$ при удельной активности 20 *мкюри/г* сигнал ЭПР появлялся уже через несколько часов после приготовления кристаллов, а при 5 *мкюри/г*

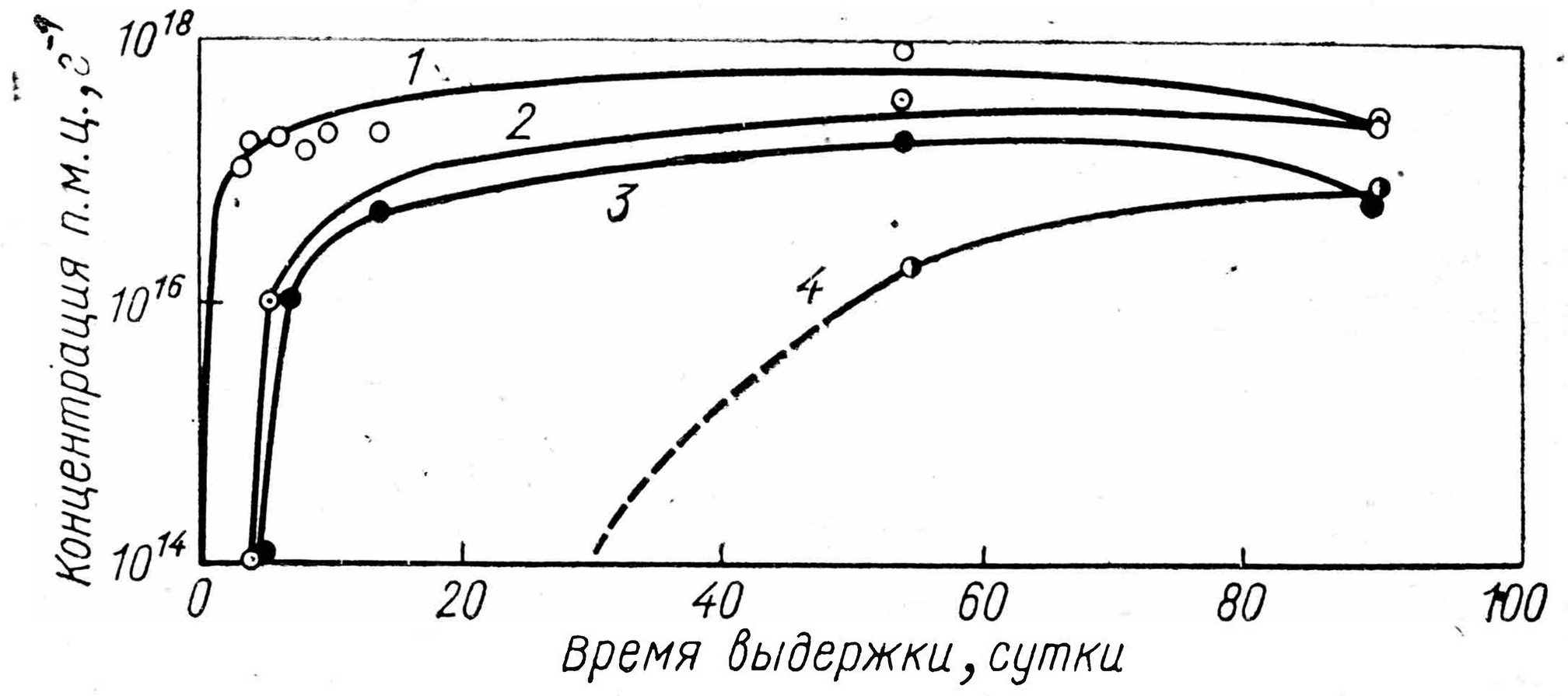



Рис. II.4. Накопление п. м. ц. в радиоактивных сульфатах стронция (*1* и *2*) и бария (*3*, *4*) с различной исходной удельной активностью 20 *мкюри/г* (*1*, *3*) и 5 *мкюри/г* (*2*, *4*) [182]. Температура комнатная.

сигнал можно было зарегистрировать только на четвертые сутки. Затем при длительном самооблучении кристаллов количество радиационных дефектов (регистрируемых методом ЭПР) начинает убывать.

На рис. II.5 показана зависимость общего количества возникающих п. м. ц. в сульфате стронция от удельной активности соли в интервале 0,1—50 *мкюри/г*. Время выдержки препаратов во всех случаях одинаковое — 55 суток. Этот период времени был взят исходя из данных рис. II.4, так как концентрация п. м. ц. достигает через 55 суток максимума. На рис. II.5 заметен эффект насыщения в образовании п. м. ц. Подобный характер изменения количества п. м. ц. наблюдается у всех исследованных радиоактивных сульфатов. Для облученных аналогичных солей характерно быстрое возрастание концентрации п. м. ц. в начале облучения и затем выход на плато [139, 182—184].

Одна из особенностей радиоактивных кристаллических сульфатов, содержащих мягкий β-излучатель $S^{35}$, состоит в том, что значение $G$ (п. м. ц.) у них выше, чем у облученных нерадиоактивных солей (табл. II.2),

и максимальная концентрация п. м. ц. $\overset{*}{C}$ в радиоактивных соединениях обычно превосходит аналогичные величины облученных препаратов $C_{обл}$ (рис. II.6). Подобные соотношения между $C_{обл}$ и $\overset{*}{C}$ характерны для всех изученных образцов, особенно при низких поглощенных дозах.

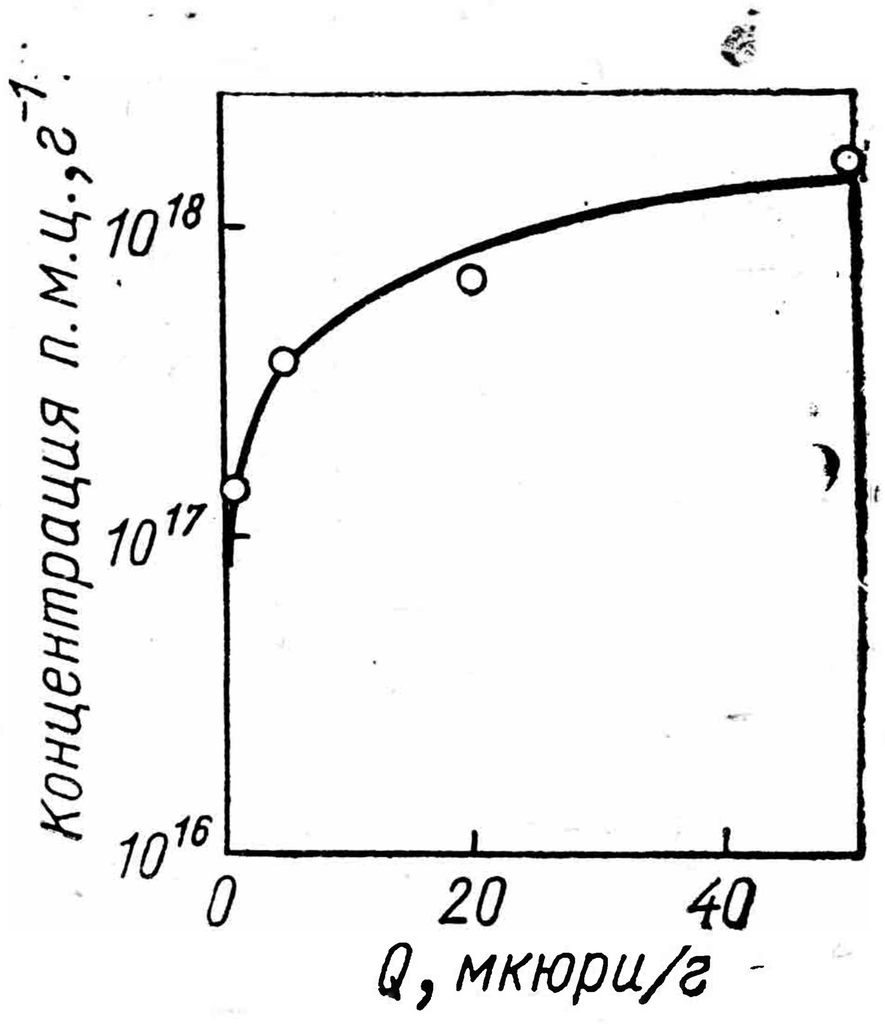



Рис. II.5. Зависимость концентрации п. м. ц. от удельной активности $Q$ $\overset{*}{SrSO_4}$. Время выдержки соли 55 суток. Температура комнатная [182].

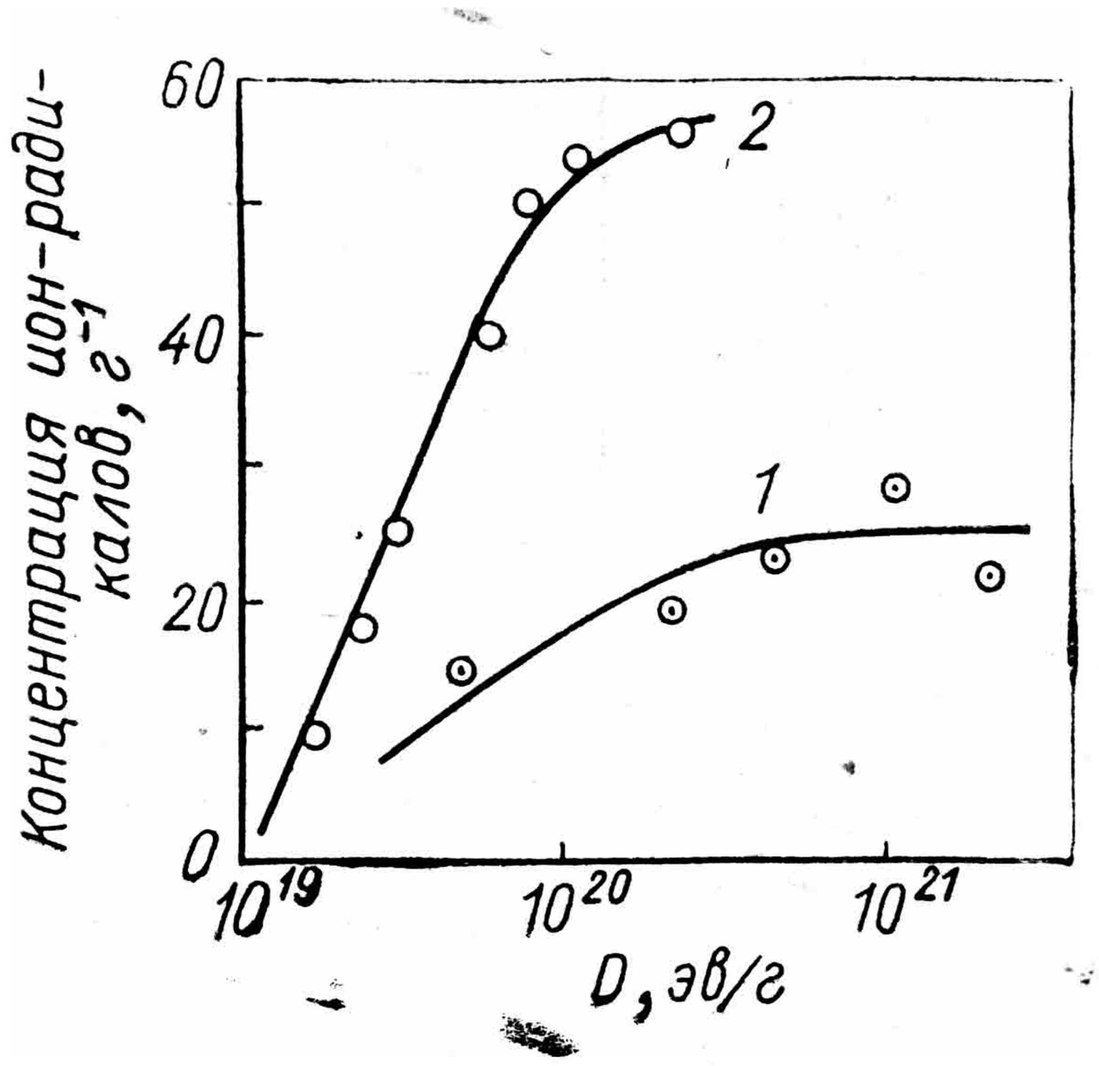



Рис. II.6. Накопление п. м. ц. в сульфате бария, температура 25° С:

*1* — γ-облученная соль; *2* — радиоактивный $\overset{*}{BaSO_4}$ (20 *мкюри/г*).

Радиационнохимический выход для радиоактивных солей соответствует концентрации п. м. ц. в зоне непрерывного действия излучения. Следовательно, в любой момент времени, пока идет самооблучение, $\overset{*}{C}$ должна превосходить $C_{обл}$ на величину, которая соответствует количеству п. м. ц., быстро рекомбинирующих после прекращения облучения (предполагается, что дозы и мощности доз в сравниваемых образцах одинаковы). Действительно, согласно экспериментальным данным в радиоактивных сульфатах $\overset{*}{C} \approx (2 \div 10) C_{обл}$. Поэтому и значение выходов п. м. ц. у радиоактивных солей выше, чем у облученных.

В работе [184] показано, что появление максимума на кривых зависимости концентрации $\overset{*}{C}$ (п. м. ц.) от времени и постоянство соотношения $\overset{*}{C} > C_{обл}$ можно объяснить изменением интенсивности самооблучения во времени по экспоненциальному закону и если принять,

**Характеристика радиационной**

| Вещество | Сингония | Радиус катиона, Å | Электронная доля $SO_4^{2-}$ | Энергия кристаллической решетки, *ккал/моль* [114] |
|---|---|---|---|---|
| $BaSO_4$ | Ромбическая | 1,43 | 0,46 | 589 |
| $SrSO_4$ | » | 1,23 | 0,56 | 612 |
| $CaSO_4$ | » | 1,09 | 0,71 | 647 |
| $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | Моноклинная | 1,09 | 0,46 | 635 |
| $K_2SO_4$ | Ромбическая | 1,32 | 0,5 | 432 |

* *G* (п. м. ц.) относится ко всей сумме парамагнитных центров, возни

соответствует в основном первичным продуктам радиолиза — ион-радикалам

** Определения выполнялись при —196° С.

что радиационные нарушения обратимы, т. е. отжигаются как в результате их непосредственной рекомбинации, так и под влиянием собственно излучения (радиационный отжиг). Этим условиям удовлетворяет возникновение и гибель радикалов под облучением по механизму отрыв — присоединение электронов, что характерно, например, для радиоактивных сульфатов в случае образования ион-радикала $SO_4^-$. При данных ограничениях и принимая во внимание, как в работах [209, 210], что отжиг и возникновение дефектов идут по мономолекулярному механизму, можно получить формулу [184]

$$C_t^* = a \exp\left[\frac{b}{\lambda}\exp(-\lambda t) - \alpha t\right]\int_0^t \exp\left[(d-\lambda)\,t - \right.$$

$$\left. - \frac{b}{\lambda}\exp(-\lambda t)\right] dt, \qquad \text{(II.15)}$$

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

Таблица II.2

стойкости сульфатов

| Свободный объем элементарной ячейки, Å³ | Самооблучение (25° С) | | Внешнее γ-облучение (30° С) | |
|---|---|---|---|---|
| | Начальная удельная активность, *мкюри/г* | $G$ (п. м. ц.) | $G$ (п. м. ц.)* | $G\left(SO_3^- + SO_2^-\right)$ |
| 88 | 20 | 0,7 | $0,5 \pm 0,18$ | $(4 \pm 2,0) \cdot 10^{-2}$ |
| 67 | 50 | 2,5 | $0,3 \pm 0,15$ | $(2 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$ |
| 76 | 50 | — | $(4 \pm 1,6) \cdot 10^{-2}$ | $(7 \pm 3) \cdot 10^{-3}$ |
| 165 | 50 | 0,2 | — | — |
| 136 | — | — | $5 \pm 1 \cdot 10^{-3}$** | $1 \cdot 10^{-4}$ |

кающих под облучением, но так как $SO_4^-$ > $\left(SO_3^- + SO_2^-\right)$-групп, то $G$ (п.м. ц.) $SO_4^-$.

(II.15) примет вид

$$C_\tau^* = \exp(\alpha e^{-\tau} - \varkappa\tau) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\alpha)^n}{n!\,(n+\gamma)} \{1 - \exp[-(n+\gamma)\,t]\}.$$

(II.16)

В зависимости от соотношения параметров $\alpha$ и $\varkappa$ кри-
вые $C_\tau^*$ (количество радиационных дефектов) — $\tau$ (приведенное время) проходят через максимум, величина и положение которого определяются значениями этих постоянных (рис. II.7).

Для любых значений $\alpha \leqslant 1$ и $\varkappa$ с погрешностью до $\pm 6\%$ формула (II.16) справедлива при $n=2$, если $\alpha \leqslant 0,5$, достаточно двух первых членов разложения ($n=1$), чтобы $C_\tau^*$ отличалось от истинной величины не более чем на $\pm 8\%$, а для $\alpha \leqslant 0,2$ при любых $\varkappa$ доста-

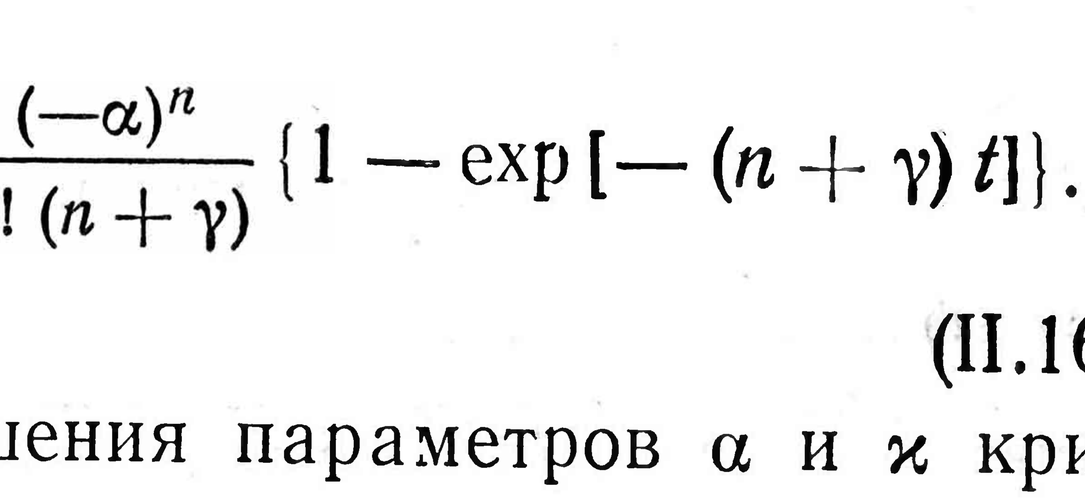



Рис. II.7. Изменение $C_\tau^*$ в зависимости от соотношения параметров $\alpha$ и $\varkappa$, входящих в формулу (II.16). Значения $\alpha$ и $\varkappa$ даны над каждой кривой, $n=4$.

точно взять $n=0$ (погрешность $\pm 11\%$). Если принять $n=0$, то формула (II.16) упрощается:

$$C_\tau^* = K \exp(-\lambda t)\{1 - \exp[-(\alpha - \lambda)\, t]\}, \qquad \text{(II.17)}$$

где $K = \dfrac{a \exp(\alpha e^{-\lambda t})}{\alpha - \lambda}$; при $\alpha \leqslant 0{,}2$ $\exp(\alpha e^{-\lambda t}) = 0{,}95 \pm 0{,}4$.

Правая часть формулы (II.17) состоит из двух членов, первый из которых определяет уменьшение интенсивности излучения, $\exp(-\lambda t)$, а второй соответствует накоплению и отжигу радиационных дефектов. В результате этого при $K>0$ концентрация п. м. ц. в радиоактивных препаратах $\overset{*}{C}_t$ должна проходить через максимум. На рис. II.8 приведены экспериментальные и расчетные значения отношения количества радикалов к числу облучаемых молекул в одном грамме $\overset{*}{BaSO_4}$ и $\overset{*}{SrSO_4}$. Неизвестные постоянные, входящие в (II.17), были определены по результатам работы [182] так, чтобы расчетные и экспериментальные данные совпали при наибольшей концентрации радикалов, т. е. величины $K$ и $\alpha-\lambda$ находились по нескольким известным значениям $\overset{*}{C}_t$ и $t$ на максимуме кривой накопления радиационных нарушений [совместное решение трех уравнений типа (II.17)]. Как следует из рис. II.8, при уменьшении $I_0$ со временем [по мере хранения радиоактивного препарата радиоактивный изотоп распадается по закону $I = I_0 \exp(-\lambda t)$] $\overset{*}{C}_t$ проходит через максимум, а формула (II.17) довольно точно описывает ход кривых накопления радикалов в радиоактивных препаратах.

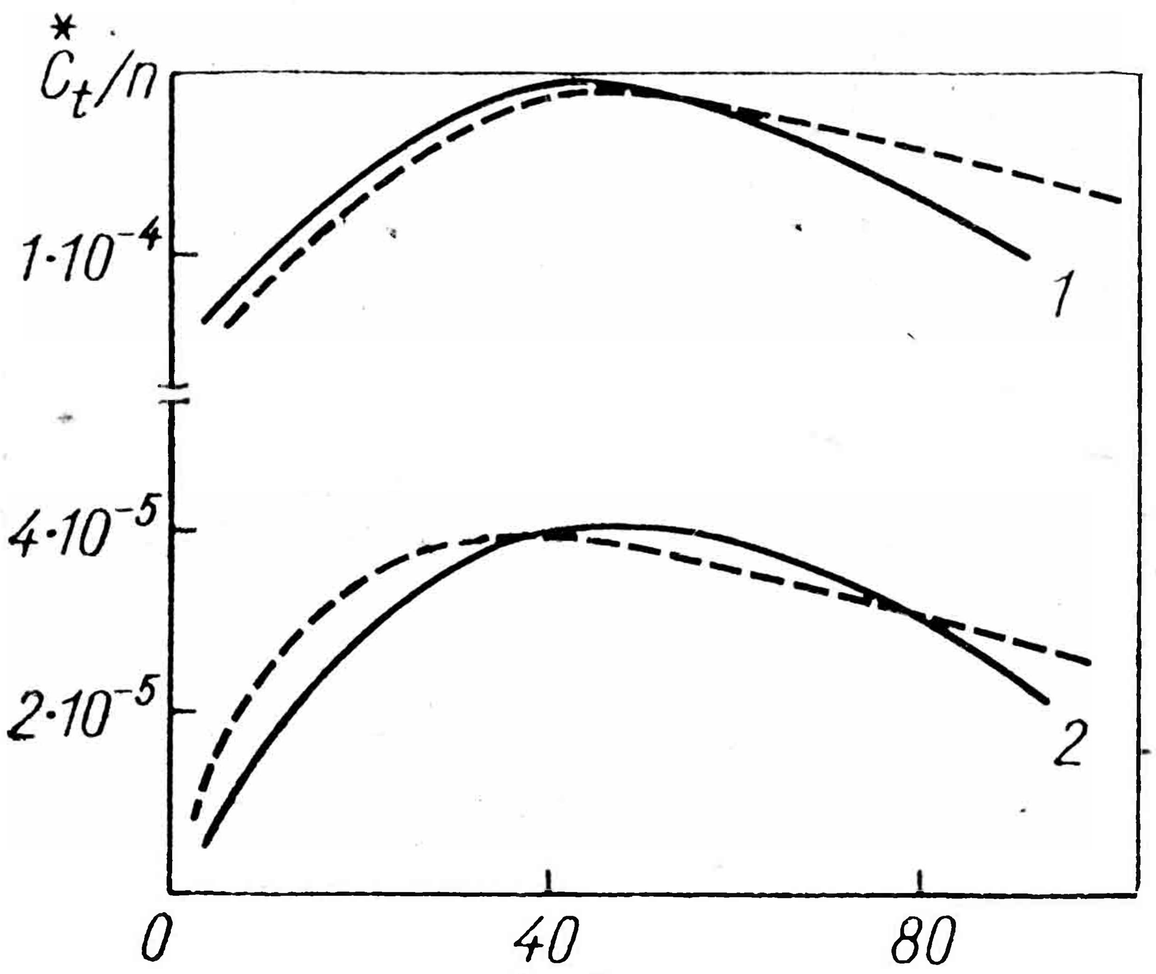



Рис. II.8. Изменение относительного количества радикалов в сульфатах стронция (*1*) и бария (*2*), содержащих радиоактивную серу; удельная активность 20 *мкюри/г*.

Пунктирные кривые соответствуют расчетам, выполненным по формуле (II.17); сплошные кривые построены согласно экспериментальным данным, взятым из работы [182]; $K_{SrSO_4} = 3{,}5 \times 10^{-4}$ *п.м.ц./г*; $K_{BaSO_4} = 8{,}1 \cdot 10^{-5}$ *п.м.ц./г*; $(\alpha-\lambda)_{SrSO_4} = 0{,}054$ *сек*$^{-1}$; $(\alpha-\lambda)_{BaSO_4} = 0{,}048$ *сек*$^{-1}$.

Из вывода формул (II.15) и (II.17) также следует, что появление максимума на кривых $\overset{*}{C}_t - t$ объясняется

тем, что с уменьшением интенсивности излучения $I$ самопроизвольный отжиг дефектов приобретает решающее значение.

Когда интенсивность излучения практически не меняется, т. е. $\lambda \approx 0$, а $I = I_0 = \text{const}$, максимум не наблюдается. В этом случае изменение $C_t$ со временем описывается выражением

$$C_t = C_1 \{1 - \exp[-(b + \alpha) t]\}, \qquad \text{(II.18)}$$

где равновесное значение концентрации дефектов равно

$$\overline{C}_1 = nAIP_1/(AP_1I + AP_2I + BP_3),$$

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

Значение $\overline{C}_1$ соответствует равновесному количеству дефектов, т. е. такому, которое накапливается в ходе облучения при больших $t$, если интенсивность излучения не меняется. Когда отсутствует спонтанная рекомбинация дефектов, то

$$C_t = \overline{C}_2 \left\{1 - \exp\left[-\frac{A}{n}(P_1 + P_2) It\right]\right\}, \qquad \text{(II.19)}$$

где

$$\overline{C}_2 = nP_1/(P_1 + P_2).$$

Последнее выражение, являющееся частным случаем формулы (II.15), совпадает с зависимостью, полученной в работе [209].

Из формул (II.18) и (II.19) видно, что в облучаемых препаратах накапливается равновесное количество дефектов, концентрация которых при данной температуре зависит только от свойств облучаемой среды и интенсивности самооблучения [207, 208, 210]. Легко показать, что между максимальными количествами радикалов для рассмотренных случаев выполняется такое соотношение ($I$ одинаково):

$$\overline{C}_2 > C^*_{t\ \text{макс}} \geqslant \overline{C}_1.$$

Как следует из формулы (II.18), количество радиационных дефектов при постоянной интенсивности излучения тем быстрее достигает значения $\overline{C}_1$, чем больше $P_1$, $P_2$ и $P_3$. Кроме того, с увеличением интенсивности $\overline{C}_1$ стремится к $\overline{C}_2$ (поскольку сумма $IAP_1 + IAP_2$ становится

больше $BP_3$). Таким образом, при одинаковой поглощенной дозе, но большей интенсивности равновесная концентрация дефектов под облучением должна быть выше. С уменьшением интенсивности излучения $\bar{C}_1$ стремится к $nIAP_1/BP_3$ (в этом случае $AP_1I+AP_2I<BP_3$). Когда $I=0$, полученные формулы теряют физический смысл.

Как уже отмечалось, при всех прочих равных условиях количество радикалов в препаратах, содержащих радиоактивные изотопы, больше, чем в облучаемых извне таких же нерадиоактивных соединениях [182—184]. Это явление можно объяснить следующим образом. После прекращения облучения данного образца в нем продолжается самопроизвольный отжиг дефектов (сначала быстро, а потом медленно), и к моменту регистрации дефектов часть из них исчезает. Радиоактивные препараты облучаются постоянно, и поэтому в них поддерживается более высокая концентрация дефектов [184].

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

Следует отметить, что рассмотренные закономерности накопления п. м. ц. выполняются только при одинаковых или почти одинаковых ЛПЭ в сравниваемых образцах. Кроме того, если ЛПЭ велика, то в радиоактивных препаратах может накапливаться даже меньшее количество дефектов, чем в облученных образцах. Так, в замороженной воде, содержащей тритий (1 *кюри/мл*), выход атомарного водорода примерно в 2 раза ниже, чем в γ-облученном льде, при одинаковых поглощенных дозах [195, 196]. Это объясняется интенсивной рекомбинацией радикалов в треках. Однако в экспериментах

с радиоактивными кристаллами сульфатов Ba, Sr и Ca вплоть до удельной активности ~150 *мкюри/г* не было замечено изменения $G$ (п. м. ц.) от содержания радиоактивного изотопа.

## II.3. Саморадиолиз радиоактивных препаратов

В результате радиационнохимических процессов радиоактивные соединения могут претерпевать значительные изменения. В них постепенно накапливаются продукты радиолиза, которые изменяют физико-химические свойства радиоактивных образцов. Даже β-излучение низкой энергии, испускаемое $C^{14}$, влияет на кинетику термического разложения некоторых радиоактивных карбонатов [188—192, 213—215]. Так, температура разложения в вакууме ($10^{-4}$—$10^{-5}$ *мм рт. ст.*) $Cd\overset{*}{C}O_3$ и $NaH\overset{*}{C}O_3$ с удельной активностью до 120 *мкюри/г* примерно на 60% ниже, чем у нерадиоактивных солей. Меняется и вид кривых разложения: у радиоактивных карбоната кадмия и бикарбоната натрия в вакууме или атмосфере азота наблюдается максимум (иногда даже два максимума) на кинетических кривых (особенно четко у карбоната кадмия), а у нерадиоактивных солей — минимум [214, 215]. Состав газообразных продуктов не зависел от действия излучения.

Отмеченные эффекты авторы объясняют увеличением реакционной способности радиоактивных карбонатов в результате накопления радиационных дефектов под влиянием β-распада $C^{14}$ (атомы отдачи, появление примесных центров — атомов азота, разрыв и искажение химических связей и возникновение локального заряжения) [213].

Следует отметить, что карбонат кадмия оказался более чувствительным к действию излучения по сравнению с бикарбонатом натрия. Так, $Cd\overset{*}{C}O_3$ с удельной активностью 0,5 *мкюри/г* уже обладает повышенной реакционной способностью, а $NaHCO_3$, имея 95—120 *мкюри* $C^{14}$ на 1 *г* соли, мало отличается по скорости термического разложения от нерадиоактивной соли. Предполагается, что радиоактивный распад облегчает зарождение реакционной зоны и не оказывает значительного влияния на процесс ее продвижения в глубь кристалла. По-видимому, в случае бикарбоната натрия наиболее важной является вторая стадия, на

которую самооблучение практически не действует. Вероятно, различной восприимчивостью к радиоактивному распаду обладают не только различные структурно-чувствительные свойства твердого тела, но и некоторые кинетические характеристики химической реакции, протекающей с его участием. В пользу этой точки зрения говорят также результаты исследования кинетики термического разложения радиоактивной окиси ртути (удельная активность около 50 *мкюри/г* по $Hg^{203}$), кинетические характеристики разложения которой фактически не отличаются от нерадиоактивного аналога [216].

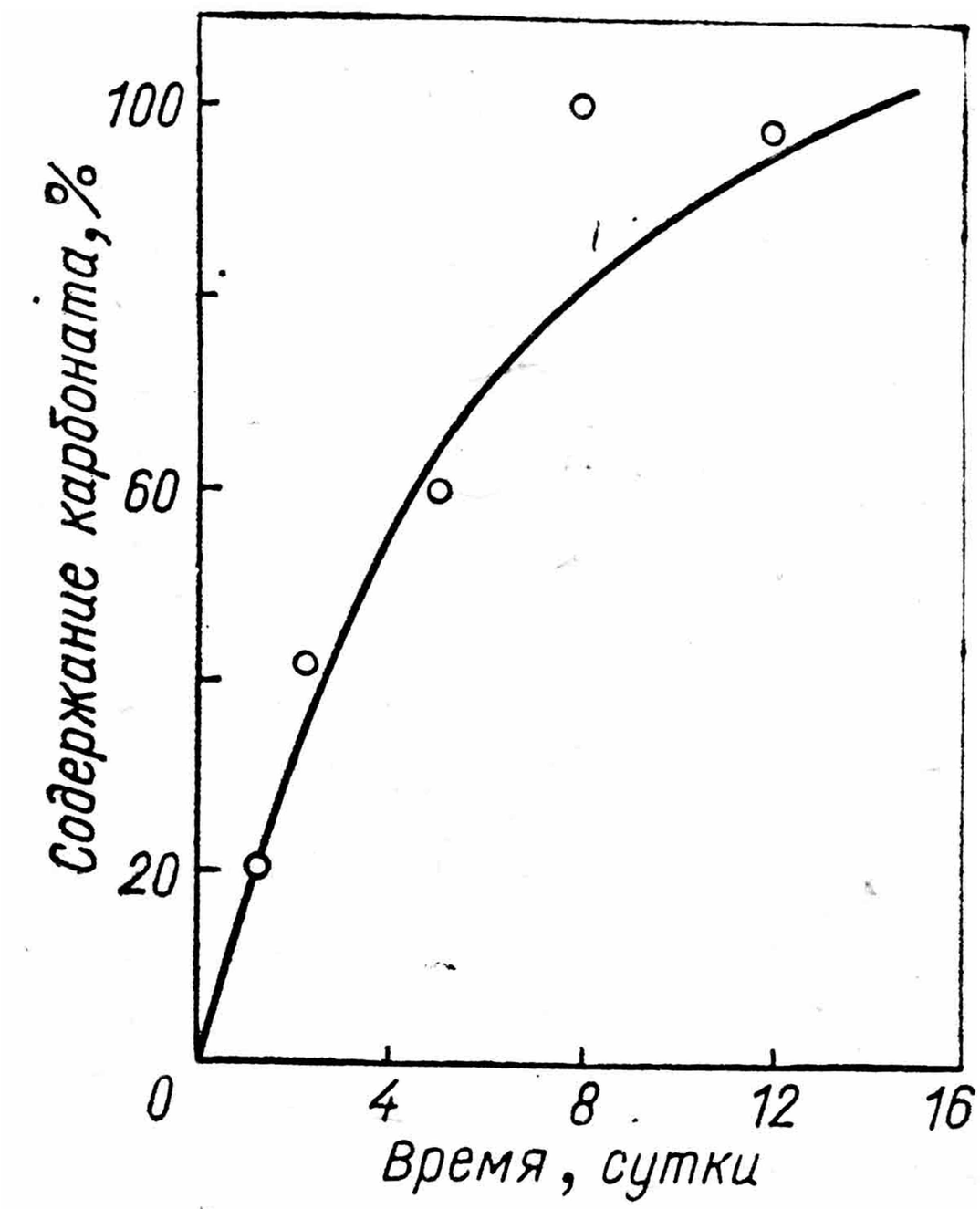



Рис. II.9. Изменение содержания карбоната в кристаллах оксалата америция в зависимости от времени [221].

В работах [217—221] детально исследовано саморазложение оксалатов плутония и америция. Простые и двойные оксалаты трех-, четырех- и шестивалентного плутония при комнатной температуре под влиянием собственного α-излучения интенсивно разрушаются с газовыделением [217—219]. Через полтора года хранения двойного оксалата Pu(IV) с аммонием, натрием или калием получалась смесь $PuOCO_3$ и $(Na, K)_2CO_3$. В случае чистого оксалата плутония образовывался продукт, отвечающий по составу оксикарбонату плутония [218, 219].

Разложение оксалата америция идет настолько быстро, что примерно через 20 суток остается почти чистый карбонат. Выход разложения составляет 1,3 *молекул*/100 *эв* поглощенной энергии. В результате этого процесса выделяются $CO_2$ и CO. Одновременно оксалат превращается в карбонат (рис. II.9). Характерно, что состав выделяющихся газов и конечного соединения при термическом разложении оксалата америция обнаруживает большое сходство с продуктами его радиолитического разложения [220, 222].

В работе [193] показано, что добавление $Co^{60}$ к формиату кобальта в количестве 1,42 *мкюри/г* более чем в 4 раза сокращает время топохимического полуразложения радиоактивной соли. При этом выделяется газ, состоящий из $H_2$ и $CO_2$. Влияние самооблучения на кинетику радиолиза формиата кобальта зависит от длительности хранения радиоактивного препарата, что связано с накоплением радиационных дефектов в кристаллической решетке.

Возникновение примесных атомов кадмия в азиде серебра в результате распада $Ag^{110}$ (исходная удельная активность 3,5 *мкюри/г*) увеличивает скорость детонации азида в 1,5 раза. По мере накопления кадмия в течение 270 суток кристаллы из почти бесцветных становились коричневыми [223]. Предполагается, что атомы кадмия и радиационные дефекты (*F*-центры, смещенные атомы) ускоряли процесс разложения азида серебра в опытах.

Опубликованные данные по саморадиолизу радиоактивных препаратов пока еще недостаточны, чтобы делать обобщения. Исключением в этом смысле являются сульфаты Ba, Sr, Ca и K.

Одной из важных характеристик радиационных свойств любой изучаемой системы является первичный выход соответствующих продуктов, определяемый в условиях, когда процессами рекомбинации возникающих дефектов можно пренебречь. Обычно для кристаллических образцов значения $G$ (п. м. ц.) находятся по начальному линейному участку кривой накопления п. м. ц., полученной при низкой температуре. Величины $G$ (п. м. ц), определяемые в условиях, когда температура облученной соли высокая, хотя и отличаются от первичных выходов, но также могут характеризовать радиационнохимическую устойчивость твердых тел (см. табл. II.2).

Как можно заключить из табл. II.2, выход первичных продуктов радиолиза сульфатов, а также суммы $(SO_3+SO_2)$-групп, которые в основном образуются при вторичных процессах, уменьшается с ростом энергии кристаллической решетки облученных солей. Такую зависимость в рядах однотипных соединений ранее отмечали многие авторы [1—8, 12, 14, 30].

Обычно значения выходов продуктов радиолиза плавно увеличиваются с ростом свободного объема ($V_{св}$) кристаллической ячейки [9—12, 30]). Такой зависимо-

сти в случае безводных сульфатов Ba, Sr, Ca и K установить не удалось, так как $V_{св}$ для $CaSO_4$ оказался неожиданно большим. Однако это вовсе не меняет сути дела, поскольку существующие методы расчета $V_{св}$, не учитывая расположения ионов в решетке, дают для сульфата кальция, по-видимому, ошибочное значение $V_{св}$. Отклонение в значении $V_{св}$ у $CaSO_4$ могло быть вызвано также тем, что при расчетах не учитывалось отклонение размеров иона $SO_4^{2-}$ от значения 2,3 Å в ряду сульфатов щелочноземельных элементов. Например, радиус иона $SO_4^{2-}$ в сульфатах щелочных элементов (Li, Na, K) изменяется довольно сильно [224]. По-видимому, он должен быть различным у $SrSO_4$ и $CaSO_4$, хотя таких данных в литературе найти не удалось.

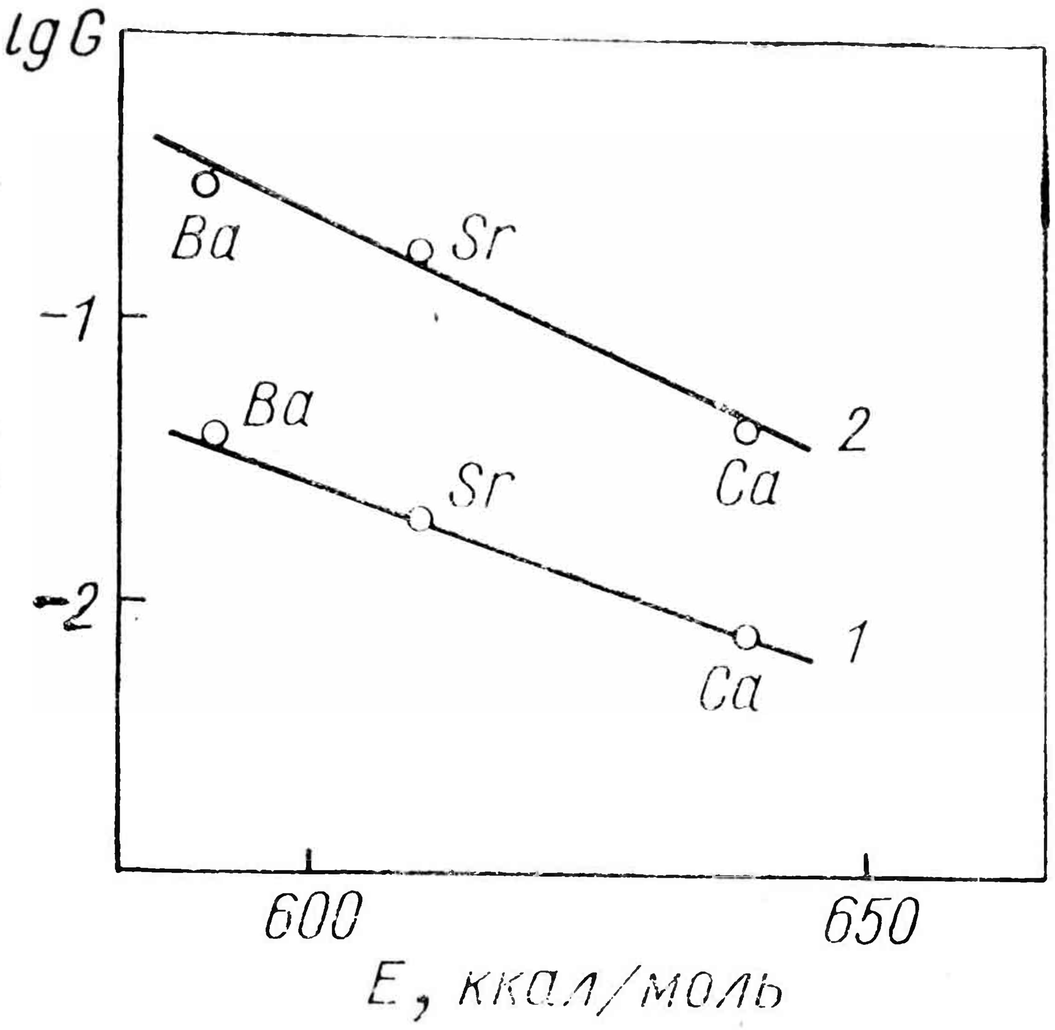



Рис. II.10. Выходы продуктов радиолиза $G$ γ-облученных сульфатов бария, стронция и кальция в зависимости от энергии кристаллической решетки $E$ (температура комнатная):

$1 - G(SO_3^- + SO_2^-)$; $2 - G$(п.м.ц.).

По данным работ [9—12, 14—16], значение $V_{св}$ косвенно определяет вероятность радиолиза твердых соединений и является феноменологическим параметром связей в кристаллической решетке. Данное обстоятельство позволяет сравнивать $G_{св}$ у однотипных солей в зависимости от энергии решетки, которая является первичным определяющим параметром кристалла (рис. II.10).

Результаты, приведенные на рис. II.10 и в табл. II.2, показывают, что с повышением энергии кристаллической решетки выход продуктов радиолиза $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ и $K_2SO_4$ понижается. Следовательно, радиационная стойкость безводных кристаллических сульфатов щелочноземельных металлов подчиняется общим закономерностям радиолиза, установленным для других соединений. Нужно обратить внимание на тот факт, что электронная доля аниона в ряду сульфатов Ba, Sr и Ca не оказывает заметного влияния на радиолиз (см. табл. II.2), а решающее значение имеет энергия кристаллической решетки.

В случае радиоактивного безводного сульфата кальция не удалось получить достоверные значения выходов п. м. ц., так как эта соль, как правило, содержала некоторое количество кристаллизационной воды, от которой было трудно избавиться. Вследствие этого $G$ (п. м. ц.) менялся в очень широких пределах — от $5 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$, так как п. м. ц. включали одновременно и продукты радиолиза кристаллизационной воды. Это помешало установить четкую связь между $G$ (п. м. ц.) и значением $V_{св}$ для радиоактивных кристаллов. Однако можно считать, что такая связь существует (см. табл. II.2 для $Ba\overset{*}{S}O_4$ и $Sr\overset{*}{S}O_4$) и она эквивалентна закономерности у облученных солей. Данный вывод подтверждается опытами по определению продуктов радиолиза в радиоактивных сульфатах Ba, Sr и Ca [225]. Суть этих экспериментов заключалась в следующем.

Если в кристаллах сульфатов в результате саморадиолиза по реакциям (II.11)—(II.14) образуются группы $SO_3$ и $SO_2$ (в любой форме), то при растворении кристаллов в кислых растворах без окислителя жидкая фаза должна содержать $SO_2$. Например, в случае ионов $SO_3^{2-}$ появление газообразного $SO_2$ следует из реакции

$$SO_3^{2-} + 2HCl \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O + 2Cl^-. \qquad (II.20)$$

Поскольку часть атомов серы была радиоактивной, то выделяющийся газ также должен содержать радиоактивные атомы, которые регистрировались, что позволяет определять количество $SO_3 + SO_2$-групп в кристаллах растворяемых солей. Результаты этих опытов представлены в табл. II.3.

Таблица II.3

**Концентрация продуктов радиолиза в радиоактивных солях [225]**

| Вещество | Начальная удельная активность, *мкюри/г* | Концентрация, $(SO_3+SO_2)$-*групп/г* соли | Средняя квадратическая погрешность, $(SO_3+SO_2)$-*групп/г* соли |
|---|---|---|---|
| $Ba\overset{*}{S}O_4$ . . . . . | 102 | $1 \cdot 10^{17}$ | $\pm 5 \cdot 10^{16}$ |
| $Sr\overset{*}{S}O_4$ . . . . . | 89 | $2 \cdot 10^{16}$ | $\pm 1 \cdot 10^{16}$ |
| $Ca\overset{*}{S}O_4 \cdot 2H_2O$ . . . . | 64 | $0{,}8 \cdot 10^{16}$ | $\pm 6 \cdot 10^{15}$ |

Как следует из результатов, приведенных в табл. II.3, газ, выделяющийся при растворении радиоактивных кристаллов, содержит $\overset{*}{S}O_2(\overset{*}{S}O_3)$, что соответствует схеме реакций (II.11)—(II.14) и (II.20). При этом концентрация продуктов радиолиза плавно убывает с ростом энергии кристаллической решетки (ср. табл. II.2 и II.3).

Нужно отметить, что радиолиз сульфатов под влиянием собственного излучения подтверждает идею, высказанную в работах [3—7, 226, 227], что радиационная стойкость материалов под облучением ниже у твердых тел с меньшей энергией решетки, т. е. $G_{\text{разл}}$ должно быть выше у кристаллов с меньшими значениями энергии решетки (см. табл. II.2). Это, помимо ранее отмеченных особенностей [большие значения $G$, нагрев, наличие примесей и атомов отдачи, появление в некоторых случаях максимума на кривых $G$ (п. м. ц.) — $t$ за счет экспоненциальной убыли интенсивности самооблучения], является характерной чертой саморадиолиза радиоактивных солей. Следовательно, не во всех случаях внешним облучением можно моделировать процессы, идущие в радиоактивных препаратах.

Близко к вопросам радиационной химии твердых неорганических и органических систем примыкают работы по химии горячих атомов, где большое значение имеют радиационнохимические изменения, вызванные ядерными превращениями, а также самооблучение от возникших радиоактивных атомов [228, 229] и связанные с этим процессы возникновения и отжига радиационных дефектов. Однако эта область исследований имеет самостоятельное значение и в основном относится к изучению отжиговых явлений в препаратах, облученных медленными нейтронами, измерению распределения изотопов между отдельными химическими формами и разделению изотопов с использованием эффекта Сциларда — Чалмерса. Специально такие работы нами не рассматриваются, хотя некоторые выводы химии горячих атомов используются при обсуждении экспериментального материала. Полные сведения по данному вопросу можно найти в соответствующих публикациях [117, 230—234].

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Болдырев В. В., Быстрых Л. И.** «Успехи химии», 1963, **32**, с. 948.
2. **Будылин Б. В., Воробьев А. А.** Действие излучений на ионные структуры. М., Госатомиздат, 1962.

3. **Воробьев А. А.** В кн.: Межвузовский сборник трудов Сибирского Совета по координации и планированию работ по техническим и естественным наукам. Вып. 2. Изд. СО АН СССР, 1963, с. 5.
4. **Воробьев А. А.** «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1965, **29,** с. 361.
5. **Воробьев А. А.** «Успехи химии», 1967, **36,** с. 1065.
6. **Воробьев А. А.** «Изв. вузов. Физика», 1967, **8,** с. 159; 1967, **10,** с. 39.
7. **Воробьев А. А.** «Изв. Томского политехнич. ин-та», 1965, **140,** с. 14; 1969, **170,** с. 3.
8. **Крофорд Дж., Уиттелс М. С.** В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Т. 7. М., Госхимиздат, 1958, с. 795.
9. **Баберкин А. С.** В кн.: Проблемы физической химии. Т. 2. Вып. 1—2. М., Госхимиздат, 1959, с. 163.
10. **Баберкин А. С.** «Ж. физ. химии», 1961, **35,** с. 373.
11. **Салихов К. М. и др.** «Химия высоких энергий», 1967, **1,** с. 381.
12. **Захаров Ю. А., Невоструев В. А.** «Успехи химии», 1968, **37,** с. 143.
13. **Allen A., Chormly I. J.** J. Chem. Phys., 1947, **15**, p. 208.
14. **Cunningham J.** J. Phys. Chem., 1961, **65**, p. 628; 1962, **66**, p. 779; 1963, **67**, p. 1772.
15. **Cunningham J.** J. Phys. Chem. Solids, 1964, **23**, p. 4011.
16. **Cunningham J.** J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85,** p. 3716.
17. **Cunningham J.** J. Phys. Chem., 1967, **71,** p. 1967.
18. **Henning G. e. a.** J. Chem. Phys., 1953, **21**, p. 664.
19. **Баберкин А. С. и др.** В сб.: Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 189.
20. **Livingston R., Zeldes H.** J. Chem. Phys., 1964, **41,** p. 4011.
21. **Zeldes H.** In: Paramagnetic Resonance. V. 2, N. Y., Acad. Press, 1963, p. 764.
22. **Gesi K., Kazumata Y.** J. Phys. Soc. Japan, 1964, **19,** p. 1981.
23. **Mosley W. C., Moulton W. G.** J. Chem. Phys., 1965, **43,** p. 1207.
24. **Zdansky K., Sroubek Z.** Czech. J. Phys., 1964, **B14,** p. 121.
25. **Golding R. M., Heuchman M.** J. Chem. Phys., 1964, **40,** p. 1554.
26. **Zdansky K., Sroubek Z.** Physica Status Solidi, 1964, **7,** p. 167.
27. **Johnson E. R.** J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, p. 4460.
28. **Cunningham J., Heal H. G.** Nature, 1957, **179,** p. 1021.
29. **Gesi K., Kazumata Y.** In: Japan Atomic Energy Res. Inst., Tokyo, YAERI-Memo-2054 (1965).
30. **Boyd G. e. a.** J. Phys. Chem., 1962, **66**, p. 300.
31. **Баберкин А. С., Проскурин М. А.** «Докл. АН СССР», 1958, **121,** с. 492.
32. **Hochanadel C. J., Dewis T. W.** J. Chem. Phys., 1957, **27**, p. 333.
33. **Heal H. G.** Atomics and Atomic Technology, 1955, **6,** p. 241.
34. **Jeltsche E.** Ann. phys., 1958, **7,** No. 12, p. 1.
35. **Suzuki S.** Z. anorgan. and allgem. Chem., 1956, **286,** p. 288.
36. **Deigan P., Davis T. W.** J. Phys. Chem., 1952, **56,** p. 764.
37. **Cunningham J., Heal H. G.** Trans. Faraday Soc., 1958, **54,** p. 1355.
38. **Баберкин А. С.** В кн.: Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 167.
39. **Szentirnay Z.** Acta Univ. Debrecen, Ser. Phys. et Chim., 1968, **14**, p. 57.
40. **Shirai T.** Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, **32,** p. 879.
41. **Полещук Н. М. и др.** «Химия высоких энергий», 1969, **3,** с. 458.
42. **Richi R. e. a.** Mem. Inst., Scient. and Industr. Res., Osaka Univ. V. 24, 1967, p. 53.

43. **Hochanadel C. J.** Radiation Res., 1962, **16**, p. 286.
44. **Cunningham J.** Trans. Faraday Soc., 1966, **62**, p. 2423.
45. **Еремин Л. П. и др.** «Химия высоких энергий», 1968, **2,** с. 176.
46. **Еремин Л. П. и др.** «Ж. физ. химии», 1967, **41,** с. 1180.
47. **Еремин Л. П. и др.** «Химия высоких энергий», 1969, **3,** с. 529.
48. **Mohanty S. R., Upadhyay S. R.** Nature, 1963, **199,** No. 4889, p. 169.
49. **Mohanty S. R., Nair S. M.** Current Sci. (India), 1967, **36**, No. 20, p. 536.
50. **Mohanty S. R., Upadhyay S. R.** Z. Phys. Chem., 1968, **57**, No. 3—6, S. 234.
51. **Mohanty S. R., Nair S. M.** Current Sci. (India), 1968, **37,** No. 10, p. 283.
52. **Mohanty S. R., Nair S. M.** Indian J. Chem., 1970, 8, No. 2, p. 158.
53. **Баберкин А. С.** «Докл. АН СССР», 1959, **126,** с. 591.
54. **Болдырев В. В., Лыхин В. М.** «Химия высоких энергий», 1968, **2,** с. 566.
55. **Захаров Ю. А., Невоструев В. А.** В сб.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1967, с. 397.
56. **Захаров Ю. А., Невоструев В. А.** «Ж. физ. химии», 1968, **42,** с. 1156.
57. **Kancic S., Maddock A. G.** Trans. Faraday Soc., 1969, **65,** p. 1083.
58. **Bernhard H. P., Jones F. T.** J. Phys. Chem., 1970, **74,** p. 1700.
59. **Лыхин В. М.** «Химия высоких энергий», 1970, **4,** с. 541.
60. **Баберкин А. С. и др.** В сб.: Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 193.
61. **Блаунштейн И. М.** В сб.: Радиационные эффекты в твердых телах. Ташкент, Изд. АН УзССР, 1963, с. 22.
62. **Белевский В. Н.** Автореферат кандидатской диссертации. М., МГУ, 1966.
63. **Hasty E.** Bull. Amer. Phys. Soc., 1958, **3,** p. 299.
64. **Atkins P. W. e. a.** J. Chem. Soc., 1962, p. 4785.
65. **Субботин Г. И.** «Оптика и спектроскопия», 1965, **18,** с. 175.
66. **Gamble F. T.** J. Chem. Phys., 1965, **42,** p. 3542.
67. **Ramasastry C. e. a.** J. Phys. Soc. Japan, 1964, **19,** p. 770.
68. **Hasty E.** J. Phys. Chem., 1962, **123,** p. 167.
69. **Hasty E. e. a.** Phys. Rev., 1959, **116,** p. 1459.
70. **Patrick P. F., Sargant F. P.** Canad. J. Chem., 1968, **46,** p. 1818.
71. **Patrick P. E. e. a.** J. Phys. Chem., 1967, **71,** p. 4560.
72. **Сериков Л. В. и др.** «Изв. Томского политехнич. ин-та», 1969, **199,** с. 76.
73. **Heal H. G.** Canad. J. Chem., 1953, **31,** p. 91; 1959, **37**, p. 979.
74. **Prince L. A., Johnson E. R.** J. Phys. Chem., 1965, **69,** p.359, 377.
75. **Ramasastry C., Sastry S.** India J. Pure Appl. Phys., 1965, **3,** p. 414.
76. **Сериков Л. В.** Автореферат кандидатской диссертации. Томск, Изд. ТГУ, 1968.
77. **Brown L. C. e. a.** J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, p. 2250.
78. **Сериков Л. В. и др.** «Химия высоких энергий», 1967, **1,** с. 491.
79. **Захаров Ю. А. и др.** «Ж. физ. химии», 1967, **41,** с. 2861.
80. **Boyd G., Larson O. V.** J. Phys. Chem., 1964, **68**, p. 2627.
81. **Болдырев В. В. и др.** «Кинетика и катализ», 1966, **7,** с. 432.

82. **Дубовицкий А. В., Манелис Г. Б.** «Кинетика и катализ», 1965, **6**, с. 828.
83. **Cole T.** Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A., 1960, **46**, p. 506.
84. **Byberg J. R.** J. Chem. Phys., 1967, **47**, p. 861.
85. **Byberg J. R., Jensen S. J.** J. Chem. Phys., 1970, **52**, p. 5902.
86. **Cole T.** J. Chem. Phys., 1961, **35**, p. 1169.
87. **Дубовицкий А. В. и др.** «Ж. структ. химии», 1964, **5, с. 41.**
88. **Morton J.** J. Chem. Phys., 1966, **45**, p. 1800.
89. **Atkins P. W., Sumons M. C.** The structure of inorganic radicals. N. Y., Elsv. Publ. Co., 1967.
90. **Невоструев В. А., Бугаенко Л. Т., Захаров Ю. А.** «Химия высоких энергий», 1967, **1**, с. 406.
91. **Невоструев В. А., Захаров Ю. А.** В кн.: Тезисы докладов межвузовской конференции по радиационной физике. Томск, Изд. ТГУ, 1967, с. 101.
92. **Freeman E., Anderson D. A.** J. Phys., Chem., 1959, **63**, p. 1344.
93. **Räsähan V., Esselstrom R.** Suomen ticd. toimit., Sav., 1967, **AVI**, No. 256, p. 8.
94. **Serway R. A.** J. Chem. Phys., 1967, **46**, p. 1949.
95. **Serway R. A., Marschall S. A.** J. Chem. Phys., 1967, **47**, p. 868.
96. **Sharman L. J., McCallum R.** Ann. Rev. Phys. Chem., 1955, **6**, p. 153.
97. **Захаров Ю. А.** Автореферат канд. дисс. Томск, Изд. ТГУ, 1963.
98. **Raymond A.** Thesis Ph. D., Inst. Techn., Chicago, Illinois, 1967.
99. **Medlin W. L.** J. Phys. Chem. Solids, 1967, **28**, p. 1725.
100. **Ashford N. A., Noble G. A.** J. Chem. Phys., 1968, **49**, p. 4770.
101. **Serway R. A. e. a.** J. Chem. Phys., 1969, **51**, p. 4978.
102. **Martin R. G., Huang S. R.** Adv. Nucl. Sci. and Techn. V. 3, N. Y., Acad. Press, 1966, p. 205.
103. **Zeledes H., Livingston R.** J. Chem. Phys., 1961, **35**, p. 563.
104. **Atkins P..W. e. a.** J. Chem. Soc., 1966, p. 2873.
105. **Tateno J., Gesi K.** J. Chem. Phys., 1964, **40**, p. 1317.
106. **Huang S. R.** Thesis Ph. D., Stevans Inst., Hoboken, N. Jersey, 1964.
107. **Jonson E. R.** J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, p. 5196.
108. **Ascltine C. L., Kim Y. W.** J. Phys. Chem. Solids, 1967, **28**, p. 867.
109. **Wiegen P. E., Cowen J. A.** J. Phys. Chem. Solids, 1960, **17**, p. 26.
110. **Narasimhamurty A.** India J. Pure Appl. Phys., 1963, **1**, No. 8, p. 175.
111. **Getoff N.** Radiochim. Acta, 1962, **1**, p. 49.
112. **Getoff N., Nishikawa M.** Nature, 1961, **192**, p. 61.
113. **Kunz G., Lieser K. H.** Radiochim. Acta, 1966, **6**, p. 51; 1969, **11**, p. 72.
114. **Селиванова Н. М., Карапетьянц М. Х.** «Изв. вузов. Химия и хим. технол.», 1963, **6**, № 6, с. 891.
115. **Fich A., Gardner P.** J. Phys. Chem., 1965, **69**, p. 384.
116. **Веденев В. И.** и др. Энергии разрыва связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Изд-во АН СССР, 1962.
117. **Hsiung C., Cordus A. A.** In: Chem. Effects Nucl. Transformations. V. 2. Vienna, IAEA, 1965, p. 461.
118. **Ovenall D. W.** J. Phys. Chem. Solids, 1961, **21**, p. 309.
119. **Kon H.** J. Chem. Phys., 1964, **41**, p. 573.
120. **Chantry G. e. a.** Mol. Phys., 1962, **5**, p. 233.
121. **Eager R. L., Mahadevappa D. C.** Canad. J. Chem., 1963, **41**, p. 2106.

122. **Eager R. L., Mahadevappa D. C.** Canad. J. Chem., 1965, **43,** p. 614.
123. **Delisle J.** J. Chem. Phys., 1965, **43**, p. 3298.
124. **Atkins P. W. e. a.** In: The 6-th Internat. Conf. on Free Radicals. Cambridge, 1963.
125. **Atkins P. W. e. a.** Proc. Chem. Soc., 1963, No. 7, p. 222.
126. **Morton J. R.** J. Phys. Chem., 1967, **71,** p. 89.
127. **Morton J. R.** Canad. J. Chem., 1965, **43,** p. 1948.
128. **Calusaru A. e. a.** In: Chem. Effects Nucl. Transformation. V. 2, Vienna, IAEA, 1965, p. 293.
129. **Calusaru A. e. a.** J. Chem. Phys. et Phys Chim. biol., 1966, **63,** No. 6, p. 809.
130. **Порай-Кошиц М. А., Ионов С. П.** «Ж. структ. химии», 1964, **5,** с. 474.
131. **Ионов С. П., Порай-Кошиц М. А.** «Ж. неорган. химии», 1965, **10,** с. 1961.
132. **Bishop D. M. e. a.** J. Chem. Phys., 1966, **45**, p. 1880.
133. **Morton J. R. e. a.** J. Chem. Phys., 1966, **45,** p. 1885.
134. **Manne P.** J. Chem. Phys., 1967, **46,** p. 4645.
135. **Russell J. C.** Canad. J. Chem. 1967, **45**, p. 839.
136. **Wells J. e. a.** J. Chem. Phys., 1967, **47**, p. 2259.
137. **Громов В. В.** Автореферат докторской диссертации. М., ИФХ АН СССР, 1969.
138. **Gromov V. V., Morton J. R.** Canad. J. Chem., 1966, **44,** p. 527.
139. **Громов В. В., Карасева Л. Г.** «Химия высоких энергий», 1967, **1,** с. 51.
140. **Карасева Л. Г. и др.** «Химия высоких энергий», 1968, **2,** с. 562.
141. **Hariharan N., Sobhanadri J.** Current. Sci., 1967, **36,** No. 20, p. 53.
142. **Hariharan N., Sobhanadri J.** Magnet Resonance, 1969, **1,** No. 6, p. 639.
143. **Hariharan N., Sobhanadri J.** Molec. Phys., 1969, **17**, p. 505.
144. **Hariharan N., Sobhanadri J.** J. Phys. Chem. Solids, 1969, **30,** p. 778.
145. **Hariharan N., Sobhanadri J.** India J. Pure Appl. Phys., 1969, **7,** No. 4, p. 240.
146. **Hariharan N., Sobhanadri J.** Molec. Phys., 1970, **18,** p. 713.
147. **Mahadivappa D. S., Eager R. L.** J. Indian Chem. Soc., 1967, **44**, p. 547.
148. **Aiki K., Hukuda K.** J. Phys. Soc. Japan, 1967, **22,** p. 663.
149. **Алимов Ш. А.** «Научные труды Ташкентского ун-та», 1969, вып. 332, с. 47.
150. **Самойлович М. И. и др.** «Радиохимия», 1968 , **10,** с. 506.
151. **Самойлович М. И.** В кн.: Тезисы докладов на Всесоюзной юбилейной конференции по парамагнитному резонансу. Казань, 24—29 июня 1969. Изд. Гос. Каз. ун-та, с. 36.
152. **Бершов М. И. и др.** «Неорганические материалы», 1969, **5,** с. 1052.
153. **Бершов М. И. и др.** «Неорганические материалы», 1969, **5,** с. 1780.
154. **Барсова Л. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1969, **184,** с. 1124.
155. **Спицын В. И. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1970, № 8, с. 1691.
156. **Спицын В. И. и др.** «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1970, № 6, с. 1434.
157. **Hariharan N., Sobhanadri J.** Proc. Nucl. Phys. and Solid. Stat. Phys., 1968, **3**, 81, p. 291.
158. **Schneider J. e. a.** Physica Status Solidi, 1966, **13,** p. 141.

159. **Constantinescu M. e. a.** Rev. Roum. Phys., 1965, **10,** p. 7; 1966, **11**, p. 3; 1967, **12**, p. 110.
160. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1970, **195,** с. 643.
161. **Aiki K., Hukuda K.** J. Phys. Soc. Japan, 1969, **26**, p. 939, 1060.
162. **Ван Вень-Силь и др.** «Ж. физ. химии», 1966, **40,** с. 2764.
163. **Захаров Ю. А., Сериков Л. В.** В кн.; Тезисы докладов межвузовской конференции по радиационной физике. Томск, Изд. ТГУ, 1967, с. 71.
164. **Waidelich W. e. a.** Naturwissenschaften, 1961, **48**, S. 449.
165. **Невоструев В. А.** Автореферат кандидатской диссертации. Томск, Изд. ТГУ, 1968.
166. **Hayes W.** J. Appl. Phys. (Suppl.), 1962, **33**, p. 320.
167. **Мелик-Гайказян И. Я.** В сб.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1967, с. 62.
168. **Болдырев В. В. и др.** В кн.: «Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии». М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 693.
169. **Захаров Ю. А. и др.** «Кинетика и катализ», 1961, **2,** с. 365.
170. **Haynes R. M., Young D. A.** Disc. Farad. Soc., 1961, No. 31, p. 243.
171. **Анненков Ю. М., и др.** «Изв. вузов. Физика», 1967, № 12, с. 126.
172. **Constantinescu M. e. a.** Rev. Roum. Phys., 1967, **12**, p. 110.
173. **Медведев А. С., Громов В. В.** «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1972, № 4, с. 796.
174. **Лебедев Я. С.** «Успехи химии», 1968, **37,** с. 934; «Кинетика и катализ», 1967, **8**, с. 245.
175. **Белый А. А., Овчинников А. А.** «Химия высоких энергий», 1967, **1**, с. 347.
176. **Белый А. А., Овчинников А. А.** «Теорет. и эксперим. химия», 1967, **3,** с. 451.
177. **Белый А. А., Овчинников А. А.** «Ж. физ. химии», 1970, **44,** с. 2824.
178. **Багдасарьян Х. С.** «Ж. физ. химии», 1967, **41,** с. 1679.
179. **Santor J., Bednar J.** Collect Czech. Chem. Com., 1968, **33,** No. 1, p. 18; 1969, **34**, No. 1, p. 1; 1969, **34,** No. 1, p. 311.
180. **Santor J., Bednar J.** Internat. J. Radiat. Phys. Chem., 1969, **1,** p. 133.
181. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1964, **159,** с. 178.
182. **Громов В. В., Карасева Л. Г.** В сб.: Радиационная физика. Ионные кристаллы. Т. 4. Рига, «Зинатне», 1966, с. 49.
183. **Спицын В. И. и др.** В сб.: Радиоспектроскопия твердого тела. М., Атомиздат, 1967, с. 401.
184. **Громов В. В.** «Химия высоких энергий», 1969, **3,** с. 444.
185. **Котов А. Г. и др.** В кн.: Тезисы докладов межвузовской конференции по вопросам радиационной физики. Томск, Изд. ТГУ, 1963, с. 85.
186. **Помогайбин А. Г. и др.** «Докл. АН СССР», 1969, **189,** с. 1298.
187. **Карасева Л. Г.** Автореферат кандидатской диссертации. М., ИФХ АН СССР, 1969.
188. **Павлюченко М. М. и др.** «Докл. АН БССР», 1965, **9,** с. 379.
189. **Павлюченко М. М. и др.** «Докл. АН БССР», 1968, **12,** с. 348.
190. **Павлюченко М. М. и др.** «Докл. АН БССР», 1965, **9,** с. 736.
191. **Продан Е. А. и др.** «Изв. АН БССР. Сер. хим.», 1967, № 1, с. 23.
192. **Продан Е. А. и др.** «Изв. АН БССР. Сер. хим.», 1967, № 2, с. 15.
193. **Ерофеев Б. В., Протащик В. А.** В кн.: Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 703.

194. **Kroh J. e. a.** J. Chem. Phys., 1961, **34**, p. 1853.
195. **Kroh J. e. a.** Canad. J. Chem., 1962, **40**, p. 413.
196. **Kroh J. e. a.** Nature, 1961, **189**, p. 655.
197. **Lambe J.** Phys. Rev., 1960, **120**, p. 1208.
198. **Lambe J.** In: Radioisotopes in Phys. Sci. and Ind. V. 1, Vienna, IAEA, 1962, p. 261.
199. **Bleanly B. e. a.** Nature, 1957, **179**, p. 140.
200. **Boyd G. E., Ward T. G.** J. Phys. Chem., 1964, **68**, p. 3809.
201. **Карасева Л. Г., Громов В. В.** «Химия высоких энергий», 1971, **5**, № 6, с. 523.
202. **Cantwell M.** Phys. Rev., 1966, **101**, No. 6, p. 1747.
203. **Snell A. H., Pleasonton F.** J. Phys. Chem., 1958, **62**, No. 11, p. 1377.
204. **Anderson T. e. a.** Trans. Faraday Soc., 1966, **62**, No. 517, p. 248.
205. **Ханокинд М. А.** «Радиохимия», 1966, **7**, с. 498.
206. **Дэвис Т. Х.** В сб.: Химическое действие излучений большой энергии. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1949, с. 242.
207. **Васильев Г. К., Тальрозе В. Л.** В сб.: Элементарные процессы в химии высоких энергий. М., «Наука», 1965, с. 178.
208. **Васильев Г. К., Тальрозе В. Л.** «Кинетика и катализ», 1963, **4**, с. 497.
209. **Schoffa G., Burk G. K.** Exepientia, 1966, **22**, No. 12, p. 856.
210. **Jakson J. L., Montroll E. W.** J. Chem. Phys., 1958, **28**, p. 1101.
211. **Balarin M., Hauser O.** Phys. Stat. Solidi, 1965, **10**, No. 2, p. 475.
212. **Golden S.** J. Chem. Phys., 1958, **29**, p. 61.
213. **Продан Е. А. и др.** В сб.: Гетерогенные химические реакции. Минск, «Наука и техника», 1970, с. 84.
214. **Слышкина С. А. и др.** В сб.: Гетерогенные химические реакции. Минск, «Наука и техника», 1970, с. 116.
215. **Слышкина С. А. и др.** В сб.: Гетерогенные химические реакции. Минск, «Наука и техника», 1970, с. 126.
216. **Дербинский И. А. и др.** «Изв. АН БССР. Сер. хим.», 1966, № 3, с. 119.
217. **Фомин В. В. и др.** «Атомная энергия», 1956, **1**, № 3, с. 117.
218. **Гельман А. Д., Сохина Л. П.** «Ж. неорган. химии», 1958, **3**, с. 1100.
219. **Сохина Л. П., Гельман А. Д.** «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, с. 1013.
220. **Markin T. L.** J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, **7**, p. 390.
221. **Лебедев И. А. и др.** «Радиохимия», 1962, **4**, с. 308.
222. **Картушова Р. Е. и др.** «Атомная энергия», 1958, **5**, № 1, с. 24.
223. **Yffe A. D. e. a.** Nature, 1957, **180**, No. 4580, p. 294.
224. **Triche H.** Compt. rend., 1943, **216**, p. 661.
225. **Спицын В. И., Громов В. В.** «Химия высоких энергий», 1969, **3**, с. 181.
226. **Воробьев А. А.** «Изв. Томского политехн. ин-та», 1969, **170**, с. 3.
227. **Завадовская Е. К., Тимошенко Н. М.** В сб.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1967, с. 339.
228. **Hall D.** J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, **6**, p. 3.
229. **Hall D., Walton G. N.** J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, **6**, p. 228.
230. **Anderson J. S. e. a.** Proc. Roy. Soc., 1963, **272**, No. 1348, p. 15.
231. **Мурин А. Н.** «Успехи химии», 1964, **33**, с. 619.
232. **Muller H.** Angem. Chem. (Internat. Ed.), 1967, **6**, p. 133.
233. **Несмеянов А. Н. и др.** «Успехи химии», 1963, **32**, с. 133.
234. **Нефедов А. Н. и др.** «Успехи химии», 1963, **32**, с. 1367.

*ГЛАВА III*

# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИОАКТИВНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Первые указания на заряжение радиоактивных препаратов в результате непрерывного радиоактивного распада были сделаны Пьером и Марией Кюри. В 1900 г. на примере $Ba(Ra)Cl_2$ они опубликовали результаты своих опытов по измерению заряда радиоактивных солей [1]. Однако при выбранной методике экспериментов оказалось возможным установить знак, но не величину стационарного заряда, так как определялся лишь ток ионизирующих частиц с образца. Других результатов в этом направлении опубликовано не было.

В последнее время концепцию заряжения поверхности радиоактивных препаратов-диэлектриков широко используют для объяснения некоторых каталитических свойств [2—7], адсорбции (см. гл. IV), растворения (см. гл. V) и других свойств высокорадиоактивных соединений, что стимулировало всесторонние исследования образования стационарного заряда на поверхности радиоактивных образцов.

## III.1. Возникновение стационарного заряда на поверхности радиоактивных препаратов

Любой радиоактивный препарат приобретает заряд, знак которого противоположен знаку заряда частиц, покидающих поверхность образца (рис. III.1), что следует из закона сохранения зарядов. Это явление используется сейчас в некоторых типах атомных батарей, где между радиоактивным препаратом и окружающей средой (коллектором) возникает разность потенциалов в несколько тысяч вольт. При этом источник излучения, как правило, окружен слабопроводящей средой — вакуумом [8—10] или твердым диэлектриком [11—15]. Однако в обычных

условиях, например на воздухе или в воде, заряд радиоактивных препаратов мал из-за процессов нейтрализации ионами окружающей среды (см. рис. III.1). Приближенные расчеты показывают, что для $Ba\overset{*}{S}O_4$, содер-

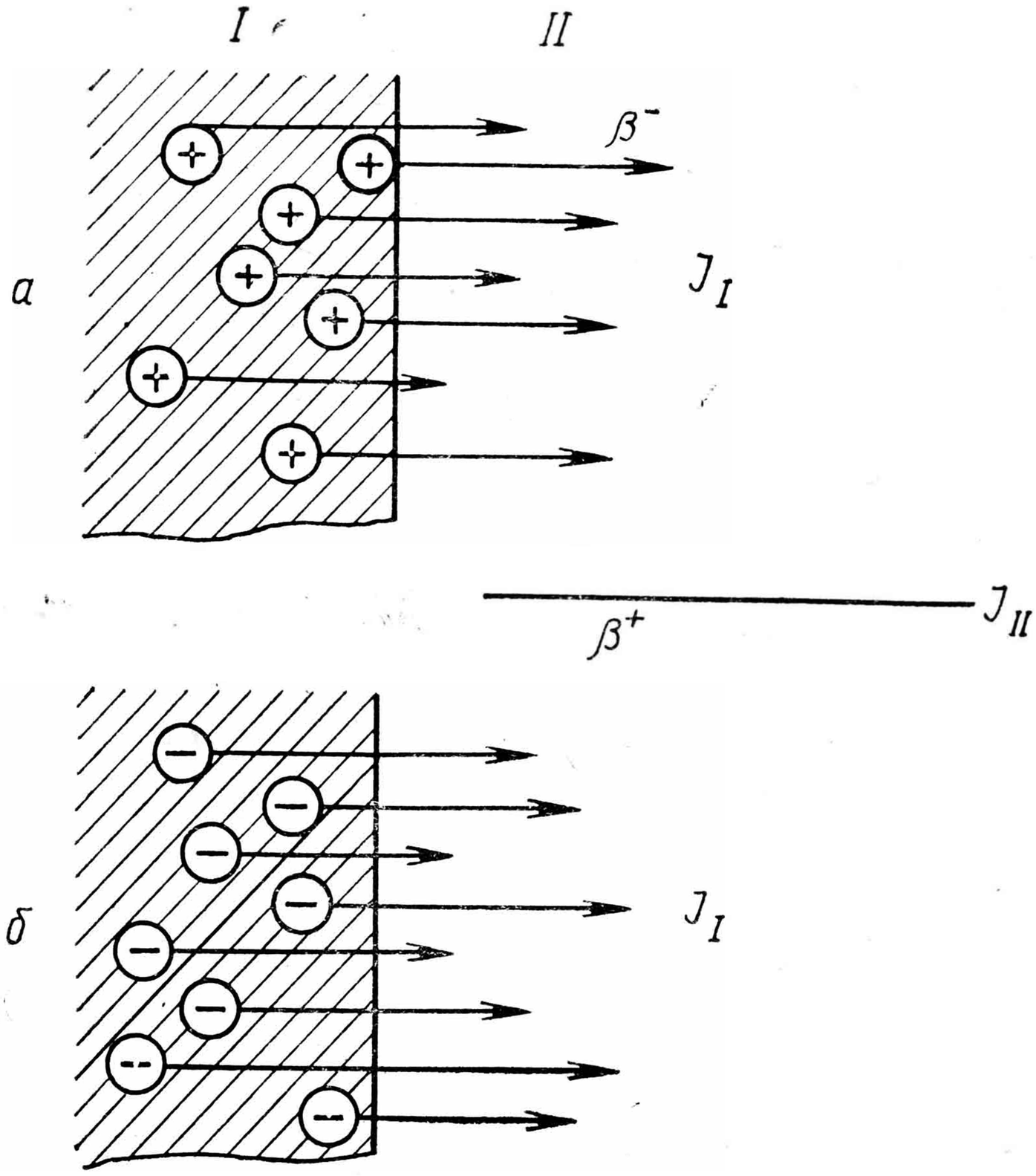



Рис. III.1. Формирование заряда в радиоактивных препаратах:

*а* — $\beta^-$-распад; *б* — $\beta^+$- или α-распад (более строго в этом случае следует учитывать вторичные δ-электроны; *I* — радиоактивный препарат; *II* — окружающая среда; $J_I$ — плотность тока носителей заряда в окружающую среду; $J_{II}$ — плотность тока носителей заряда на образец из окружающей среды под действием поля заряда.

жащего 100 *мкюри/г* чистого β-излучателя $S^{35}$, плотность заряда в дистиллированной воде может быть равна $\sim 10^{-15}$ *к/см*$^2$ [16]. Следует также учесть, что на величину заряда будут влиять не только носители тока, имеющиеся в окружающей среде, но и дополнительные созданные излучением ионы. По-видимому, в определенных условиях не имеет смысла говорить о стационарном заряде, так как он может просто отсутствовать.

Важную роль могут иметь диэлектрические свойства радиоактивного препарата. Очевидно, в этом случае заряд будет локализоваться и в объеме твердого образца.

## *Оценка величины заряда*

Данную задачу следует проанализировать хотя бы в сжатой форме. Пусть время релаксации зарядов в твердом теле определяется соотношением [17]

$$\tau = \varepsilon/4\pi\sigma, \qquad \text{(III.1)}$$

где $\varepsilon$ — диэлектрическая постоянная; $\sigma$ — удельная электропроводность. Тогда изменение плотности зарядов в радиоактивном образце $q_I$ можно найти, решая систему уравнений:

$$\begin{cases} dq_I/dt = J_I - q_I/\tau_{эфф}, \\ dJ/dt = -\lambda t. \end{cases} \qquad \text{(III.2)}$$

Здесь и далее символ I относится к радиоактивному препарату, II — к окружающей среде (см. рис. III.1); $J_I$ — плотность тока заряженных частиц, покидающих радиоактивный препарат в результате распада. После интегрирования при условии, что $J_I = J_0$, $q_I = 0$ при $t = 0$ и $q_I = q_t$ при $t = t$, получаем

$$q_t = q_0 [1 - \exp(\lambda t - t/\tau_{эфф})] \exp(-\lambda t), \qquad \text{(III.3)}$$

где $\lambda$ — постоянная распада; $q_0 = J_0/(1/\tau_{эфф} - \lambda)$; $\tau_{эфф} = f(\tau_I, \tau_{II})$. Таким образом, время установления стационарного заряда определяется диэлектрическими свойствами радиоактивного препарата и окружающей среды.

Если $J_I = \text{const}$ (т. е. $\lambda = 0$ и распадом изотопа можно пренебречь) при любых значениях $t$, то выражение (III.3) упрощается:

$$q_t = q_0 [1 - \exp(-t/\tau_{эфф})]. \qquad \text{(III.4)}$$

Здесь $q_0 = J_I \cdot \tau_{эфф}$.

Нужно заметить, что для рассматриваемого случая предполагаются наличие электронной проводимости, однородность диэлектрических свойств и соблюдение закона Ома в средах I и II.

Выражение (III.4) совпадает с эмпирической формулой, предложенной в работах [18, 19] для расчета заряда, аккумулированного в стеклах при внешнем $\beta$-облучении.

Когда радиоактивный препарат помещен в среду с $\tau_{II} \gg \tau_I$, что равнозначно $\sigma_I \gg \sigma_{II}$ (например, радиоактивный металл на воздухе), то накопление зарядов в препарате I будет зависеть главным образом от $\tau_{II}$, т. е.

$\tau_{эфф}$ можно считать приблизительно равным $\tau_{II}$. В наиболее простом случае, когда выполняется соотношение $\tau = (RC)^{-1}$, где $R$ и $C$ — эквивалентные сопротивление и емкость системы соответственно, значение стационарного заряда $q_0$ будет равно $J_{II}\varepsilon/\sigma_{II}4\pi$. При этих условиях можно показать, что стационарный заряд [20]

$$q_0 = J_I\varepsilon/4\pi e u_{II}(n_0 + n_{II}), \qquad \text{(III.5)}$$

где $J_I = |a|mQ$; $m$ — масса образца; $Q$ — удельная активность; $a$ — коэффициент, который может иметь знак плюс или минус, что определяется типом частиц, покидающих препарат I; он также зависит от геометрии, плотности образца, энергии частиц и системы единиц (например, если вылетают β-частицы, то $a$ имеет знак плюс); $e$ — заряд электрона; $u_{II}$ — подвижность носителей тока; $n_0$ — их стационарная концентрация без действия излучения; $n_{II}$ — дополнительное количество носителей, возникающих в среде II под облучением. Заметим, что при выводе формулы (III.5) предполагалось также, что дрейф и диффузия носителей не влияют на них распределение в окружающей среде. Более точное выражение для $q_t$ и соответственно для $q_0$ с учетом всех ранее сделанных упрощений в случае пластины из радиоактивного металла в газовой среде получено в работе [21]. Однако выведенная формула слишком сложна, и ее трудно использовать при расчетах.

Для практических целей в формуле (III.5) необходимо определить $J_I$ и $n_{II}$. Коэффициент $a = KeN_Q\varphi(\mu r)/S_I$, где $S_I$ — поверхность радиоактивного образца; $N_Q$ — количество частиц, испускаемых в секунду изотопом, распределенным в среде I, и соответствующих единице активности; $\varphi(\mu r)$ — функция, определяющая долю частиц, покидающих образец данной формы (см. параграф I.3); $K$ — постоянная, зависящая от размерности величин в формуле (III.5).

Для нахождения $n_{II}$ будем считать, что скорость ионизации в окружающей среде ($v_1$) пропорциональна $Q$, а рекомбинация ионов ($v_2$) — бимолекулярный процесс. Это допущение справедливо для газов и воды [22]. Тогда, принимая, что на образование пары ионов тратится $\sim 30$ *эв* ($W$), получаем

$$v_1 = [N_Q mQ\varphi(\mu r)\sum F(E)\,|\,\overline{dE/dx}\,|\,\Delta E]/WS_I, \qquad \text{(III.6)}$$

где $F(E)$ — функция распределения частиц по энергиям

в спектре излучения данного изотопа; $\overline{dE/dx}$ — средние потери энергии излучения в окружающей среде; $S_I$ — поверхность образца; знак $\Sigma$ означает суммирование по всему спектру. Значение $\overline{dE/dx}$ у поверхности препарата I можно определить на основе формулы Каца и Пенфольда [23, 24].

Скорость рекомбинации ионов, возникших в окружающей среде под облучением, можно найти из выражения

$$v_2 = \alpha_i \cdot n_{II}^2, \tag{III.7}$$

где $\alpha_i$ — коэффициент молизации. Эта формула справедлива, если убыль ионов в окружающей среде II в результате их разрядки на поверхности препарата I ничтожна по сравнению с $v_2$.

Определив $n_{II}$ при условии равновесия $v_1 = v_2$ и подставив это значение и $J_I$ в формулу (III.5), получаем

$$q_0 = \varepsilon_{II} a m Q / 4\pi e u_{II} \left[ n_0 + \left( \frac{N_Q m Q \varphi(\mu r)}{W \alpha_i S_I} \times \right. \right.$$

$$\left. \left. \times \sum F(E) \left| \overline{\frac{dE}{dx}} \right| \Delta E \right)^{1/2} \right]. \tag{III.8}$$

Если $n_0 \ll n_{II}$, то формула (III.8) упрощается:

$$q_0 = \frac{K A \varepsilon_{II}}{4\pi B u_{II}} Q^{1/2}, \tag{III.9}$$

где для плоского образца $A_{пл} = (N_Q m \varphi_{пл}(\mu r)/S_I)^{1/2}$, $A_{шар} = (N_Q m \varphi_{шар}(\mu r)/4\pi r)^{1/2}$. Член $B$ равен $(\Sigma F(E) |\overline{dE/dx}| \Delta E / W \alpha_i)^{1/2}$ и не зависит от геометрии образца.

Как следует из формулы (III.9), заряд радиоактивного препарата при всех прочих равных условиях возрастает прямо пропорционально корню квадратному из удельной активности. Подобный результат ($q_0 \sim Q^{1/2}$) для плоского радиоактивного источника в атмосфере воздуха был в качественной форме получен в работе [7].

Когда в окружающей среде $n_0 \gg n_{II}$, то при прочих равных условиях, как следует из формулы (III.8), стационарный заряд должен быть пропорционален удельной активности ($q \sim Q$). Такой случай реализуется, например, когда радиоактивный образец-диэлектрик находится в хорошо проводящей среде.

Если $n_0 \ll n_{II}$, что, например, справедливо для воздуха, то

$$q_0^{пл} / q_0^{шар} = \left( \frac{\varphi_{пл}(\mu r)\, 4\pi r^2}{\varphi_{ша}(\mu r)\, S_1} \right)^{1/2}. \qquad (III.10)$$

В соотношении (III.10) числитель больше знаменателя, если $r \geqslant L$ ($L$ — длина пробега частиц данного сорта в веществе), т. е. оди-

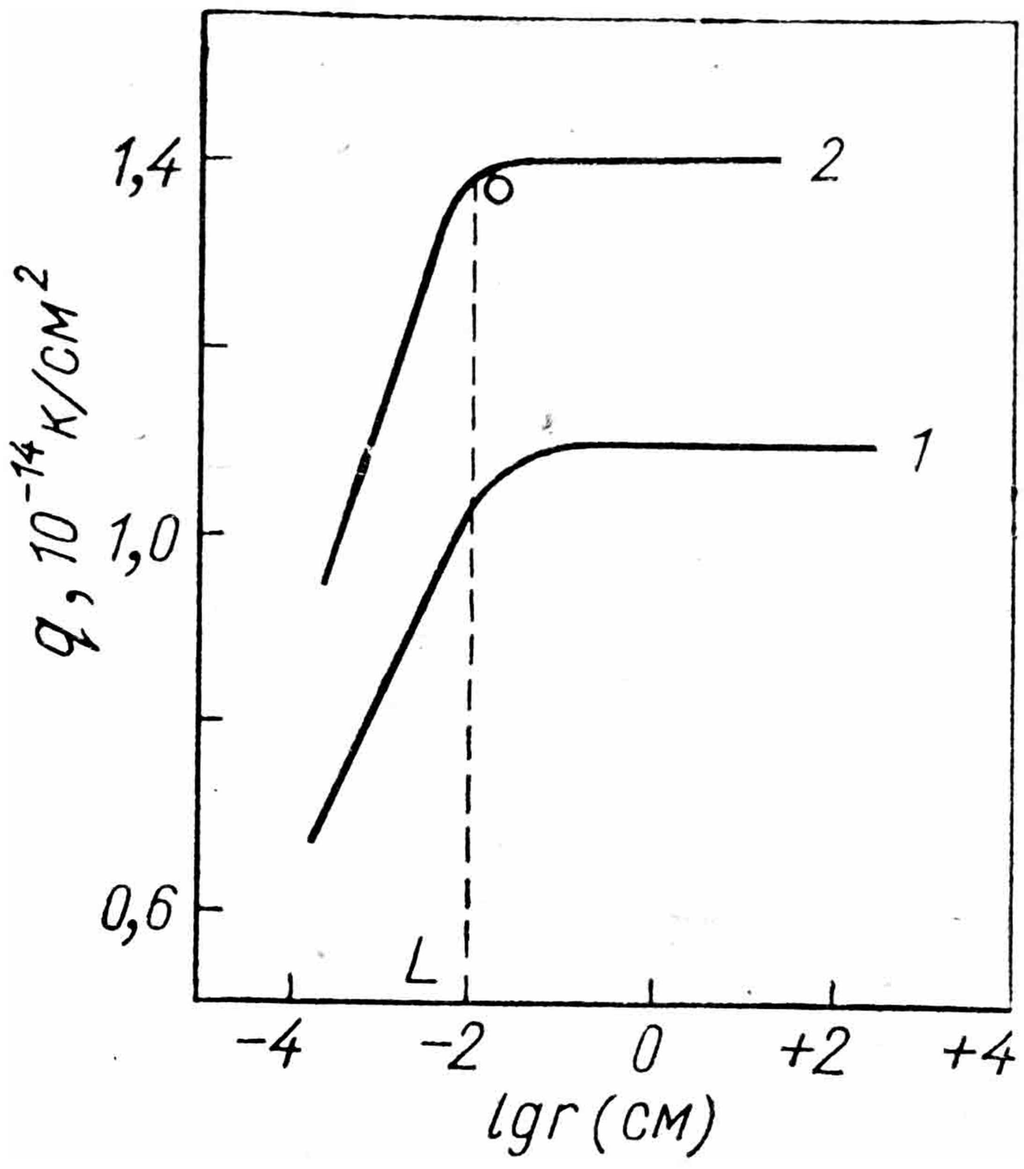



Рис. III.2. Стационарный заряд $q$ на поверхности радиоактивного $W^{185}$ с удельной активностью 30 *мкюри/г*, окружающая среда — воздух:

*1* — круглый образец; *2* — плоский образец; $L$ — слой полного поглощения β-частиц $W^{185}$ в металлическом вольфраме, расчет выполнялся по формуле (III.8); O — точка, соответствующая экспериментальному определению заряда.

накова толщина слоя, который определяет $J_I$. Следовательно, заряд на единицу поверхности плоского образца больше, чем у шара. Это можно пояснить следующим образом.

Возьмем за единицу площади поверхности препарата I площадь круга, тогда поток частиц, вылетающих с данной поверхности плоского образца, будет пропорционален массе радиоактивного вещества ($m_1$), ограниченного цилиндром в слое полного поглощения $L$. Для шара это вещество ($m_2$) заключено в усеченном шаровом секторе с высотой $L$ и большим основанием, равным площади основания цилиндра. Но $m_1 > m_2$, т. е. у выпуклой поверхности интенсивность вылетающих частиц меньше, чем у плоской, и она приобретает меньший заряд. Нужно заметить, что $q_0$ увеличивается при $Q = \text{const}$ и возрастании $m$ только до того момента, когда $r \geqslant L$, поскольку величина $A$ в формуле (III.9) остается постоянной.

На рис. III.2 приведены результаты расчета заряда на поверхности вольфрама различной формы, содержащего радиоактивный $W^{185}$ (β-излучатель). Характеристика $W^{185}$ дана в табл. III.1. Как видно из рис. III.2, $q_0$ плоского образца радиоактивного вольфрама больше, чем у шара. Заряд положителен, поскольку $W^{185}$ испускает β-частицы. Расчеты выполняли по формуле

Таблица III.1

**Значение стационарного заряда на поверхности радиоактивных металлов [20]**

| Образец и его геометрия | Радиоактивный изотоп | Давление воздуха, *мм рт. ст.* | Плотность заряда, *к/см²* | |
|---|---|---|---|---|
| | | | измерено | рассчитано по формулам (III.9), (III.11) |
| Никель; | $Ni^{63}$: | 760 | $+(1,0\pm0,6)\cdot10^{-15}$ | $0,8\cdot10^{-15}$ |
| пластинка, $S = 1,8\times0,55$ *см*, $r = 0,07$ *см* | $Q = 2$ *мкюри/г*, $\beta^-$ - излучатель, $E_{макс} = 0,067$ *Мэв*, $T_{1/2} = 126$ лет, $\mu = 1,6$ *см²/мг* | 100 | $+(2,0\pm0,6)\cdot10^{-15}$ | $2,2\cdot10^{-15}$ |
| | | 10 | $+(5,0\pm0,7)\cdot10^{-15}$ | $7,0\cdot10^{-15}$ |
| | | 1 | $+(1,0\pm0,2)\cdot10^{-14}$ | $2,0\cdot10^{-14}$ |
| Вольфрам; | $W^{185}$: | 760 | $+(0,7\pm0,2)\cdot10^{-14}$ | $0,15\cdot10^{-14}$ |
| диск, $D = 3$ *см*, $r = 0,2$ *см* | $Q = 30$ *мкюри/г*, $\beta^-$ - излучатель, $E_{макс} = 0,427$ *Мэв*, $T_{1/2} = 74,5$ дня, $\mu = 0,057$ *см²/мг* | 100 | $+(3,0\pm0,3)\cdot10^{-14}$ | $3,9\cdot10^{-14}$ |
| | | 10 | $+(5,2\pm0,4)\cdot10^{-14}$ | $1,2\cdot10^{-13}$ |
| | | 1 | $+(5,5\pm0,1)\cdot10^{-13}$ | $3,9\cdot10^{-13}$ |
| Цинк; | $Zn^{65}$: | 760 | $-(1,0\pm0,5)\cdot10^{-15}$ | $1,6\cdot10^{-15}$ |
| диск, $D = 1$ *см*, $r = 0,2$ *см* | $Q = 13$ *мкюри/г*, ЭЗ, $\beta+$ - излучатель, $E_{макс} = 0,325$ *Мэв*, $T_{1/2} = 243,5$ дня, $\mu = 0,096$ *см²/мг* | 100 | $-(1,2\pm0,1)\cdot10^{-14}$ | $1,4\cdot10^{-14}$ |
| | | 10 | $-(2,6\pm0,1)\cdot10^{-14}$ | $4,6\cdot10^{-14}$ |

(III.8)*. Функция распределения задавалась в виде [25]

$$F(E) = B_1 E (3 + 2E) (E_{\text{макс}} - E)^2,$$

где $B_1 = (E^4_{\text{макс}}/4 + E^5_{\text{макс}}/15)^{-1}$ [24]. Значение коэффициента молизации принималось равным $1{,}6 \cdot 10^{-6}$; $u_{\text{II}} = 2\ см^2/(сек \cdot в)$ [22].

При выводе формулы (III.8) были сделаны некоторые допущения, поэтому погрешность расчетов, по оценкам работы [20], не превышает 40—60%.

Формула (III.9) дает возможность найти приближенную зависимость $q_0$ в воздухе от давления. Если принять во внимание, что в интервале давлений 1—$10^3$ *мм рт. ст.* $\alpha_i$ изменяется пропорционально $p_{\text{возд}}$, а $J_{\text{II}}$ при низком давлении пропорционален квадрату давления [26] (это эквивалентно условию $dE/dx \sim p^2$), то при $Q = \text{const}$ путем элементарных преобразований получаем

$$q_0 = Cp^{-1/2}, \qquad \text{(III.11)}$$

где $C = K\mathcal{E}_{\text{II}}(A/B)(760Q)^{1/2}/4\pi u_{\text{II}}$. Одновременно предполагается, что при малых значениях $\mathcal{E}/p_{\text{возд}}$ (не более 25) подвижность носителей тока в воздухе можно считать постоянной величиной ($\mathcal{E}$ — напряженность электрического поля). Как видно из формулы (III.11), с понижением давления заряд радиоактивных препаратов должен увеличиваться. Для глубокого вакуума это выражение, по-видимому, непригодно, так как при низком давлении начинают влиять отражение и вторичная эмиссия заряженных частиц коллектором, расположенным вокруг источника излучения. Это ведет к появлению дополнительной составляющей к $J_{\text{II}}$, что снижает $q_0$. Например, в работе [9] показано, что разность потенциалов между радиоактивным источником $Sr^{90}$ и окружающим его металлическим коллектором достигает максимума при $10^{-3}$ *мм рт. ст.* Затем по мере дальнейшей откачки разность потенциалов уменьшалась, достигая значения, соответствующего давлению 1—10 *мм рт. ст.* Описанная схема опытов как раз отвечает условиям вывода формулы (III.11). Нужно также учитывать увеличение $u_{\text{II}}$ при низком давлении. Это также будет уменьшать значение $q_0$. В области давлений более $10^3$ *мм рт. ст.* фор-

---

* Предполагалось, что расстояние между образцом и коллектором β-частиц (зона их поглощения в воздухе) составляло 1 *см*, что соответствовало условиям опытов.

мула (III.11) непригодна из-за нарушения линейной зависимости $\alpha_i$ от $p$ и $J_{II}$ от $p^2$. Очевидно, изменение $q_0$ от $p^{-1/2}$ наиболее хорошо соблюдается в области 1—$10^3$ *мм рт. ст.*

В зависимости от давления будет меняться также и время накопления стационарного заряда. Для бимолекулярного процесса рекомбинации ионов в воздухе ($\tau_{II}=1/\alpha_i n_{II}$) легко показать, что $\tau_{II}\sim Q^{-1/2}$ (масса образца и давление постоянны), а если $Q=\text{const}$, то $\tau_{II}\sim$ $\sim p^{-3/2}$. Следовательно, при низком давлении равновесие между радиоактивным образцом I и окружающей средой II достигается медленнее. Этот вывод справедлив при ограничениях, присущих формулам (III.7) и (III.11).

* *
*

Распределение заряда в радиоактивных препаратах в зависимости от соотношения $\tau_I$ и $\tau_{II}$ может довольно сильно изменяться.

Случай 1 — радиоактивный проводник в малопроводящей среде $\tau_I<\tau_{II}$. Процессы релаксации зарядов в среде I идут быстрее, чем в II, т. е. заряд сконцентрирован на поверхности радиоактивного образца. Для расчета $q_0$ можно применять все ранее полученные формулы. Кинетика установления равновесия между средами I и II определяется значением $\tau_{II}$.

Случай 2 — радиоактивный диэлектрик в хорошо проводящей среде, $\tau_I>\tau_{II}$. Возникающий заряд $q_0^I$ размазан по слою полного поглощения $L$ излучения данного типа в среде I. Например, если образец β-радиоактивен, то $q_0=|q_+|-|q_-|$ (см. рис. III.3). Положительные заряды $q_+$, образовавшиеся в слое $L$ за счет вылета β-частиц, частично компенсируются электронами, приносимыми к поверхности I ионами окружающей среды $q_-$. Электроны из-за низкой проводимости радиоактивного препарата распределены на поверхности и в тонком поверхностном слое образца.

Следовательно, в радиоактивных диэлектриках кроме стационарного заряда $q_0$ возникает двойной заряженный слой, толщина которого определяется длиной пробега излучения данного вида в радиоактивном диэлектрике I. Распределение $q_+$ по слою $L$ даже для моноэнергетического излучения в первом приближении описывается функцией $1-\varphi(\mu r)$, т. е. положительный заряд сконцен-

трирован главным образом у поверхности радиоактивного образца.

Для оценки величины заряда в двойном слое $q_0^{\mathrm{I}}$ при $J_{\mathrm{I}}=\mathrm{const}$ можно использовать соотношение (III.4), заменив в нем $\tau_{эфф}$ на $\tau_{\mathrm{I}}$ с учетом, что $q_0^{\mathrm{I}}$ в этом случае

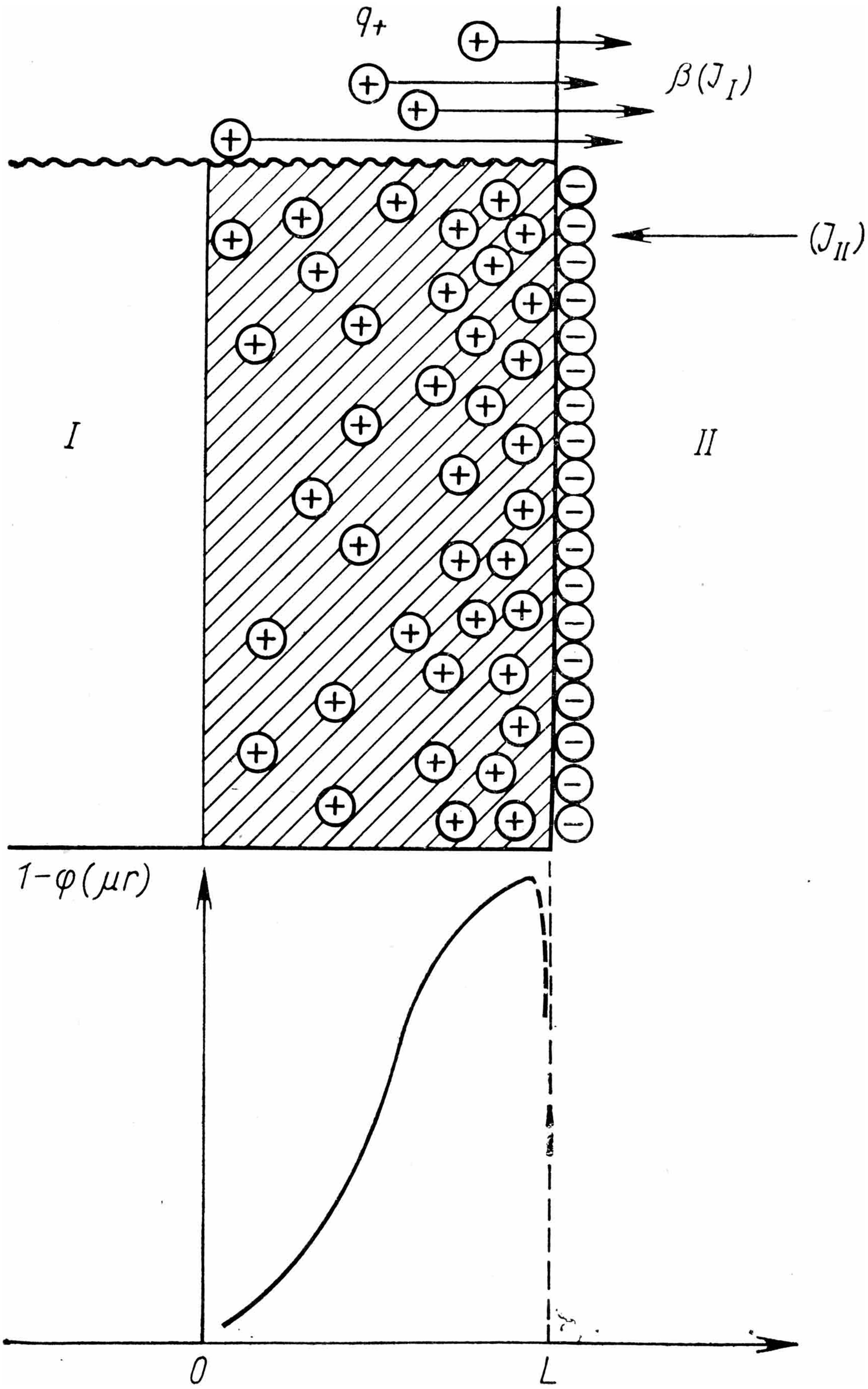



Рис. III.3. Схема распределения заряда в диэлектрике $I$ по его толщине $r$ с равномерно распределенным β-радиоактивным изотопом. Окружающая среда $II$ — проводник, $L$ — слой полного поглощения β-частиц с максимальной энергией в спектре излучения; $J_{\mathrm{I}}$, $J_{\mathrm{II}}$ — плотность тока носителей заряда; количество зарядов на поверхности $I$ равно $q_-$.

равно $K\tau_I J_I$. По своей сути видоизмененная формула (III.4) применима к радиоактивному проводнику, помещенному в среду $\tau = \tau_I$, что приблизительно эквивалентно схеме образования двойного слоя, с постоянной времени, определяемой свойствами радиоактивного диэлектрика. При расчетах целесообразно также учесть изменение $\varepsilon_I$ и $\sigma_I$ под влиянием самооблучения радиоактивного препарата.

Случай 3 — радиоактивный диэлектрик в малопроводящей среде, $\tau_I \approx \tau_{II} \gg 1$. Очевидно, ранее полученные формулы для $q_0$ здесь малопригодны, поскольку, например, для глубокого вакуума нужно учитывать влияние поля заряда на пробег испускаемых частиц, дрейф ионов в окружающей среде и влияние пространственного заряда (II — твердый диэлектрик) на вид связи между током и возникающей разностью потенциалов, так как закон Ома уже может не выполняться.

Когда окружающая среда — твердый диэлектрик, то необходимо еще принимать во внимание изменение $\varepsilon$ и $\sigma$ в областях I и II под облучением [27—30].

Случай 4 — обе среды являются хорошими проводниками. Заряд на поверхности радиоактивного препарата отсутствует.

## III.2. Определение заряда радиоактивных препаратов

В этом параграфе разбираются отдельные примеры измерения зарядов радиоактивных образцов и сравниваются результаты опытов с рассчитанными величинами.

### *Проводники*

Как следует из материала, изложенного в предыдущем параграфе, наиболее просто определяется заряд на поверхности радиоактивных металлов. В этом случае носители заряда не локализованы в объеме препарата и могут легко стекать на измерительное устройство.

Определения $q_0$ выполняли по методу накопления заряда [31, 32]. В качестве измерительного прибора использовали электрометр СГ-1М с чувствительностью по току $1 \cdot 10^{-16}$ *а* и емкостью 3,2 *пф*. В измерительной ячейке можно было получать вакуум до $10^{-3}$ *мм рт. ст.* Измеряли разность потенциалов, возникающую между радиоактивным образцом и коллекто-

ром ионизирующих частиц, испускаемых радиоактивным изотопом [20]. Стационарный заряд вычисляли по известной величине емкости образца и разности потенциалов между коллектором и радиоактивным источником.

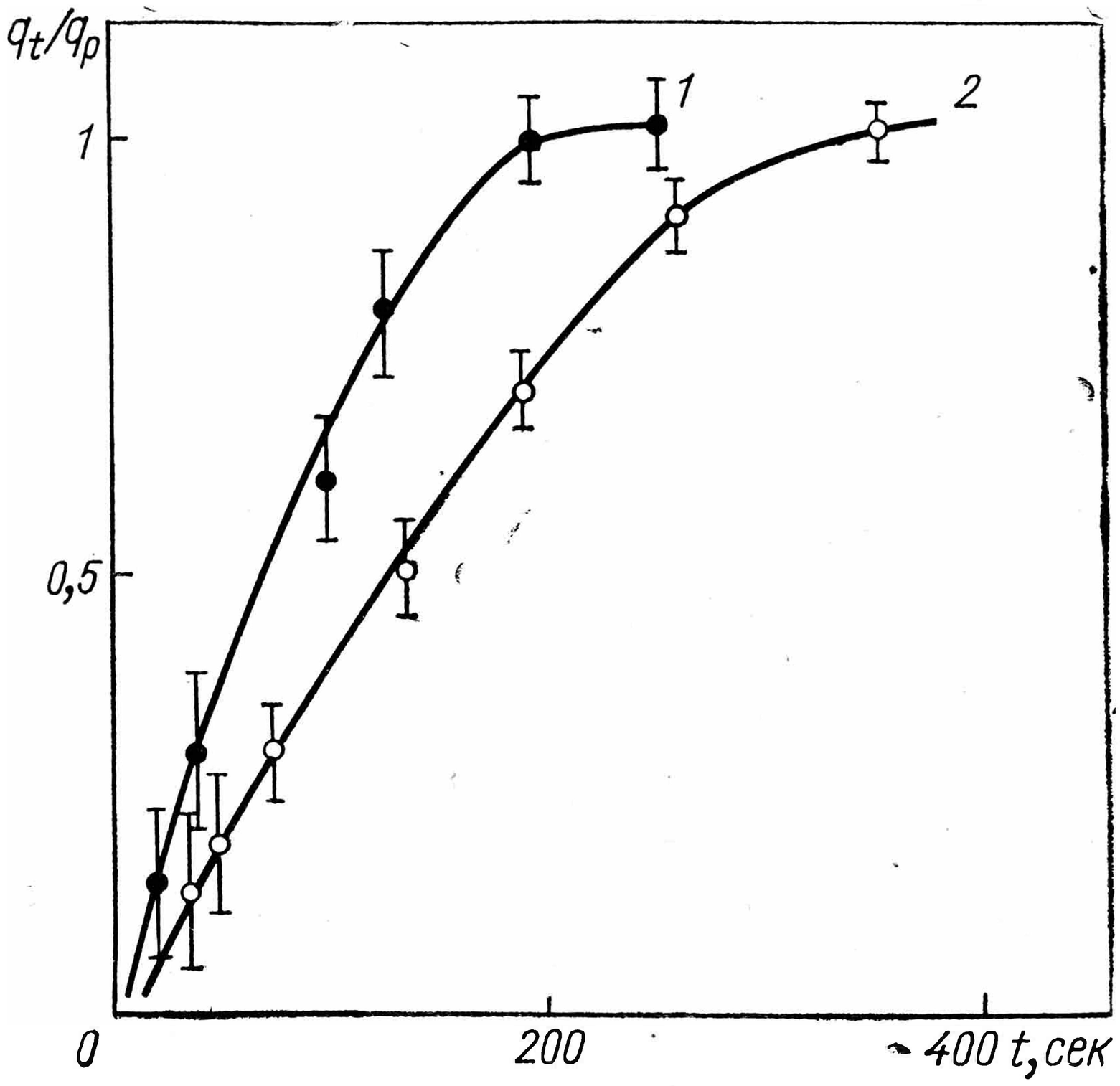



Рис. III.4. Кинетика накопления заряда на поверхности радиоактивной пластинки никеля ($Ni^{63}$; 2,0 *мкюри/г*), заряд пластинки положителен. Давление воздуха $\sim 1$ *мм рт. ст.* (*1*) и 0,1 *мм рт. ст.* (*2*).

В табл. III.1 показаны результаты измерения заряда плоских образцов вольфрама, никеля и цинка, содержащих радиоактивные изотопы. Как видно из табл. III.1, заряд, определенный экспериментально, удовлетворительно совпадает с рассчитанными значениями. При этом знак заряда на поверхности радиоактивных металлов во всех опытах соответствует теоретическим предположениям.

В предыдущем параграфе было показано, что стационарный заряд на поверхности устанавливается быстрее при более высоком давлении. Опыты с радиоактивным никелем подтвердили этот вывод (рис. III.4). Как можно заключить из рис. III.4, примерно через 200 *сек* в атмосфере воздуха при давлении $\sim 1$ *мм рт. ст.* устанавливается равновесие обмена

носителей тока между образцом ($Ni^{63}$) и окружающей средой. С понижением давления равновесие достигается почти вдвое медленнее, что следовало ожидать, поскольку $\tau_{II} \sim p^{-3/2}$.

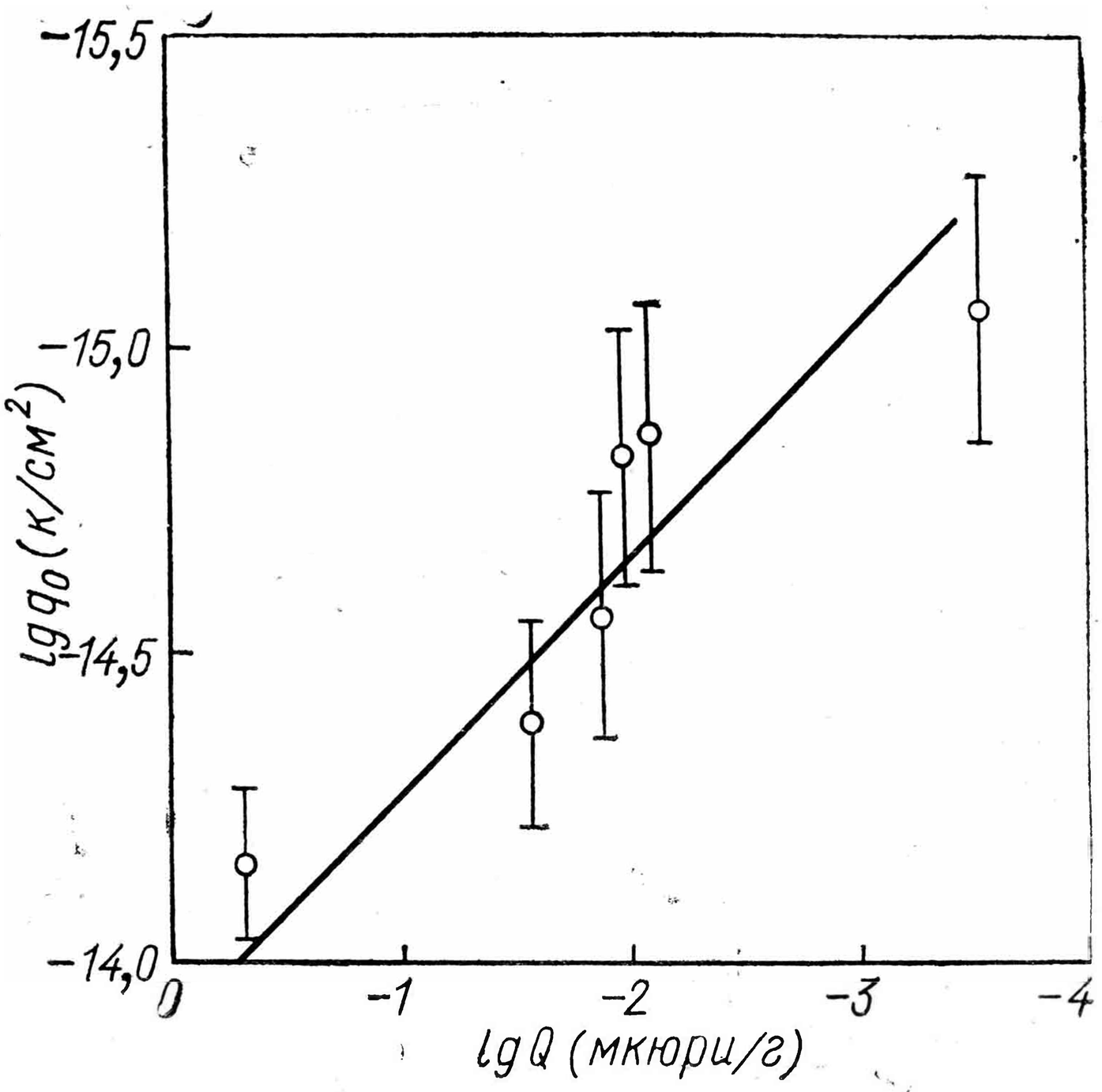



Рис. III.5. Зависимость заряда $q_0$ на поверхности германия от его удельной активности $Q$ по $Sb^{124}$, давление 2—6 *мм рт. ст.* [33].

Формирование заряда в радиоактивных полупроводниках с малыми сопротивлениями мало чем отличается от разобранных примеров для металлов [33].

Опыты с пластинками германия, легированного радиоактивной сурьмой, дали возможность проверить зависимость $q_0$ от $Q^{1/2}$ (рис. III.5). Методика опытов была аналогична той, которую использовали в работе с радиоактивными вольфрамом, никелем и цинком. Как видно из рис. III.5, экспериментальные данные подтверждают линейную зависимость заряда на поверхности радиоактивных препаратов от корня квадратного из удельной активности [см. формулу (III.9)]. Кроме того, на результаты опытов, по-видимому, сильно влияет неоднородность распределения радиоактивной сурьмы на поверхности германия [33]. Однако, несмотря на это, характер изменения $q_0$ от удельной активности выдерживается довольно точно.

## *Радиоактивные диэлектрики*

Методику, применявшуюся для измерения заряда на поверхности радиоактивных металлов, нельзя использовать в случае малопроводящих образцов, так как заряд локализован в объеме и с заметной скоростью освобождается только при нагревании [27, 28]. Однако существуют косвенные методы, которые позволяют установить даже в радиоактивных диэлектриках не только наличие заряда, но и его знак. Одним из довольно несложных и эффективных способов изучения электрических свойств поверхности ионных кристаллов является метод декорирования исследуемых образцов частицами заряженных золей [34—36].

Известно, что золи металлов или их соединений при осаждении на кристаллах фиксируются преимущественно заряженными участками поверхности [34]. Так, с помощью золя селенида свинца удалось выявить электрический микрорельеф поверхности кремния [35].

Аналогичные опыты были выполнены с радиоактивными по $S^{35}$ и облученными кристаллами сульфата калия.

Нужно отметить, что внешнее облучение ионных кристаллов также ведет к перераспределению носителей тока в объеме и заряжению образца в целом. Если β-радиоактивный препарат должен заряжаться положительно, то при облучении диэлектриков знак и величина заряда определяются условиями эксперимента. Например, тонкие слои диэлектриков (толщина образца меньше длины пробега комптоновских электронов) под воздействием γ-квантов приобретают положительный заряд, а β-частицы с низкой энергией заряжают такой же образец отрицательно. Возникающая при этом разность потенциалов между поверхностью и отдельными участками объема может привести даже к пробою диэлектрика [18, 27, 37—40] (рис. III.6). Заряд, аккумулированный в диэлектрике, сохраняется после снятия облучения довольно долго. Эта величина оценивается по формуле (III.1) и составляет для типичного диэлектрика, каким является сульфат калия ($\sigma \approx 10^{-14}$ *ом*$^{-1} \times$ $\times$ *см*$^{-1}$), примерно $10^6$ *сек*. Например, в обычном оконном стекле после облучения электронами заряд уменьшается наполовину за 90 *ч* [18]. Такие интервалы времени вполне достаточны для проведения опытов с $K_2SO_4$

и после облучения. Методика экспериментов была следующей [41].

В качестве декорирующих агентов были выбраны два золя: никель в ацетоне (частицы золя несут положительный заряд) и серебро в метиловом спирте (отрицательно заряженные частицы). Приготовление золей, их устойчивость и определение знака потенциала описаны в работах [42, 43].

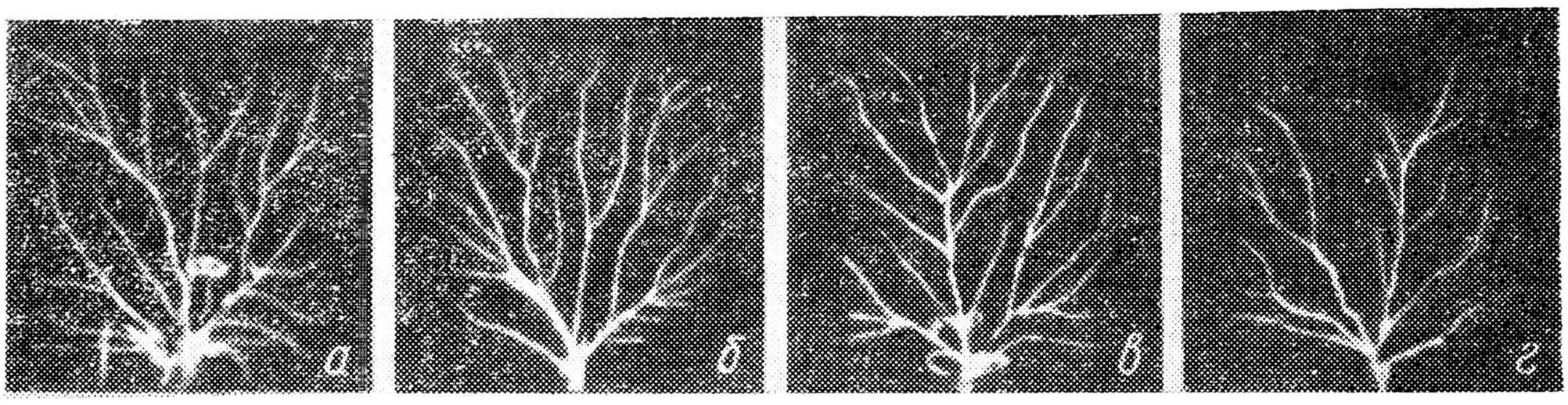



Рис. III.6. Фигуры разряда в свинцовых стеклах после облучения ускоренными электронами. Время после облучения:
*а — 2 мин; б —* 5 *ч; в —* 30 *ч; г —* 166 *ч* [18].

Для декорирования сколы кристаллов, выполненные перпендикулярно оси роста, на 1—3 *мин* погружали в раствор золя, после чего кристалл промывали соответствующим растворителем (ацетон и метиловый спирт) и сушили на воздухе. Затем на поверхность кристалла напыляли углеродную пленку толщиной 100—200 Å, которая в результате растворения кристалла в воде отделялась вместе с частичками золя. В отдельных случаях с исследуемой поверхности получали предварительно оттененные платиной углеродные реплики. Иследования проводили на электронном микроскопе ЭМ-5 при ускоряющем напряжении 60 *кв*.

Электронномикроскопическое исследование показало, что поверхность скола кристаллов $K_2SO_4$ неоднородна, и на ней наблюдаются элементы рельефа как бугорчатого типа, так и в виде отдельных ступеней и полос из ступеней. Осаждение отдельных частиц золей независимо от их заряда на такой поверхности происходит в основном на элементах рельефа. Практически равномерное распределение большого количества отрицательно заряженных частиц золя серебра наблюдалось на радиоактивных кристаллах $K_2\overset{*}{S}O_4$, которые согласно представлениям, изложенным в настоящей главе, несут

некоторый положительный заряд. Причем компенсация возникающих зарядов ионами окружающей среды должна быть не очень велика, поскольку дисперсионная среда (спирт, ацетон) обладает малой электропроводностью.

Кристаллы $K_2SO_4$ с высокой удельной активностью равномерно покрыты весьма плотным слоем частиц коллоидного серебра, что является прямым доказательством существования стационарного положительного заряда. Если же радиоактивный кристалл декорировался золем никеля, то частицы металла выделялись только на дефектах поверхности.

В случае облученных нерадиоактивных кристаллов сульфата калия, которые при выбранных условиях γ-облучения заряжаются отрицательно [27, 29, 30, 37], частицы положительно заряженного золя никеля равномерно выделяются на поверхности скола [41]. Данные этих опытов подтверждают концепцию аккумуляции заряда в радиоактивных диэлектриках.

Одним из методов прямого определения заряда в приповерхностной области радиоактивных диэлектриков может быть измерение разности потенциалов (или токов утечки) в «заряженном слое» при непосредственном введении измерительных контактов в место локализации зарядов. Такие эксперименты выполнялись с радиоактивными стеклами, в заряженный слой (его толщина составляла около 3 *мм*) которых впаивались контакты в форме пластин; для таблеток сульфата стронция контакты впрессовывались в область локализации заряда [44]. Схема измерений была аналогична примененной в работе [20]. В табл. III.2 приведены некоторые результаты этих опытов.

Как видно из табл. III.2, образование заряженного слоя в радиоактивных малопроводящих образцах действительно имеет место. Однако полученные результаты в большой степени являются качественными из-за большого расхождения измеренных и расчетных величин. Последнее объясняется значительными утечками схемы из-за интенсивной ионизации окружающей среды и всех элементов измерительной системы под действием излучения радиоактивных препаратов. С понижением давления, когда ионизационные утечки измерительной схемы уменьшаются, определяемая разность потенциалов в слое $L$ (см. рис. III.3) и соответствующий заряд приближаются к расчетной величине (см. табл. III.2).

Таблица III.2

**Заряд, локализованный у поверхности радиоактивных образцов [44]**

| Образец | Удельная активность, *мкюри/г* ($Sr^{90}$) | Разность потенциалов между измерительными контактами $\Delta U$, *в* | | Давление, *мм рт. ст.* | Объемная плотность заряда двойного слоя, *к/см³** |
|---|---|---|---|---|---|
| Сульфат стронция, $\sigma = 3 \cdot 10^{-13}$ *ом*$^{-1} \times$ $\times$ *см*$^{-1}$ | 10 | 0,4 | ±30% | 760 | $6{,}0 \cdot 10^{-12}$ |
| | | | | | ($2{,}0 \cdot 10^{-10}$) |
| | | 1,0 | | 200 | $1{,}0 \cdot 10^{-11}$ |
| | | 3,9 | | 50 | $5{,}5 \cdot 10^{-11}$ |
| | | 4,2 | | 2 | $6{,}0 \cdot 10^{-11}$ |
| Стекло, $\sigma = 1 \cdot 10^{-20} - 1 \cdot 10^{-22}$ *ом*$^{-1} \times$ $\times$ *см*$^{-1}$ | 30 | 1,6 | ±48% | 760 | $7 \cdot 10^{-11}$ |
| | | | | | ($1 \cdot 10^{-6}$) |
| | | 5,9 | | 200 | $3 \cdot 10^{-10}$ |
| | | 21 | | 50 | $1 \cdot 10^{-9}$ |

* В скобках приведена расчетная величина.

Следует отметить, что величину заряда в поверхностном слое довольно легко оценить расчетным путем. Проделаем такое вычисление для радиоактивного сульфата стронция.

Пусть удельная активность $Sr\overset{*}{S}O_4$ составляет 1 *кюри/г*. Пробег β-частиц $S^{35}$ с максимальной энергией 0,167 *Мэв* в сульфате стронция составляет $8 \cdot 10^{-3}$ *см*, $\mu = 840$ *см*$^{-1}$ [45], значение $\varphi(\mu r)$ легко получить из графика (см. рис. I.2). Предполагаем, что кристаллы $Sr\overset{*}{S}O_4$ имеют форму шара с $r = 0{,}1$ *см*. При расчетах использовали формулу

$$q_0^{\mathrm{I}} = \frac{Ke \cdot 3{,}7 \cdot 10^{10} m \varepsilon_{\mathrm{I}} \varphi(\mu r) Q}{16\pi^2 r^2 \sigma_{\mathrm{I}}}, \qquad \text{(III.12)}$$

где $\sigma_{\mathrm{I}} = \sigma_0 + \sigma_i$; $\sigma_0$ — удельная электропроводность сульфата стронция ($\sigma_0$, по нашим измерениям, $\leqslant 10^{-14}$ *ом*$^{-1} \cdot$ *см*$^{-1}$); $\sigma_i$ — дополнительная удельная электропроводность $Sr\overset{*}{S}O_4$ за счет самооблучения. Выражение (III.12) получается из формулы (III.5) путем элементарных преобразований.

Считаем, что $\varepsilon_I$ постоянна и равна 5, а удельная электропроводность под действием излучения меняется линейно [46, 47]:

$$\sigma_i = kI_i = \frac{k3{,}7\cdot 10^{10}\,\frac{1}{3}\,E_{\text{макс}}\,[1-\varphi(\mu r)]\,Q}{6{,}2\cdot 10^{13}}, \qquad \text{(III.13)}$$

где $I_i$ — интенсивность самооблучения; $k$ — эмпирический параметр, равный $10^{-16}$ для диэлектриков с удельной электропроводностью, как у кварца [47].

В результате проведенных расчетов заряд двойного слоя $Sr\overset{*}{S}O_4$ с $Q=1$ *кюри/г* составляет $2{,}2\cdot 10^{-10}$ *к/см*$^2$ или $3\cdot 10^{-3}$ *к/см*$^3$.

В работах [27, 28] показано, что $\varepsilon_I/\sigma_I$ не изменяется под облучением, для этого случая $q_0^I=2{,}9\cdot 10^{-10}$ *к/см*$^2$. Внутреннее поле в слое $L$ приблизительно равно $10^3$—$10^4$ *в/см*. Заметим, что в первом случае $\tau=4{,}3\times$ $\times 10^2$ *сек*, а во втором $\sim 5{,}5\cdot 10^2$ *сек*. Это означает, что примерно через 2 *ч* с момента приготовления радиоактивных кристаллов в них устанавливается равновесное распределение зарядов в поверхностном слое.

Если справедливо предположение о постоянстве отношения $\varepsilon_I/\sigma_I$ под облучением, то для $\sigma_I\approx 10^{-14}$ *ом*$^{-1}\times$ $\times$*см*$^{-1}$ и $Q=10^2$ *кюри/г* в слое $L$ достигается пробойное напряжение $10^6$ *в/см* (считается, что влиянием нагревания радиоактивных препаратов на величину $\sigma$ можно пренебречь). Тогда у поверхности в результате самопроизвольных разрядов могут появиться фигуры Лихтенберга (см. рис. III.6), как это наблюдается при внешнем облучении диэлектриков потоком электронов [18, 37].

Высокие удельные активности в малопроводящих средах реализуются при остекловывании радиоактивных отходов [48, 49]. По-видимому, в результате действия микроразрядов в сильноактивных непроводящих стеклянных блоках может наблюдаться микрорастрескивание поверхности.

Появление самопроизвольных электрических разрядов удалось наблюдать в радиоактивных стеклах, содержащих $Sr^{90}$ (удельная активность 30 *мкюри/г*, удельное сопротивление $\sim 10^{20}$ *ом·см)* [50]. Однако для стимулирования разряда в стекле приходилось создавать механические напряжения, нажимая на радиоактивный блок стеклянной или металлической палочкой

(рис. III.7). Разряд, показанный на рис. III.7, снимали камерой для скоростной киносъемки. Наиболее часто искры появлялись в начале эксперимента. Затем искрение прекращалось, что свидетельствует об исчерпании заряда в слое $L$ и, как следствие этого, падении

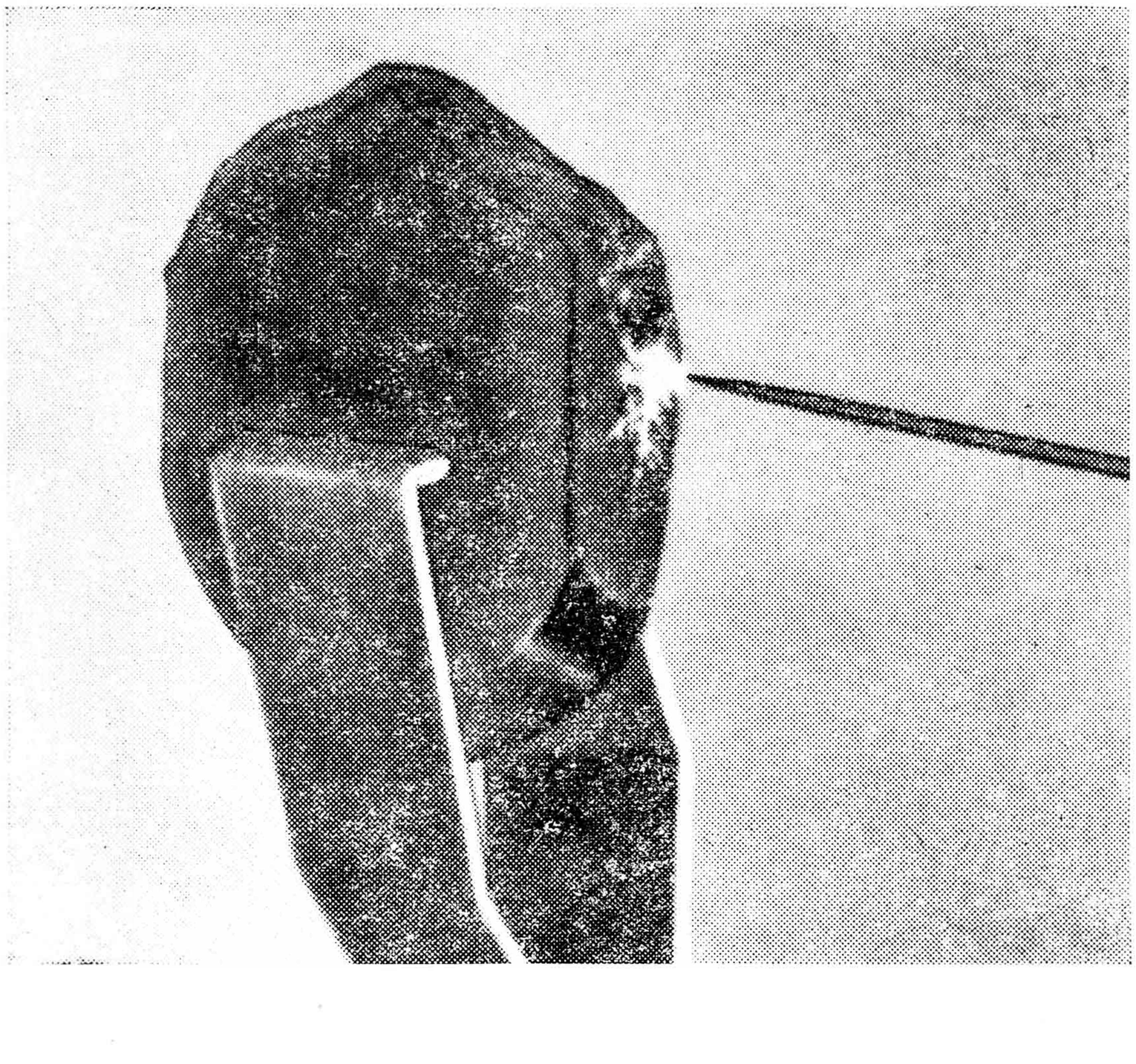


Рис. III.7. Самопроизвольный разряд в стекле, содержащем 30 *мкюри* $Sr^{90}$ в равновесии с $Y^{90}$ на 1 *г* стекла [50]. Ув. 4.

$\Delta U$ за счет микропробоев. После недельного хранения радиоактивных стеклянных блоков опыты с получением искры легко воспроизводились, так как в слое вновь накапливался заряд.

В работе [51] установлено, что накопление зарядов в радиоактивной окиси неодима (диэлектрик) повышает контактную разность потенциалов, измеряемую методом вибрирующего конденсатора. Например, у окиси неодима (удельная активность $Nd^{147}$ 2,49—5,92 *мкюри/г*) контактная разность потенциала в вакууме $\sim 10^{-5}$ *мм рт. ст.* достигает $\sim 100$ *в*. При нагревании окиси до 400° С ее значение понижалось до обычных значений, соответствующих нерадиоактивной окиси неодима, что вызвано утечкой накопившихся зарядов в результате падения сопротивления образцов. Авторы установили связь

между величиной разности потенциала (образец заряжался положительно вследствие β-распада $Nd^{147}$) и радиоактивностью окисла:

$$U_к = U_0 + kQ, \qquad \text{(III.14)}$$

где $U_0$ — гипотетическая разность потенциала образца с нулевой активностью.

Заряжение радиоактивных кристаллов-диэлектриков иногда приводит к нежелательным эффектам и затрудняет работу экспериментатора. Это особенно относится к порошкам радиоактивных соединений, электризация которых отрицательно сказывается на выполнении некоторых операций, обычно не встречающих осложнений, если работать с нерадиоактивными порошками. Так, при попытке расположить навеску радиоактивных карбоната кадмия и бикарбоната натрия (содержали $C^{14}$) ровным слоем на дне стеклянной чашечки радиоактивный порошок вел себя подобно железным опилкам в магнитном поле, и ему трудно было придать нужную форму. При удельной активности около 100 *мкюри/г* заметной становилась электризация самой чашечки. Эти явления особенно затрудняют работу при пониженном давлении [52].

Накопление значительных зарядов в приповерхностном слое радиоактивных препаратов с высоким удельным сопротивлением может различным образом влиять на отдельные физико-химические свойства. Наиболее заметных эффектов следует, конечно, ожидать для кинетических процессов, идущих через стадии с обменом электронов между радиоактивным твердым телом и поверхностью раздела сред (катализ, адсорбция, растворение и др.).

Следует отметить, что в данной главе речь шла о заряжении поверхности или поверхностных областей рассматриваемых объектов, т. е. о некоторой микровеличине. Но во многих случаях гораздо большее влияние оказывают локальные, неустойчивые зарядовые состояния, образующиеся при радиоактивном распаде. К сожалению, связь между «локальным заряжением» и свойствами твердых тел пока еще не получила должного анализа, хотя современные достижения в области физики твердого тела позволяют надеяться на успешное решение этого вопроса.

## III.3. Изменение электрохимических свойств твердых тел под влиянием самооблучения

Основой электрохимического действия излучения является нарушение термодинамического равновесия в электрохимической системе, что эквивалентно появлению неравновесных концентраций электрохимически активных частиц (ионы, радикалы) в электролите или возбужденных электронов (дырок) и смещенных атомов в электроде. Большинство коррозионных и электродных процессов, идущих в результате облучения, целиком определяется радиационнохимическими явлениями в растворах [53—60]. Например, продукты радиолиза воды, в основном радикалы OH, H, $HO_2$ и молекулы $H_2$, $H_2O_2$, непрерывно образующиеся при облучении электролита, могут рекомбинировать на электродах, что ведет к появлению стационарной разности потенциалов в электрохимических ячейках с электродами из благородных металлов.

Помимо чисто радиационнохимического действия излучения на раствор существенное значение имеют изменения поверхности металлов, участвующих в электрохимическом процессе. Это в первую очередь относится к образованию окисных пленок на металлах в результате облучения [57—62]. Так, вследствие бомбардировки электронами с энергией $\sim 1$ *Мэв* утолщается окисная пленка никелевого и титанового электродов, а потенциалы этих металлов в 0,1 *M* NaOH становятся более положительными для Ni (почти на 0,100 *в*) и более отрицательными для Ti (на 0,120 *в*) [63]. Фитс показал, что способ подготовки электродов заметно влияет на радиационно-электрохимический процесс [58]. Если, например, применять платиновый электрод, приготовленный в атмосфере водорода, т. е. при условиях, исключающих наличие кислорода на платине, то в растворах $H_2SO_4$, насыщенных водородом, никакие эффекты под действием γ-излучения не отмечаются.

Почти аналогичные явления наблюдаются, если твердая фаза в электрохимической системе радиоактивна.

К. Н. Яндушкин и В. И. Спицын [64] установили, что потенциалы армко-железа и Ст. 2 после облучения металлов в реакторе сдвигаются в более отрицательную область на 50—100 *мв* (среда — дистиллированная

вода) по сравнению с необлученными образцами. Однако со временем потенциалы становятся более положительными. Исследованные металлы в результате бомбардировки нейтронами активировались ($Fe^{59}$) до 0,5 *мкюри/г*. Одновременно возрастала скорость коррозии (в 21 и 14 раз соответственно) этих же образцов (удельная активность в данных опытах ~6 *мкюри/г*) во влажной атмосфере [65, 66]. Рассмотренные примеры показывают, что нейтронная бомбардировка, ионизирующее излучение активированных атомов железа и, вероятно, заряжение образцов в процессе их самооблучения оказывают существенное влияние на систему металл—электролит.

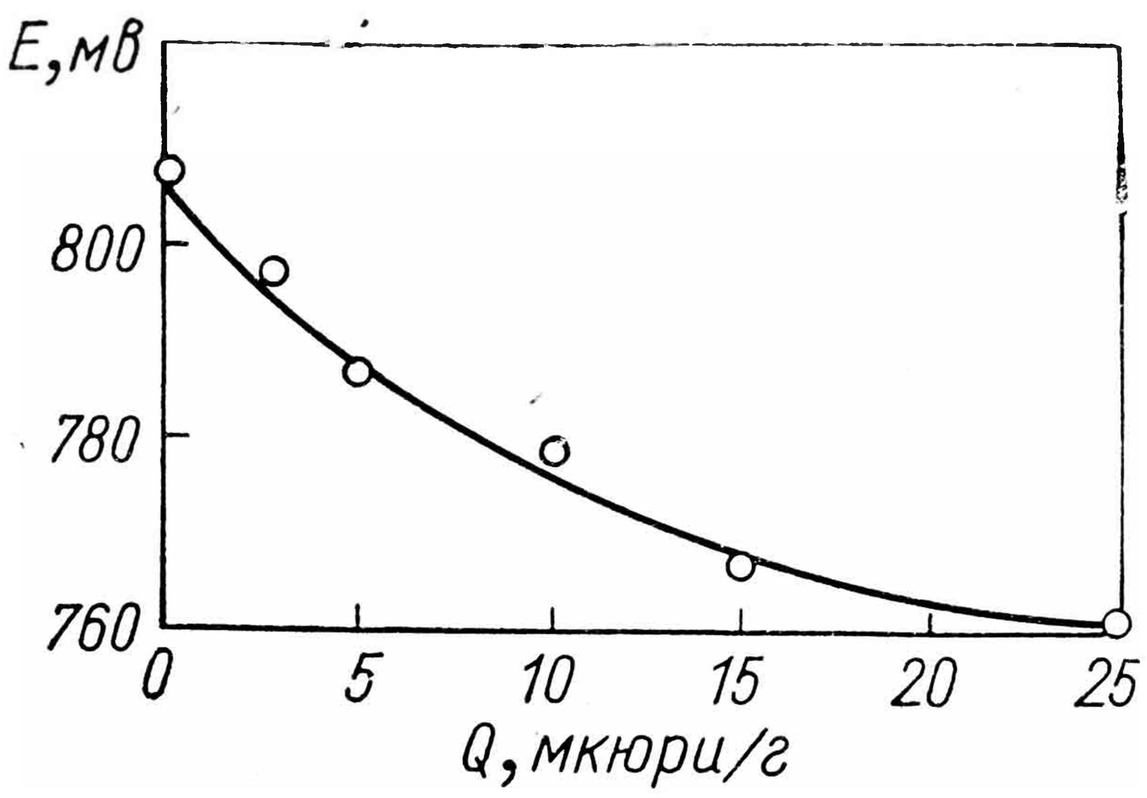



Рис. III.8. Зависимость потенциала Zn/ZnO-электродов $E$ в 1 н. растворе азотнокислого цинка от их удельной активности $Q$ ($Zn^{65}$, $\beta^+$- и $\gamma$-излучатель) [67].

Как показано в работе [67], активирование цинка в ядерном реакторе (удельные активности по $Zn^{65}$ составили после облучения нейтронами 6, 11, 17 и 25 *мкюри/г*) сдвигает потенциал окисленного цинка (25 *мкюри/г*) примерно на 42 *мв* в положительную область относительно насыщенного каломельного электрода. Причем потенциал Zn/ZnO радиоактивных электродов плавно изменялся с повышением содержания $Zn^{65}$ в образцах. Опыты проводили при комнатной температуре, электролитом служил 1 н. раствор азотнокислого цинка (рис. III.8).

Если цинковые электроды не были покрыты окисной пленкой, то изменение потенциала не наблюдается. Такая же закономерность отмечена в случае радиоактивных серебряных электродов в 1 н. растворах азотнокислого серебра. Эти явления объясняются изменением электрофизических свойств окисной пленки под влиянием непрерывного самооблучения радиоактивных электродов. По-видимому, немаловажную роль здесь также могут играть генерирование и радиационный отжиг активных центров, определяющих адсорбционные свойства поверхности металлов [68].

Данная точка зрения подтверждается исследованиями радиационной коррозии армко-железа [69, 70]. Так, скорость растворения в соляной кислоте образцов железа после облучения нейтронами (наведенная активность составляла 3 *мкюри/г)* постепенно увеличивается, а нерадиоактивное железо растворяется с постоянной скоростью. В серной и хлорной кислотах коррозия радиоактивного железа (5,4 *мкюри/г)* замедляется. Если в первом случае радиационные дефекты активируют процесс, то во втором они способствуют быстрому образованию окисной пленки, которая замедляет растворение. Методом электронографии было показано, что поверхность радиоактивного армко-железа в щелочной среде более рыхлая и состоит из $\alpha$-$Fe_2O_3$ и $FeO(OH)$, причем окисная пленка у радиоактивных образцов имеет тенденцию переходить в $Fe(OH)_3$. Это связано с «разрыхляющим» действием излучения на пленку и ускорением процессов окисления [70].

В работах [71, 72] показано, что для защиты радиоактивных образцов Ст. 45 в нейтральных средах требуется значительно большая концентрация ингибиторов, чем в обычных условиях. Это связано с затруднением процесса образования пленки ингибитора на заряженных радиоактивных металлах.

Радиохимическое активирование электродов находит применение для уменьшения поляризации в кислородно-водородных топливных элементах. Например, Сальцедо и Ланг [73] пропитывали кислородные электроды из серебряного порошка растворами солей $\beta$-излучателей ($Ni^{63}$ и $C^{14}$). Этим же способом активировались угольные электроды для водорода. Концентрация радиоактивных изотопов составляла 5—30 *мкюри/см*$^2$. В результате такой обработки поляризационные свойства электронов улучшались. Пропитка угольных, никелевых и серебряных электродов (спрессованы из порошков) растворами, содержащими радиоактивные изотопы, или облучение в реакторе значительно повышает ход поляризационных кривых [74].

Интересные данные получены в работах Швабе [75—77], где на электроды из никеля и платины осаждались электрохимическим способом $Ru^{106}$, $Ir^{192}$, $Tl^{204}$, $Po^{210}$ и другие радиоактивные изотопы. Наиболее эффективно действовал $Tl^{204}$: при всех исследованных плотностях тока (0,4—3 *ма/см*$^2$) введение 3 *мкюри/см*$^2$ $Tl^{204}$ умень-

шало падение напряжения на платиновом электроде 1 н. KOH; кроме того, через несколько минут после начала работы элемента устанавливалось постоянное значение падения напряжения. Никакого механизма влияния самооблучения на этот процесс автор не предложил.

В более поздних исследованиях по активации электродов топливных элементов путем введения в них $Ag^{110}$, $Tl^{204}$, $Ni^{63}$, $C^{14}$ было отмечено снижение поляризации электродов. Например, облучение угольных электродов нейтронами [$9 \cdot 10^{12}$ *нейтрон/(см² · сек)*] или пропитка их раствором с радиоактивным изотопом $Ni^{63}$ позволили увеличить допустимые нагрузки по току в топливном элементе на 30% [78, 79]. Улучшение работы топливных элементов, электроды которых активировались радиоактивным таллием или рутением, вызвано снижением поляризации вследствие самооблучения, «радиационным разрыхлением» радиоактивного наполнителя (например, Tl) и улучшением сорбционных характеристик электродов (спрессованные порошки серебра и никеля) [80].

Собственное излучение радиоактивных по $S^{35}$ кристаллов сульфата бария изменяет их электрокинетический потенциал в нейтральных насыщенных растворах данной соли. Авторы объясняют это как заряжением поверхности сульфата, так и радиационнохимическими процессами в растворах [81, 82].

Многие авторы, исследуя радиационно-электрохимические процессы, не без оснований приписывают радиационные эффекты в электрохимических системах изменению физико-химических свойств окисных пленок, возникающих на поверхности твердой фазы. Например, И. Л. Розенфельд и Е. К. Оше [83, 84] обнаружили, что в коррозионных системах (Zr/3% NaCl/Al; Zr/3% NaCl/Fe и др.) в несколько раз увеличивается ток при облучении электронами с энергией 0,8 *Мэв*. Одновременно снижается перенапряжение катодной и анодной реакций и возрастает их скорость. Авторы приписывают наблюдаемый эффект ионизации атомов металлов в окисной полупроводниковой пленке на поверхности циркония. После прекращения облучения все электрохимические свойства исследованных металлов восстанавливались.

В работе [85] убедительно доказано увеличение толщины окисной пленки, образующейся на поверхности технического алюминия, находящегося в коррозионной среде и одновременно облучаемого ускоренными электронами (0,8 *Мэв*). Так, за 5 *ч* непрерывного облучения пластинки алюминия в 3%-ном растворе NaCl при 73° С масса образца возросла на 0,00033 *г* [мощность дозы $2 \cdot 10^{20}$ *эв/(см²·сек)*]. Без облучения масса образцов за это же время уменьшалась. Предполагается, что в условиях, обеспечивающих на металлах образование окисных слоев, излучение приводит к изменению структуры окислов, в результате чего растет толщина окисной пленки. Это явление может существенно влиять на электрохимические процессы.

Большинство авторов считают, что окисные пленки, обладая полупроводниковыми свойствами, весьма чувствительны к ионизирующему излучению. Образующиеся в них дополнительные носители тока мигрируют из глубины облучаемого окисного слоя на его поверхность и облегчают протекание электрохимических реакций [63, 83—88].

Несколько иное объяснение увеличению тока поляризации платино-кислородного электрода в щелочном растворе при облучении ускоренными электронами дается в работе [89]. Авторы считают, что обнаруженный ими эффект вызван локальным разогревом поверхности облучаемого электрода и радиационнохимическими процессами в жидкой фазе.

Имеются прямые доказательства влияния самооблучения на такие электрофизические свойства твердого тела, как удельное сопротивление и термо-э. д. с. [90]. Например, сопротивление радиоактивного по $W^{185}$ (β-излучателя) дисульфида вольфрама закономерно понижается с ростом содержания радиоактивного изотопа в образце (от 1,4 до 38,8 *мкюри/г*). После нагревания дисульфида вольфрама до 500° С сопротивление возрастает до величины, соответствующей нерадиоактивному образцу. Такие устойчивые изменения в твердой фазе, конечно, должны существенно влиять на электрохимические, каталитические, сорбционные и другие свойства радиоактивных твердых тел.

Нужно заметить, что основные представления о радиационно-электрохимических явлениях в системах металл — раствор приложимы, очевидно, и в том случае,

если металл радиоактивен. Согласно работам В. И. Веселовского, И. Л. Розенфельда и П. И. Долина излучение в основном действует на жидкую фазу, радиационнохимические превращения в которой и взаимодействие продуктов радиолиза с электродами определяют весь электрохимический процесс [53—55, 86, 91—93]. При некоторых условиях (радиационночувствительный электрод) решающее значение может иметь взаимодействие излучения с электродом и возбуждение на нем электрохимической реакции [54, 55, 83—85, 89, 93—95]. Сюда относятся полупроводниковые электроды [95] или легко окисляющиеся при облучении металлы [63]. Эти концепции должны служить основой объяснения изменений в «радиоактивных электрохимических системах», хотя самооблучение приводит к более сложным явлениям, так как оно объединяет оба рассмотренных случая. Кроме того, повышается роль короткоживущих локальных «зарядовых состояний» и примесей, возникающих в результате радиоактивного распада.

* *
*

Несмотря на значительное число экспериментальных работ, вскрывающих и отдельные особенности механизма влияния самооблучения на электрохимические свойства твердых тел, к настоящему времени еще недостаточно разработана теоретическая сторона этого вопроса. По-видимому, теоретические исследования должны стимулировать новые эксперименты в этой интересной области, которая может иметь большое прикладное значение.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Curie P., Curie M.** Compt. rend., 1900, **130**, p. 647.
2. **Баландин А. А. и др.** «Докл. АН СССР», 1958, **121**, с. 495.
3. **Баландин А. А. и др.** «Докл. АН СССР», 1961, **137**, с. 628.
4. **Баландин А. А. и др.** Actes III Congress Internat. de Catalyse. Paris, Technip., V. 2, 1961, p. 1415.
5. **Баландин А. А. и др.** «Докл. АН СССР», 1962, **146**, с. 1128.
6. **Spitsyn V. I.** Z. phys. Chem., 1964, **226**, S. 360.
7. **Бару В. Г., Волькенштейн Ф. Ф.** «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1964, № 11, с. 1935.
8. **Miller P. H.** Phys. Rev., 1946, **69**, p. 666.
9. **Christian S. M., Linder E. G.** J. Appl. Phys., 1952, **23**, p. 1203.
10. **Тимофеев Н. В., Симченко Ю. А.** «Атомная энергия», 1959, **6**, № 4, с. 410.
11. **Rappaport P., Linder E. G.** J. Appl. Phys., 1953, **24**, p. 9.

12. **Coleman J.** Nucleonics, 1953, **11**, No. 12, p. 42.
13. **Garret A. B.** J. Chem. Educ., 1956, **33**, No. 9, p. 446.
14. **Gross B., Murphy R. V.** Nucleonics, 1961, **19**, No. 1, p. 86.
15. **Корлис У., Харви Д.** Источники энергии на радиоактивных изотопах. Перев. с англ. М., «Мир», 1967.
16. **Спицын В. И., Громов В. В.** «Докл. АН СССР», 1964, **156**, с. 427.
17. **Stratton J.** Electromagnetic Theory. N. Y., McGreow Co., 1941, p. 15.
18. **Furuta J. e. a.** J. Appl. Phys., 1966, **37**, p. 1873.
19. **Brown R. G.** J. Appl. Phys., 1967, **38**, p. 3904.
20. **Громов В. В.** «Атомная энергия», 1969, **26**, № 3, с. 250.
21. **Воробьев А. А., Евдокимов О. Б.** «Химия высоких энергий», 1970, **4**, с. 356.
22. **Капцов Н. А.** Электрические явления в газах и вакууме. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1950, с. 254.
23. **Katz L., Penfold A. S.** Rev. mod. phys., 1952, **24**, p. 28.
24. **Чудас Я., Тауре И.** «Изв. АН ЛатвССР», 1959, № 3, с. 33.
25. **Поллард Э., Левинсон В.** Прикладная ядерная физика. Перев. с англ. М.—Л., ОГИЗ, 1947, с. 314.
26. **Аглинцев К. К.** Дозиметрия ионизирующих излучений. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1950, с. 166.
27. **Proctor T. M.** Phys. Rev., 1959, **116**, p. 1436.
28. **Завадовская Е. К., Чернышев В. А.** «Изв. вузов. Физика», 1966, № 2, с. 115.
29. **Asch G. e. a.** Ind. atom, 1966, **10**, No. 9—10, p. 79.
30. **Asch G. e. a.** Ind. atom, 1966, **10**, No. 11, p. 66.
31. **Грибанов Ю. И.** Измерение малых токов, зарядов и больших сопротивлений. М.—Л., Госэнергоиздат, 1962.
32. **Баранов В. И.** Радиометрия. М., Изд-во АН СССР, 1956.
33. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1968, **182**, с. 390.
34. **Дистлер Г. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1964, **154**, с. 1328.
35. **Дистлер Г. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1965, **165**, с. 329.
36. **Дистлер Г. И. и др.** «Физика твердого тела», 1967, **9**, с. 3000.
37. **Kubo K.** J. Appl. Phys., 1966, **37**, p. 4722.
38. **Gross B., Nablo S. V.** J. Appl. Phys., 1967, 38, p. 2272.
39. **Kikuchi R.** J. Nucl. Eng. (Tokyo), 1965, No. 11, p. 11.
40. **Деев Ю. С. и др.** «Атомная энергия», 1970, **29**, № 4, с. 303.
41. **Громов В. В. и др.** «Докл. АН СССР», 1968, **178**, с. 1307.
42. **Николаева М. А., Прейс Е. М.** «Коллоид. ж.», 1946, **8**, с. 409.
43. **Шаруйко Е. С., Лунина М. А.** «Коллоид. ж.», 1967, **29**, с. 160.
44. **Громов В. В. и др.** «Ж. физ. химии», 1971, **45**, 2804.
45. **Козлов В. Ф., Трошкин Ю. С.** Справочник по радиационной безопасности. М., Атомиздат, 1967, с. 17.
46. **Вул Б. М.** «Физика твердого тела», 1961, **3**, с. 2264.
47. **Вул Б. М.** «Докл. АН СССР», 1961, **139**, с. 1339.
48. **Брежнева Н. Е. и др.** In: Treatment and storage high-level Radioactive wastes. Vienna, IAEA, 1963, p. 441.
49. **Петерсон З., Уаймер Р.** Химия в атомной технологии. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1967.
50. **Громов В. В., Суриков В. В.** «Атомная энергия». В печати (1971).
51. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1969, **186**, с. 1358.
52. **Павлюченко М. М. и др.** «Докл. АН СССР», 1968, **12**, с. 348.
53. **Веселовский В. И.** В кн.: Исследования в области геологии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 320. (Докл. совет. делегации на Международ. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1955).

54. **Труды** I Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1958, гл. 3.
55. **Труды** II Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1962, разд. 6, гл. 2.
56. **Clark W. E.** J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, p. 483.
57. **Котулина Д. В. и др.** «Докл. АН СССР», 1960, **132,** с. 880.
58. **Feates F. S.** Trans. Faraday Soc., 1960, **56**, p. 1671.
59. **Sobkowski A.** J. Wiadom. Chem., 1964, **18**, No. 4, p. 201.
60. **Залкинд Ц. Н. и др.** «Электрохимия», 1966, **2,** с. 1165.
61. **Haissinsky M. N., Siejka J.** J. chim. phys., 1959, **56**, p. 702.
62. **Siejka J., Haissinsky M. N.** J. chim. phys., 1960, **57**, p. 1090.
63. **Бялобжеский А. В.** Радиационная коррозия. М., «Наука», 1967.
64. **Яндушкин К. Н. и др.** «Докл. АН СССР», 1962, **147,** с. 155.
65. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1962, **143,** с. 1406.
66. **Spitzin V. J. e. a.** Chem. Techn., 1964, **16**, p. 164.
67. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1967, **175,** с. 875.
68. **Madi J.** Magyar lém. folyoirat., 1967, **73**, No. 6, p. 283.
69. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1967, **174,** с. 143.
70. **Спицын В. И. и др.** «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1968, № 11, с. 2433.
71. **Балезин С. А. и др.** «Ж. прикл. химии», 1965, **38,** с. 3.
72. **Балезин С. А. и др.** «Защита металлов», 1967, **3,** № 6, с. 742.
73. **Salcedo G., Lang M.** In: 12-th Internat. Austronaut. Congr., Abstr. No. 30, Washington, 1961.
74. **Lang M.** IRE Trans. Mil. Electronics, MJL-6, 1962, No. 1, p. 58.
75. **Schwabe K.** Proc. Symp. Recent. Adv. Fuel. Cells. Amer. Chem. Soc., 1961, **6,** No. 4B, B-61.
76. **Schwabe K.** Fuel Cells, 1963, **2**, p. 68.
77. **Schwabe K.** Z. Phys. Chem. (DDR), 1964, **226**, No. 5—6, S. 391.
78. **Schwabe K. e. a.** В сб.: Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и топливные элементы. Вып. 6 (35), с. 142, 1965.
79. **Wiesener K.** Z. Phys. Chem. (DDR), 1965, **229**, No. 1—2, S. 25.
80. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1968, **182,** с. 1134.
81. **Глазкова И. Н.** Автореферат кандидатской диссертации. М., МГУ, 1968.
82. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1969, **187,** с. 1335.
83. **Розенфельд И. Л., Оше Е. К.** «Докл. АН СССР», 1957, **114,** с. 143.
84. **Розенфельд И. Л., Оше Е. К.** «Докл. АН СССР», 1959, **125,** с. 139.
85. **Бялобжеский А. В., Вальков В. Д.** В сб.: Исследование по коррозии металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959, вып. 7, № 5, с. 119.
86. **Веселовский В. И.** В сб.: Проблемы физической химии. Вып. 1. Труды Ин-та им. Л. Я. Карпова. М., Химиздат, 1959, с. 73.
87. **Бялобжеский А. В., Вальков В. Д.** «Докл. АН СССР», 1960, **134,** с. 121.
88. **Young L.** Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, p. 2.
89. **Hirota K., Hatada M.** Annual Report. Osaka Lab. Radiat. Chem., Osaka, JAERI, 5022, 1969, No. 2, p. 13.
90. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1967, **177,** с. 1390.
91. **Залкинд Ц. И. и др.** В кн.: Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 123.
92. **Миллер Н. Б. и др.** Там же, с. 128.
93. **Долин П. И., Дуженков В. И.** Там же, с. 135.
94. **Лантратов М. Ф. и др.** Там же, с. 139.
95. **Шуб Д. М. и др.** В кн.: Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 188.

# *ГЛАВА IV*

# СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАДИОАКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ

В результате действия ионизирующего излучения, особенно тяжелых частиц, существенно изменяются параметры кристаллической решетки и микроструктура поверхности твердых тел. Наиболее полно изучены в этом направлении металлы и сплавы, применяемые в качестве конструкционных материалов в ядерных реакторах [1, 2]; меньше исследованы ионные соединения.

В данной главе проводится анализ влияния самооблучения радиоактивных кристаллов на структуру их поверхности, а также разбираются некоторые эксперименты, в которых радиационные нарушения поверхности оказывают непосредственное воздействие на физико-химические свойства радиоактивных препаратов. Представления и выводы, полученные на металлах, сплавах и других соединениях, подвергнутых внешнему облучению, привлекаются только в сравнительном аспекте — для объяснения изменений структуры поверхности радиоактивных кристаллов.

Результаты рассматриваемых работ кроме научного интереса имеют вполне определенное практическое значение, так как на радиохимических производствах, как правило, приходится иметь дело с высокорадиоактивными кристаллическими осадками, поведение которых во многом определяется структурой поверхности отдельных кристаллов.

## IV.1. Влияние различных видов излучения на структуру поверхности ионных кристаллов

Исследования по действию ионизирующего излучения на структуру ионных кристаллов можно разделить на две группы — облучение уже готовых образцов и влияние излучения на рост кристаллических осадков.

Из анализа работы первой группы следует вывод, что основные радиационные изменения структуры (объемные и поверхностные), характерные для металлов, наблюдаются и в случае ионных кристаллов. Например, монокристаллы фтористого лития LiF, облученные в реакторе (мощность поглощенной дозы 115 *вт/кг*, нейтроны и γ-кванты), «разбухают», плотность их понижается, на поверхности образуются ямки испарения, в объеме появляются пустоты, форма которых соответствует огранке правильных кристаллов LiF [31]. Интересно отметить, что по мере увеличения интегрального потока с $5 \cdot 10^{15}$ до $1 \cdot 10^{18}$ *нейтрон/см*$^2$ существенно изменяется природа нарушений на поверхности LiF. Если сначала преобладают мелкие дефекты размером $(0{,}1 \div 1) \times \times 10^{-3}$ *мкм* (ямки испарения, микрокристаллы, выросшие на гладкой поверхности), то при $10^{17}$ *нейтрон/см*$^2$ образуются уже макродефекты ($5 \cdot 10^{-3}$ *мкм*) — результат слияния микронарушений*. С повышением дозы поверхность становится почти однородной, как бы полируется [1, 2, 4, 5]. Особенно следует обратить внимание на холодное спекание, сглаживание поверхности, например, при облучении меди и золота α-частицами [6].

Увеличение параметров решетки сульфата бария в результате бомбардировки нейтронами было отмечено в работе [7]. Е. В. Колонцова и А. Кулявик в LiF, облученном интегральным потоком нейтронов до $5 \times \times 10^{18}$ *нейтрон/см*$^2$, наблюдали рекристаллизацию, которая сопровождалась появлением кристаллических блоков и участков с новой ориентацией [8].

Как правило, все нарушения структуры ионных кристаллов такого типа объясняются увеличением подвижности атомов (ионов) решетки под облучением за счет локального повышения температуры и смещения атомов.

Характерной особенностью ионных кристаллов-диэлектриков является их высокая чувствительность (по сравнению с металлами) к таким видам излучений, как γ-кванты и β-частицы (даже с низкой энергией).

---

* Под микронарушениями и дефектами поверхности в данной главе подразумеваются локальные изменения ее топографии, имеющие размеры более нескольких ангстрем. Когда речь идет об атомных дефектах, в тексте делаются специальные пояснения.

Так, методом травления [9] показано, что в результате рентгеновского облучения (47 *кэв*) увеличивается плотность дислокаций щелочногалоидных кристаллов NaCl, KCl и LiF. Появляются крупные фигуры травления (правильные ямки) — результат слияния вакансий, генерируемых излучением. Кроме того, возрастает общая шероховатость граней (или сколов).

Изменение структуры поверхности ионных соединений происходит даже под пучком электронов в электронном микроскопе [10—14]. Например, небольшие кристаллы сульфата бария даже «прожигаются» насквозь электронами с энергией 50—100 *кэв* [10]. Электронномикроскопические снимки одного и того же участка монокристалла хлористого калия (метод реплик) до и после облучения γ-квантами ($Co^{60}$) или длинноволновым рентгеновским излучением показали увеличение неоднородности микрорельефа поверхности KCl. На гладких сколах кристаллов было отмечено появление микронаростов (0,5—2 *мкм*), пустот кубической формы и т. д. [11—14]. Одновременно происходит окрашивание кристаллов. Последующее нагревание при ~300° С в течение 10 *мин* приводило к исчезновению микрокристаллитов (на поверхности сколов).

Этими опытами было показано, что процесс образования радиационных микродефектов является обратимым, т. е. исходное состояние поверхности после отжига восстанавливается.

Сходные результаты получены для $MgF_2$, кристаллы которого подвергались длительному воздействию пучка электронов (100 *кэв*) в электронном микроскопе [15]. Облучение сначала генерирует дислокационные петли, затем пустоты, образующиеся за счет агрегирования точечных дефектов. Предполагается, что даже при такой энергии электронов в $MgF_2$ могут смещаться отдельные атомы. Аналогичные процессы роста кристаллитов и пустот наблюдаются и в других ионных соединениях при облучении как рентгеновским [11—14, 16] и γ- [17—19], так и ультрафиолетовым [16, 20] излучением. Например, при поглощенных дозах около 1 *Мрад* на поверхности KCl, NaCl и LiF появляются хорошо наблюдаемые кристаллиты размером в несколько микрон. При облучении ультрафиолетовым светом наблюдается бóльшая плотность кристаллитов, чем под влиянием рентгеновского или γ-излучения. Кроме того, размеры

кристаллитов, выросших на воздухе, больше, чем в вакууме.

По мнению большинства авторов [11—16, 20], все эти процессы определяются радиационными эффектами и диффузией в объеме и на поверхности кристаллов. Определенное значение имеют также химические реакции на поверхности кристаллов с окружающей средой под облучением.

Установлено, что при небольших дозах электронного облучения в ионных кристаллах появляются дислокационные парные петли, которые из-за локального нагрева имеют сравнительно большую подвижность. В связи с дальнейшим ростом числа дислокаций и их передвижением они сливаются, давая небольшие поры (диаметр $\sim 40$ Å). Если электронный пучок имеет небольшую плотность, то нагрев кристалла слабый (до $\sim 260^\circ$ C). В этом случае поры малоподвижны и с увеличением их числа монокристалл может сравнительно быстро распадаться на отдельные блоки, превращаясь в поликристалл. При высокой плотности электронного пучка нагрев может объединять маленькие поры в более крупные (до нескольких микрон). В результате этого распад монокристалла происходит значительно медленнее. Наконец, при значительной плотности тока (больше $10^{-3}$ $a/см^2$) монокристалл испаряется, образуя сублимат и даже коллоидные частицы металла [4, 5].

Увеличение плотности дислокаций и появление ряби на поверхности было отмечено у кристаллов LiCl, облученных в ядерном реакторе [21].

В работе [22] показано, что при облучении KCl электронами ($\sim 75$ *кэв*) сначала идет испарение вещества кристалла с отдельных участков поверхности, а затем по мере увеличения интенсивности потока электронов образец может «взрываться» из-за аккумулирования электрических зарядов в объеме кристалла. Аналогичные эффекты могут иметь место в результате электризации ионных диэлектриков потоком γ-квантов [23].

Дефекты, создаваемые γ-излучением ($Co^{60}$) в кристаллах щелочногалоидных элементов, изменяют не только микроструктуру поверхности, но и ее энергетическое состояние. Так, было установлено, что повышение концентрации F-центров (одновременно растет и запасенная энергия) приводит к увеличению твердости кри-

сталлов и снижению поверхностной энергии облученного скола [24—26].

Из рассмотренного далеко не полного литературного материала по действию различных видов излучения на поверхностные свойства ионных кристаллов (в основном щелочногалоидные соединения) можно сделать следующие выводы:

а) ионизирующее излучение распыляет атомы, расположенные на поверхности [24];

б) как правило, поверхность облученных кристаллов содержит значительное количество микронеоднородностей, однако наблюдается и радиационная полировка вследствие слияния микродефектов;

в) заметные структурные изменения поверхности ионных кристаллов создаются даже сравнительно мягким излучением (ускоренные электроны с $E \approx 50$ *кэв*).

По-видимому, такие же выводы справедливы и для радиоактивных препаратов, когда кристалл постоянно находится под воздействием собственного излучения [27—33].

И. Е. Михайленко, исследуя поверхность сульфатов калия и магния (электронная микроскопия, ув. 12 000), показала, что радиоактивные кристаллы ($S^{35}$) имеют сильно развитую поверхность, которая покрыта микротрещинами, наростами и ямками. Причем внешнее облучение $K_2SO_4$ и $MgSO_4$ ускоренными электронами с энергией 800 *кэв* создает значительно меньше нарушений, чем самооблучение β-частицами $S^{35}$ ($\overline{E} \approx 60$ *кэв*). Предполагается, что в радиоактивных препаратах непрерывно идет рекристаллизация и растрескивание в твердом состоянии [27, 28]. Вероятно, этой же причиной объясняется резкое увеличение микронеоднородностей поверхности (ямки, скопления бугорков, крупные кристаллиты) элементарной радиоактивной среды, начиная с удельной активности 10 *мкюри/г* [29, 30].

В работах [31—33] установлено, что «радиационное разрыхление поверхности» препаратов, содержащих значительные количества радиоактивных изотопов, присуще не только ионным, но и ковалентным соединениям ($\overset{*}{M}oO_3$, $\overset{*}{M}oS_2$, $Mo\overset{*}{S}_2$). Природа радиоактивного образца часто имеет решающее значение; ионные соединения меньше подвержены действию излучения, чем вещества с неполярной связью. Кроме того, изотоп с высокой

энергией излучения оказывает более сильное влияние на структуру поверхности кристаллов, а внешнее облучение (сравнимые поглощенные дозы) дает менее ощутимые эффекты. Авторы также заметили, что изменение микротопографии поверхности радиоактивных препаратов увеличивается по мере распада нестабильного изотопа. Так, в процессе хранения молибденового ангидрида, содержащего $Mo^{99}$, наблюдается постепенное саморастрескивание кристаллов, что проявляется на рентгенограммах в виде так называемого явления астеризма. Аналогичные эффекты обнаружены у высокорадиоактивного сульфата калия [27, 28]. Одной из причин данного явления могут быть самопроизвольные микроразряды в поверхностном слое радиоактивных кристаллов с низкой электропроводностью.

Бовингтон [34] наблюдал разрыхление поверхности радиоактивного сульфата бария (30 *мкюри* $S^{35}$/*г* соли), выращенного из водного раствора, которое было отчетливо видно даже при небольших увеличениях на электронном микроскопе (метод реплик).

Методом электронной микроскопии детально была исследована микроструктура поверхности радиоактивных образцов $Ba\overset{*}{S}O_4$, $Sr\overset{*}{S}O_4$, $Ca\overset{*}{S}O_4 \cdot 2H_2O$ и $K_2\overset{*}{S}O_4$ [35—37]. Некоторые опыты были выполнены с нерадиоактивными облученными препаратами.

Электронномикроскопические снимки получали методом реплик. Препараты $Ca\overset{*}{S}O_4 \cdot 2H_2O$ в виде тонкого порошка наносились на коллодиевую пленку, далее на частицы порошка напылялся в вакууме слой кварца толщиной 200—300 Å. После растворения коллодиевой пленки в амилацетате полученные кварцевые отпечатки промывались дистиллированной водой для удаления прилипших частиц исследуемого вещества. Затем кварцевые реплики исследовали в электронном микроскопе.

При работе с сульфатами бария и стронция вследствие их плохой растворимости получались двухступенчатые реплики. После закрепления кристаллов в коллодиевой пленке на них напылялось серебро, а затем уже слой кварца. Реплика из кварца дополнительно очищалась от серебра, при растворении которого в азотной кислоте происходило окончательное удаление с кварца частичек анализируемого осадка.

Данные об изученных препаратах приведены в табл. IV.1 и на рис. IV.1.

Таблица IV.1

## Характеристика исследованных веществ*

| Вещество | Обозначение снимка на рис. IV.1 | Удельная активность, *мкюри/г* | |
|---|---|---|---|
| | | в момент приготовления | во время опыта |
| $BaSO_4$ | *а* | 0 | 0 |
| $Ba^{*}SO_4$ | *б* | 5 | 0,03 |
| $Ba^{*}SO_4$ | *в* | 100 | 3,4 |
| $Ba\,(Ra)\,SO_4$ | *г* | $3.10^{-7}$ | $3.10^{-7}$ |
| | | Экспозиционная доза, *эв/мл* | |
| $BaSO_4$ (облучены сливаемые растворы) | *д* | | |
| То же | *е* | $1 \cdot 10^{17}$ | |
| | | $4 \cdot 10^{19}$ | |

* Все соли готовились путем одновременного сливания соответствующих 1—2н. водных растворов хлорида и сульфата натрия.

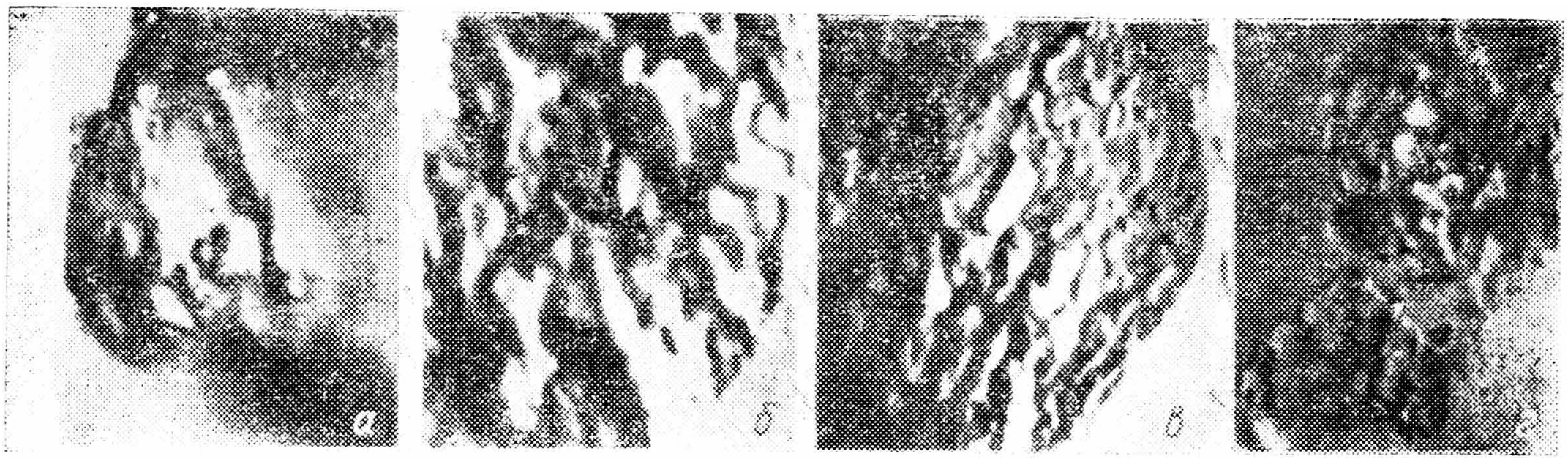
Представленные на рис. IV.1 снимки являются наиболее характерными для исследованных образцов. Они были отобраны в результате просмотра сотен реплик на электронном микроскопе при увеличении 12 000.

При рассмотрении полученных снимков можно отметить, что поверхность кристаллов у нерадиоактивных препаратов является относительно гладкой. Поверхность радиоактивных кристаллов оказывается сильно развитой. Введение небольшого количества радия в $BaSO_4$ (см. рис. IV.1, *г*) приводит к особенно резкому изменению структуры поверхности кристаллов. Аналогичные микродефекты рельефа отдельных кристаллов характерны для всех радиоактивных образцов (см. рис. IV.1).

Кристаллы, подвергавшиеся внешнему облучению электронами с энергией 800 *кэв*, также претерпевают некоторые изменения структуры поверхности [35]. При этом следует отметить, что хотя дозы, полученные препаратами при внешнем облучении, были значительно выше, чем в случае радиоактивных образцов, нарушения рельефа поверхности облученных кристаллов оказываются менее выраженными.

Наблюдаемые нарушения поверхности (появление ямок испарения, бугорков неправильной формы, микро-

трещин) происходят по всему протяжению кристаллов почти равномерно. Внешне изменения поверхности радиоактивных препаратов напоминают явления, происходящие после травления диэлектриков ионными пучками [38]. Опыты, выполненные с сульфатом кальция,



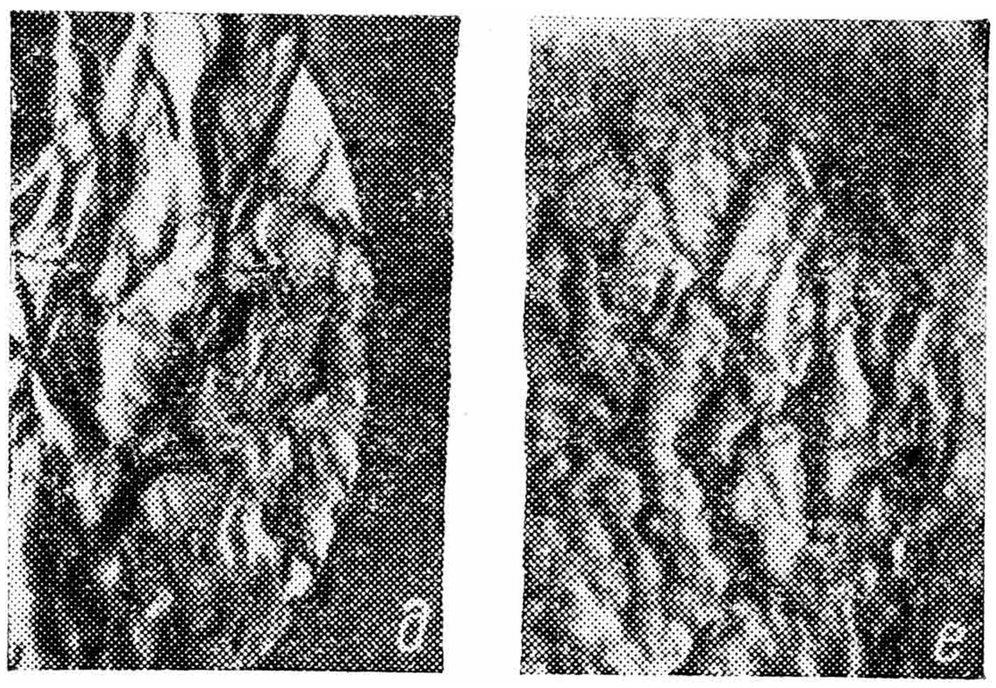


Рис. IV.1. Микрофотографии поверхности кристаллов сульфата бария. Ув. 12 000. Характеристика образцов приведена в табл. IV.1 [35].

показывают, что действие самооблучения не зависит от формы (анион или катион), в которой радиоактивный изотоп находится в данном соединении. Это, конечно, справедливо, если ядерные свойства обоих изотопов одинаковы или почти одинаковы (у $Ca^{45}$ $E_{\beta\,макс}=0{,}254$ *Мэв*, у $S^{35}$ $E_{\beta макс}=0{,}167$ *Мэв*). Сопоставление рис. IV.1, *б* и *в* позволяет заключить, что нарушения структуры поверхности у радиоактивных кристаллов происходят уже в процессе выделения твердой фазы из раствора и по мере хранения непрерывно самооблучаемых образцов развиваются мало.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. В процессе формирования радиоактивных кристаллических осадков $Ba\overset{*}{S}O_4$, $Sr\overset{*}{S}O_4$, $Ca\overset{*}{S}O_4\cdot 2H_2O$ в жидкой фазе излучение, постоянно генерируемое изотопом, присутствующим в растворе, создает большое число дополнительных центров кристаллизации в объеме

раствора (ионы, продукты радиолиза), что эквивалентно состоянию сильного пересыщения. Кристаллы, образующиеся в таких условиях, должны иметь сильно развитую, неоднородную поверхность и высокую дисперсность [39].

Если исходить из данного механизма, то нерадиоактивные препараты, полученные при внешнем облучении ускоренными электронами (или γ-квантами) жидкой фазы, должны также обладать «разрыхленным» рельефом поверхности. Опыты, поставленные с $BaSO_4$, свидетельствуют в пользу этого предположения: из сопоставления рис. IV.1, *а*, *д* и *е* видно, что у кристаллов, выросших из водных растворов в зоне излучения (независимо от облучаемого раствора), имеются ярко выраженные изломы, раковины и отдельные наросты.

Одной из причин возникновения неоднородностей на поверхности радиоактивных кристаллов могут быть также дополнительные центры кристаллизации, генерируемые излучением непосредственно на поверхности кристаллов. Это приводит к распаду крупных частиц и соответственно к нарушениям структуры поверхности, а в некоторых случаях к возникновению дендритной структуры. Последнее, например, имеет место при выделении радиоактивного молибденового ангидрида из газовой фазы [35].

Известно, что прокаливание ионных кристаллов даже ниже температуры плавления сглаживает неоднородности их поверхности. Например, для $BaSO_4$ достаточно часового нагрева при 400° С, чтобы началось оплавление острых краев отдельных частиц [40]. Как показано в работе [36], радиоактивные кристаллы $Sr\overset{*}{S}O_4$ после термической обработки при 300° С становятся более гладкими, значительная часть нарушений рельефа поверхности исчезает. Эти опыты показывают, что прокаливанием можно добиться нивелировки структуры поверхности радиоактивных и нерадиоактивных образцов.

Возникающие при облучении атомные дефекты, их скопления и физико-химические процессы на границе раздела фаз могут вызвать рекристаллизацию отдельных участков твердого тела [24, 11—14, 41]. Такие изменения иногда удается заметить и без дополнительной обработки поверхности препаратов. На рис. IV.2 показаны микрофотоснимки $K_2SO_4$, облученного γ-квантами ($Co^{60}$). Исследовались шлифы сколов, выполненных

перпендикулярно оси роста. Снимки поверхности были получены в темном поле с помощью микроскопа МИМ-7. Облучение проводилось на воздухе при температуре около 30° С. Травление шлифов до и после облучения не проводилось. Как следует из рис. IV.2,

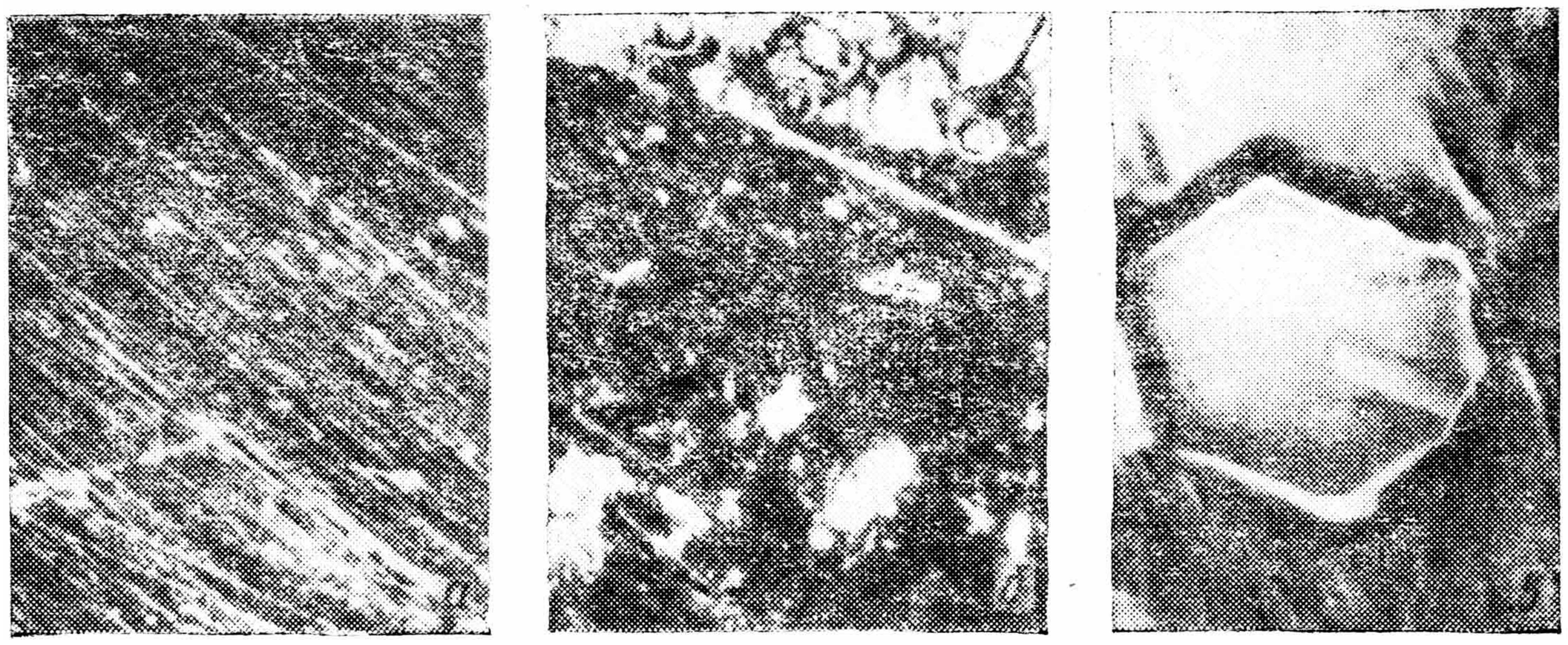


**Рис. IV.2. Микрофотографии шлифа сульфата калия:**

*а* — необлученный участок, ув. 260; *б* — облученный γ-квантами, поглощенная доза $10^{20}$ *эв/г*, ув. 115 (тот же участок поверхности, что и на рис. *а*); *в* — участок шлифа *б*, отмеченный стрелкой, ув. 860 [37].

в зоне излучений на поверхности сульфата калия происходит интенсивный перенос вещества, что ведет к образованию правильных ямок и микрокристаллов (см. рис. IV.2, *в*). В результате этих процессов рельеф сколов и граней облученного сульфата калия становится крайне неоднородным. Такие же изменения наблюдаются у радиоактивных кристаллов, длительное время хранившихся на воздухе [37].

Естественно нарушения рельефа поверхности радиоактивных кристаллов сопровождаются (или сопутствуют) образованием многочисленных объемных дефектов кристаллической решетки. Такого рода объемные нарушения удалось обнаружить методом травления шлифов сколов радиоактивного по $S^{35}$ сульфата калия. После травления на поверхности $K_2\overset{*}{S}O_4$ выявлялись отдельные цепочки ямок, форма которых соответствует виду монокристалла сульфата калия. По-видимому, это были или выходы дислокаций, или отдельные радиационные дефекты [4, 5], которые являются активными центрами растворения [8].

В работах [42—44] методом рентгеноструктурного анализа изучали полиморфные превращения в окислах

кюрия под влиянием собственного α-излучения. Авторы установили, что переход $Cm_2O_3$ из структурной формы типа $Mn_2O_3$ в форму типа $La_2O_3$ заканчивается при комнатной температуре через 40 суток. Причиной такого быстрого изменения структуры являются дефекты типа термических пиков. Эти результаты, на наш взгляд, убедительно демонстрируют связь между структурными рекристаллизационными процессами в твердой фазе и самооблучением.

С высокорадиоактивными кристаллами (~100 *мкюри* $S^{35}$/*г* соли) сульфатов бария, стронция, кальция и калия проводились рентгеноструктурные исследования кристаллической решетки (лауэграммы на камере РКСО-1, метод обратной съемки с излучением от трубки с медным катодом). Эти опыты не дали однозначных количественных результатов относительно влияния самооблучения на параметры кристаллической решетки. Однако на основе экспериментального материала можно было сделать следующие качественные выводы:

а) во всех случаях у радиоактивных препаратов наблюдается некоторая неоднородность в росте отдельных граней;

б) микроблочность по всему объему радиоактивных кристаллов повышена.

Эти данные еще раз подтверждают, что кристаллы, образовавшиеся и выросшие при постоянном самооблучении, крайне неоднородны как по объему, так и на поверхности.

* *
*

Гораздо меньше исследований посвящено влиянию различных излучений на рост кристаллов, хотя первые работы в этом направлении были выполнены после открытия радиоактивности. В 1909 г. Фришауэр экспериментально установил, что лучи радия ускоряют в 5 раз кристаллизацию переохлажденной серы. Однако рентгеновское излучение в поставленных им опытах существенного влияния не оказывало [45]. Стимулирующее действие лучей радия, очевидно, было вызвано образованием дополнительных центров кристаллизации, количество которых увеличивалось, например, в 4—6 раз при облучении (5 *мг* $RaCl_2$) переохлажденного пиперина [46, 47].

Появление дополнительных центров кристаллизации должно заметно повышать дисперсность кристаллических осадков, растущих в зоне ионизирующего излучения. Действительно, как показывает опыт, осадки радиоактивных солей (изотоп постоянно облучает и раствор, и кристалл) содержали больше частиц малых размеров, чем нерадиоактивные соли, полученные в таких же условиях (температура, пересыщение и т. п.) [27—30]. Это относится к таким соединениям, как $K_2\overset{*}{S}O_4$ [27, 28], элементарная сера, содержащая радиоактивную $S^{35}$ [29, 30], $\overset{*}{M}oO_3$, $Ba\overset{*}{W}O_4$ [30, 31], $\overset{*}{M}oS_2$ и $\overset{*}{M}oS_2$ [31]. Удельные активности полученных кристаллических порошков изменялись в интервале 1—100 *мкюри/г*. Во всех случаях доля кристаллов малого размера возрастала с увеличением активности среды, в которой происходили образование и рост осадков. Незначительное самодиспергирование радиоактивных кристаллов происходило при их длительном хранении. Сравнивая препараты с одинаковой удельной активностью, но содержащие разные изотопы, например, 5 *мкюри/г* $MoS_2$ ($Mo^{99}$, β-излучатель, $M_{макс}=1{,}28$ *Мэв*), поверхность 19 $м^2/г$, и $Mo\overset{*}{S}_2$ ($S^{35}$, $E_{макс}=0{,}167$ *Мэв*), поверхность 10 $м^2/г$, можно видеть, что введение радиоактивного изотопа с большей энергией β-частиц вызывает более резкое увеличение поверхности одного и того же вещества [31].

В работе [48] не было замечено влияние облучения электронами на структуру осадков $BaSO_4$, которые росли в зоне действия излучения. Это объясняется, по-видимому, двумя причинами. Во-первых, исходные растворы сливаемых солей $BaCl_2$ и $Na_2SO_4$ имели слишком малую концентрацию (0,05—0,005 *моль/л*) и дополнительные центры кристаллизации, создаваемые излучением, не влияли на кинетику кристаллообразования. Все более ранние исследования были выполнены в условиях высоких пересыщений. Например, при охлаждении расплавов облучаемых соединений незначительное увеличение числа центров кристаллизации под облучением резко изменяло весь ход процесса [45—47]. Во-вторых, концентрация ионов $Ba^{2+}$ и $SO_4^{2-}$ в зоне смешивания растворов непрерывно уменьшалась в ходе опытов из-за разбавления за счет образования $BaSO_4$ из сливае-

мых растворов. Естественно, что изменение концентрации сульфат-ионов и бария «перекрывало» действие излучения.

По-видимому, аналогичные явления имеют место при радиационно-термическом разложении некоторых солей [49, 50]. В ходе облучения $Zr(OH)_4$, $Fe(OH)_3$, $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $CuCO_3$ и др. γ-квантами и ускоренными электронами в кристаллической решетке возникают различные нарушения, играющие роль активных центров — зародышей новой фазы, на которых происходит интенсивное разложение соли при ее нагревании. В результате этого образуются высокодисперсные порошки окислов соответствующих элементов. Бомбардировка нейтронами может сильно изменить дисперсность облучаемого препарата. Например, окись магния начинает заметно диспергироваться уже при интегральном потоке $5 \cdot 10^{16}$ *нейтрон/см*$^2$ [51].

При некоторых условиях излучение может способствовать росту крупных монокристаллов. Например, в зоне высоких доз под влиянием пучка электронов большой интенсивности (от ускорителя) наблюдалось образование микрокристаллов в алюминиевой фольге, которые постепенно срастались. С еще большим увеличением плотности электронов в пучке размер кристаллов алюминия увеличивался [41]. Авторы объяснили полученные результаты повышением скорости диффузии атомов алюминия под облучением. В работе [52] отмечалось, что монокристаллы KCl растут из водных растворов медленнее в зоне γ-излучения ($Co^{60}$), если жидкая фаза содержала примесь $PbCl_2$. Предполагается, что $PbCl_2$, адсорбируясь на активных участках, созданных облучением, замедляет рост кристаллов KCl. Без примеси скорость роста кристаллов не изменялась. Последнее указывает на сильное влияние условий кристаллизации под облучением на формирование кристаллов.

Очевидно, ионизирующее излучение не только изменяет структуру поверхности готовых ионных кристаллов, но существенно влияет на размер и форму растущих кристаллов. Это вызвано образованием дополнительного количества зародышей в постоянно самооблучаемой кристаллизационной среде [27—31, 46—47]. Последнее должно вести к образованию высокодисперсных кристаллических осадков. В этом отношении суль-

фаты бария, стронция и кальция являются благоприятными объектами для исследования, так как они выпадают из растворов в форме мелких кристаллов и процесс их образования хорошо изучен.

Приготовление сульфатов бария, стронция и кальция осуществлялось в строго постоянных условиях путем сливания эквинормальных растворов соответствующих хлоридов и сульфата натрия. Изменялось только содержание радиоактивного препарата в жидкой фазе [53]. Изучение распределения частиц по размерам выполнялось на весах Фигуровского [54], величина удельной поверхности определялась на приборе Дерягина [55], а для некоторых образцов — по методу БЭТ [56]. Оба способа измерения поверхности давали совпадающие результаты в пределах погрешности ±8%. Из этого можно было заключить, что в исследованных осадках отсутствуют тупиковые поры. Работа на весах Фигуровского проводилась в 50%-ных спиртовых растворах как с высушенными образцами, так и с образцами, отобранными непосредственно после их промывки.

На рис. IV.3 показано, как меняется поверхность сульфатов бария, стронция и кальция в зависимости от их удельной активности. Для всех изученных соединений наблюдается уменьшение удельной поверхности при малых количествах радиоактивного изотопа. Затем, как правило, с возрастанием удельной активности образцов происходит увеличение поверхности. Это явление усиливается для более тонкодисперсного и труднорастворимого осадка $Ba\overset{*}{S}O_4$. С другой стороны, влияние добавок различных изотопов ($S^{35}$ или $Ca^{45}$) в случае $Ca\overset{*}{S}O_4 \times \times 2H_2O$ оказывается весьма близким (сравните кривые *2* и *3*).

По мере увеличения удельной активности сульфатов бария, стронция и кальция наблюдается не только тенденция к плавному уменьшению размеров частиц осадка, но также изменение характера распределения кристаллов по размерам — образуются группы частиц очень малого размера. Последнее отражается, например, в появлении дополнительных максимумов на гистограммах, построенных по данным седиментометрического анализа, начиная с удельной активности 1 *мкюри/г* [53].

Как известно, любая дисперсная система может быть охарактеризована с помощью коэффициента неоднородности $u$ [54]:

$$u = \Delta a \left(\sum n_i / 2 \sum n_i \bar{v}^2\right)^{1/2}, \qquad \text{(IV.1)}$$

где $\Delta a$ — разность между двумя последовательными размерами частиц; $v$ — разность между средним размером и размером $i$-й частицы; $n_i$ — число частиц данного размера. Когда $u=0$, то система совершенно неоднородна, если $u$ приближается к бесконечности, система состоит из одинаковых частиц. Следовательно, уменьшение $u$ указывает на возрастание неоднородности частиц в системе (рис. IV.4). Как видно из рис. IV.4, значения $u$ для всех исследованных радиоактивных осадков понижаются по сравнению с нерадиоактивными препаратами. Это указывает на увеличение неоднородности радиоактивных кристаллических осадков.

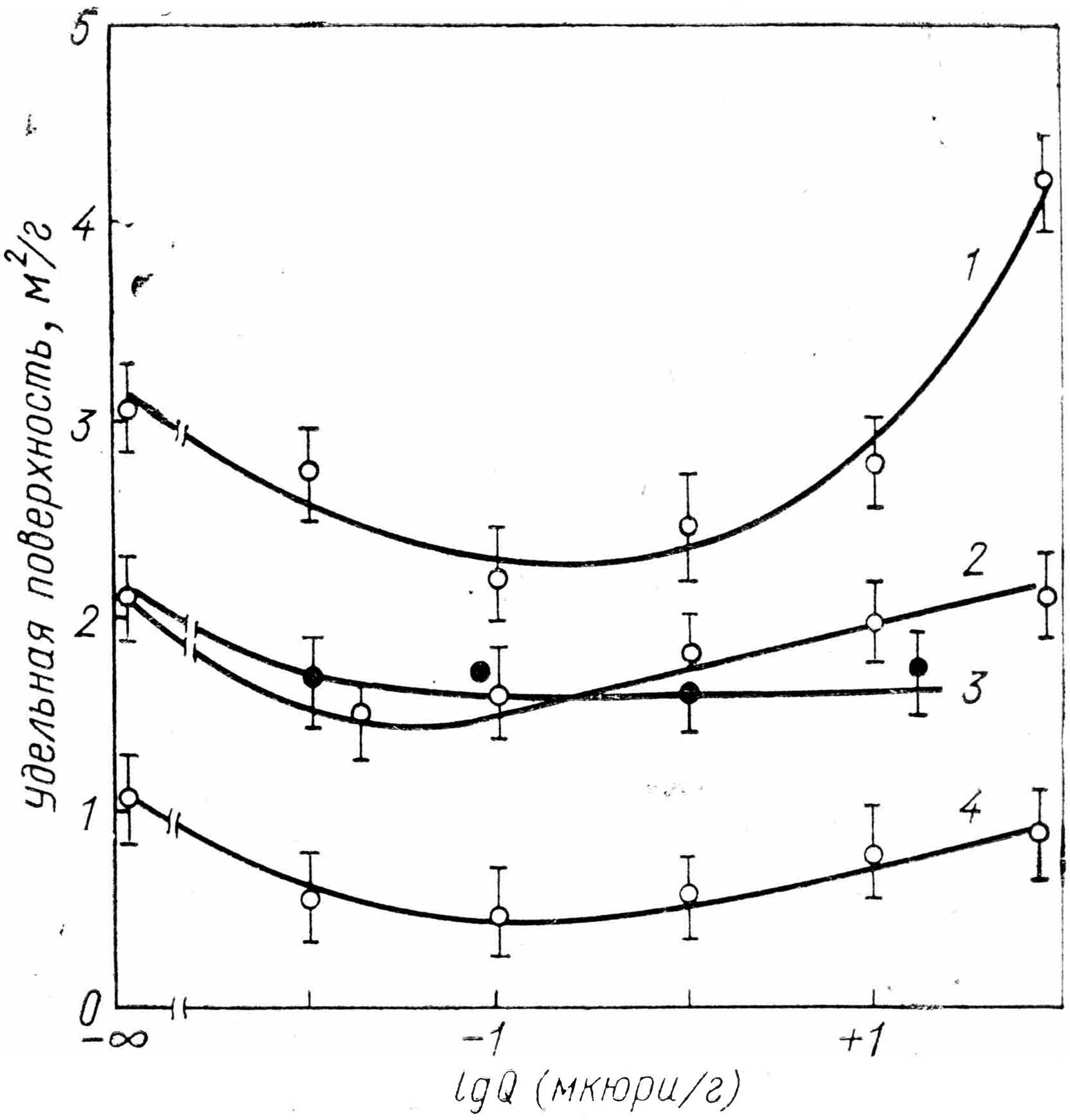



Рис. IV.3. Изменение величины удельной поверхности сульфатов бария, стронция и кальция в зависимости от их удельной активности $Q$:

*1* — $Ba^{*}SO_4$; *2* — $Ca^{*}SO_4 \cdot 2H_2O$; *3* — $^{*}CaSO_4 \cdot 2H_2O$; *4* — $Sr^{*}SO_4$ [53].

Описанные явления можно объяснить следующим образом. В процесе формирования радиоактивного осадка структура его поверхности и размер частиц определяются двумя основными факторами. Радиоактивное излучение вызывает образование повышенного числа

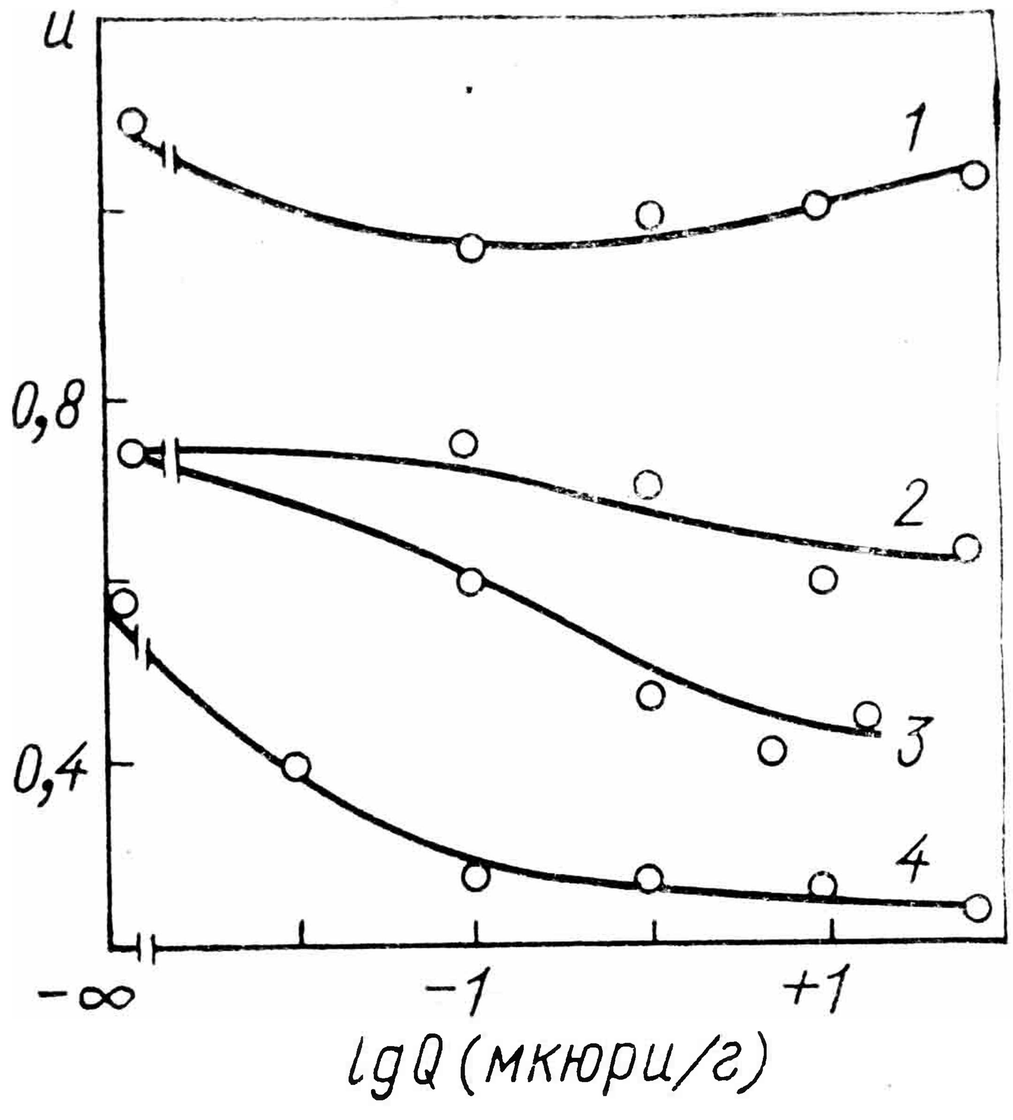



Рис. IV.4. Значение коэффициента неоднородности *u* для осадков сульфатов:

*1* — $Sr\overset{*}{S}O_4$; *2* — $Ca\overset{*}{S}O_4 \cdot 2H_2O$;
*3* — $\overset{*}{C}aSO_4 \cdot 2H_2O$; *4* — $Ba\overset{*}{S}O_4$.

центров кристаллизации в объеме раствора и, следовательно, приводит к получению более высокодисперсного осадка. Кроме того, радиоактивные кристаллы сульфатов в подобных условиях обладают еще и неоднородной структурой поверхности [35].

С другой стороны, радиоактивные осадки перекристаллизовываются с большей скоростью, чем нерадиоактивные [57]. По этой причине частицы, содержащие радиоактивный изотоп, в растворе укрупняются значительно быстрее, их удельная поверхность уменьшается. Указанные факторы, действуя одновременно, оказывают противоположное влияние на возникающую твердую фазу. Вследствие этого, очевидно, и наблюдается минимум величин удельной поверхности на кривых рис. IV.4 в зависимости от удельной активности осадков сульфатов.

По мере увеличения содержания изотопа в растворе, что эквивалентно возрастанию дозы излучения, процесс зародышеобразования начинает превалировать над перекристаллизацией, и поверхность осадков возрастает. Однако при большом содержании мелких кристаллов повышается вероятность их слипания. Это способно вызвать укрупнение частиц осадка, а на кривой поверхность — удельная активность может появиться

новый минимум. Такое волнообразное изменение в процессах агрегирования кристаллических зародышей и субмикронов характерно для пересыщенных растворов труднорастворимых солей [58].

В опытах с радиоактивными кристаллическими осадками сульфатов данный эффект не наблюдался, но исключать возможность периодического изменения дисперсности при более высоких дозах было бы неправильным.

Наличие на кривых удельная поверхность — удельная активность минимума отмечено также и в случае молибденового ангидрида, полученного кристаллизацией из газовой фазы [31]. Иногда наблюдалось монотонное возрастание удельной поверхности с увеличением количества введенного радиоактивного изотопа [29, 31, 32].

Большое значение имеют условия получения образцов. Например, для длительной перекристаллизации дисперсность радиоактивных и нерадиоактивных осадков оказалась практически одинаковой (табл. IV.2). Если же исследовать образцы, которые отстаивались с маточным раствором несколько часов без перемешивания, то неоднородность частиц изученных систем остается весьма значительной (см. табл. IV.2).

Таблица IV.2

**Влияние перекристализации на степень неоднородности кристаллических осадков**

| Время перемешивания, *ч* | Коэффициент неоднородности *и* | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $BaSO_4$ | $*BaSO_4$ (10 *мкюри/г*) | $SrSO_4$ | $*SrSO_4$ (1 *мкюри/г*) |
| 3 | 0,50 | 0,21 | 0,9 | 0,8 |
| 34 | 0,58 | 0,26 | 1,2 | 1,1 |
| 121 | 0,77 | 0,56 | 1,3 | 1,4 |
| 332 | 0,74 | 0,70 | 1,4 | 1,5 |

Из табл. IV.2 можно сделать вывод, что в ходе перекристаллизации осадки сульфатов бария и стронция независимо от их удельной активности становятся более однородными по размерам кристаллов. Одновременно удельная поверхность всех образцов значительно понижается, принимая почти одинаковые зна-

чения. Так, для $BaSO_4$ удельная поверхность снизилась с 3,2 до 2,6 *м²/г*, а для $BaSO_4^*$ (10 *мкюри/г*) — с 3,1 до 2,5 *м²/г*.

Изменение концентрации сливаемых растворов влияет на «чувствительность» кристаллообразования по отношению к излучению. Например, для 0,08—0,004 *М* $BaCl_2$, $SrCl_2$ и $Na_2SO_4$ поверхность и дисперсность образовавшихся кристаллических осадков практически были одинаковы как для радиоактивных, так и нерадиоактивных образцов. По-видимому, излучение наиболее эффективно действует на концентрированные растворы, где при больших пересыщениях ионизация жидкой фазы резко увеличивает вероятность образования кристаллических зародышей, которые практически все превращаются в кристаллы. Очевидно, именно этим объясняется тот факт, что первые наблюдения стимулирующего эффекта β- и α-частиц на кристаллизацию относятся к переохлажденным расплавам серы и пиперина [45—47].

Недавно в работах Стоянова и сотрудников сделана первая попытка дать теоретический анализ увеличению скорости зародышеобразования в твердых растворах, стимулируемому неравновесными электронами, которые генерирует излучение. Основная идея авторов сводится к тому, что в результате локализации электронов в кристаллизующемся твердом растворе затрудняются миграция и слипание зародышей. Следовательно, предотвращается гибель центров кристаллизации за счет их укрупнения [59, 60].

Если исходить из предложенного механизма образования высокоактивных осадков, то нерадиоактивные препараты, полученные при внешнем облучении (например, β-частицами) сливаемых растворов, должны обладать большей поверхностью, чем такие же препараты, полученные без облучения. Причем следует ожидать плавного увеличения дисперсности, если дозы β-излучения, поглощенного раствором, относительно невелики. Специально поставленные в этом направлении опыты подтвердили данное предположение.

Ускоренными электронами (~700 *кэв*) облучались в зоне смешивания сливаемые растворы сульфата натрия и соответствующей хлористой соли бария, стронция или кальция. Мощность поглощенной дозы изме-

нялась от $1{,}5 \cdot 10^{15}$ до $2 \cdot 10^{17}$ *эв/(мл · сек)*. Поглощенные дозы рассчитывались только на 1 *мл* облучаемого раствора, так как рост кристаллов в зоне смешивания за 1 *мин* (время пребывания сливаемых растворов под облучением) полностью не завершался и количество облучаемой твердой фазы непрерывно менялось. Сливаемые растворы облучались только при смешивании, т. е. в момент образования кристаллических зародышей, а рост кристаллов заканчивался уже без действия излучения.

В этих условиях минимумы, характерные для радиоактивных препаратов, не должны наблюдаться, так как скорость перекристаллизации осадков, окончательно сформировавшихся вне зоны облучения, очевидно, не меняется. Агрегирование субмикронов, особенно при низких дозах, также не имеет решающего значения (рис. IV.5). Как видно из рис. IV.5, удельная поверхность кристаллических осадков всех солей плавно увеличивается в зависимости от поглощенной дозы.

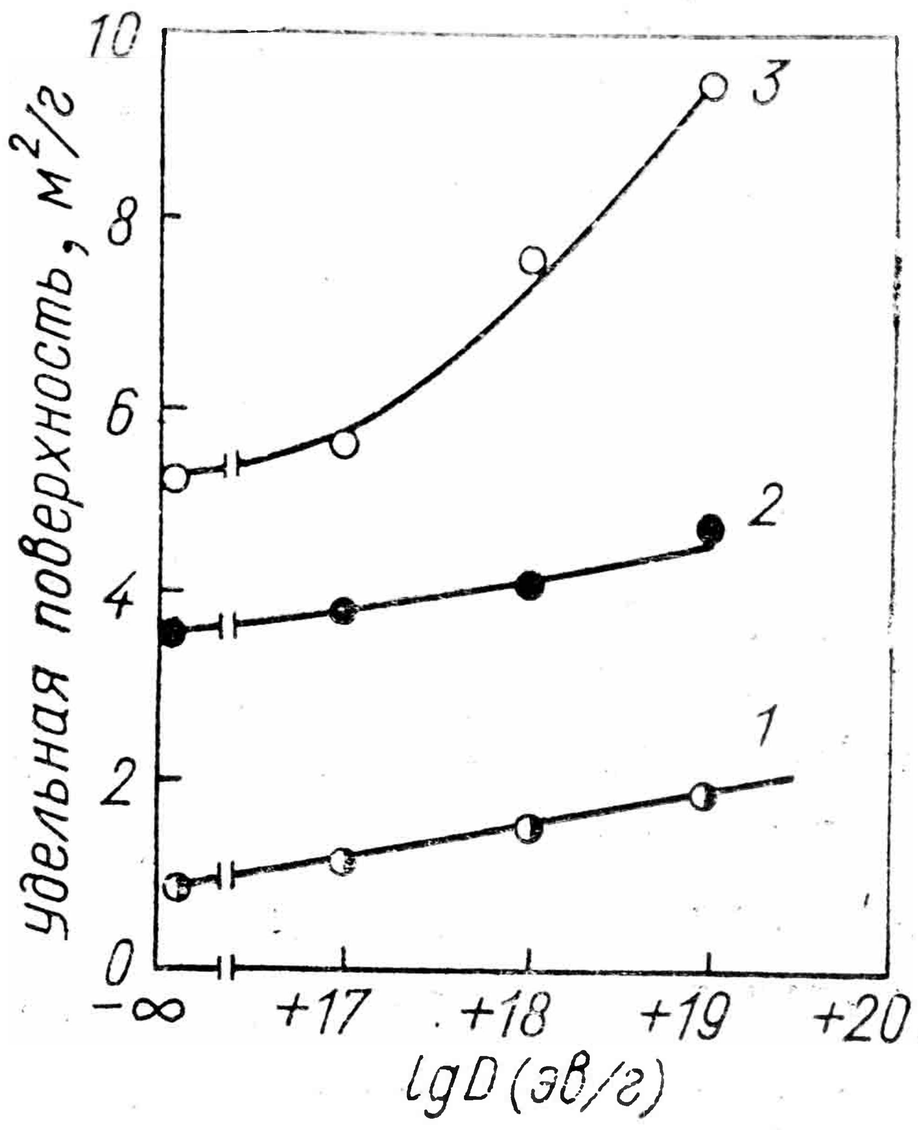



Рис. IV.5. Удельная поверхность кристаллических осадков, образовавшихся при облучении ускоренными электронами растворов, в которых формировались кристаллы:
*1* — $CaSO_4$; *2* — $SrSO_4$; *3* — $BaSO_4$.

Действие β-излучения на среду, в которой растут кристаллы, можно сравнить с резким увеличением пересыщения или с добавлением в раствор каких-либо активных примесей (например, тонкоизмельченного песка), что существенно повышает вероятность зародышеобразования. Это ведет к одновременной массовой кристаллизации с образованием мелкокристаллических осадков.

Эффект облучения заметнее сказывается в случае труднорастворимого сульфата бария, для которого возникновение дополнительных центров кристаллизации (по-видимому, ионов, радикалов H, OH или даже продуктов радиолиза) сильнее увеличивает «радиационное пересыщение» по сравнению, например, с хорошо растворимым сульфатом кальция.

Следует заметить, что добавление инертных примесей в сливаемые растворы, по-видимому, может до некоторой степени маскировать влияние облучения. Так, было отмечено, что с концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ *M* NaCl и KCl уже начинал проявляться солевой эффект: дисперсность кристаллических осадков сульфата бария даже несколько уменьшалась.

Возникновение центров кристаллизации под облучением может идти не только в растворе, но и на твердой поверхности. Так, в процессе формирования электролитических кристаллических осадков окиси церия с увеличением количества радиоактивного $Ce^{144}$ в жидкой фазе ($CeCl_3$) или по мере роста поглощенной нерадиоактивным раствором дозы электронного излучения выделяющийся на катоде осадок становился все более мелкокристаллическим. Когда облучался только раствор, а электроды не подвергались облучению, частицы осадка укрупнялись [61]. Это указывает на то, что кристаллы, растущие в зоне непрерывного облучения (радиоактивные соли), могут иметь микронаросты граней.

По-видимому, аналогичные закономерности присущи и другим соединениям, которые в момент формирования и роста кристаллов находятся в зоне ионизирующего излучения. Однако во всех случаях необходимо принимать во внимание специфические особенности отдельных соединений: их растворимость, способность давать пересыщенные растворы, химическую активность при хранении в атмосфере воздуха и др., что может заметно влиять на чувствительность изучаемых систем к действию излучения. Например, наибольших эффектов от ионизирующего излучения в процессах кристаллизации следует ожидать для соединений, образующих сильно пересыщенные растворы.

## IV.2. Адсорбция газов радиоактивными сорбентами

Радиохимическое активирование поверхности твердых тел вследствие непрерывной эмиссии α- или β-частиц, возникающих при распаде радиоактивных изотопов, приводит к образованию на поверхности образцов многочисленных радиационных дефектов, ионизованных и возбужденных атомов, играющих роль заряженных активных центров. В случае радиоактивных твердых тел возможно также появление стационарного электрического

заряда, величина которого определяется диэлектрическими свойствами всей облучаемой системы в целом. Кроме того, радиоактивный распад эффективно влияет на величину и топографию поверхности твердых тел. Вследствие этого естественно ожидать, что наиболее заметно самооблучение будет сказываться на таких свойствах, которые зависят главным образом от структуры поверхности. Прежде всего это относится к адсорбционным свойствам.

Так, по данным работы [62], сорбция паров метанола на поверхности $K_2\overset{*}{S}O_4$ оказалась на 20% выше, чем в случае нерадиоактивного препарата, и заметно увеличивалась по мере выдержки препарата в условиях радиоактивного распада. Наблюдаемые эффекты, вероятно, определялись как радиационным разрушением поверхности радиоактивного сульфата калия, так и возникновением статических зарядов на поверхности кристаллов.

Фалкерсон и сотрудники [63, 64] показали, что введение 2 *кюри* $S^{35}$ на 1 *г* сульфида кадмия заметно изменяет его электрофизические и адсорбционные свойства. Например, со временем увеличивается электропроводность (иногда в 100 раз), а хемосорбция ионизованного водорода понижается. Внешнее облучение электронами при сравнимых поглощенных дозах дает аналогичный, хотя и более слабый эффект. Авторы считают, что обнаруженные явления целиком определяются ионизационными процессами и накоплением химической примеси $Cl^{35}$ (донорная примесь), возникающего при распаде $S^{35}$, что вызывает повышение уровня Ферми. Отжиг снимал воздействие самооблучения.

Введение $S^{35}$ в сульфаты бария [65, 66] и магния [67] приводит к увеличению адсорбции метанола, гексана и бензола. Исследованные образцы сульфата бария имели к моменту опытов удельную активность от 21 до 101 *мкюри/г*. Изотермы адсорбции паров гексана, бензола и метанола были получены методом вакуумной микробюретки [68] с помощью комбинированной установки [69], адсорбция паров гексана измерялась при 20° С, а более сильно поглощающиеся бензол и метанол — при 50° С. Удельная поверхность образцов определялась в той же установке по адсорбции азота (в некоторых случаях по адсорбции аргона) методом БЭТ при значениях площадей, занятых молекулами этих

веществ в плотном монослое $N_2$ — 16,2 Å [70], $Ar_2$ — 16,6 Å [71]. Предварительно все образцы подвергались термообработке при 200° С в вакууме $\sim 10^{-6}$ *мм рт. ст.* (табл. IV.3). Из таблицы видно, что исследованные образцы сульфата бария имеют различную удельную поверхность. Таким образом, в опытах можно было сравнивать кристаллические осадки с близкой исходной активностью и различной удельной поверхностью (образцы $BaSO_4$-1 и $BaSO_4$-2). Все образцы различаются, кроме того, временем выдержки до измерения изотерм адсорбции.

Таблица IV.3

**Характеристика образцов сульфата бария ($BaSO_4$ предварительно откачивался при 200° С)**

| Образец | Удельная активность, *мкюри/г* | | Удельная поверхность, *м²/г* | |
|---|---|---|---|---|
| | исходная | перед измерением адсорбции | по адсорбции азота | по скорости протекания воздуха [55] |
| $BaSO_4$ | 0 | 0 | 4,3 | 4,2 |
| $BaSO_4$-1 | 96 | 21 | 4,6 | 5,0 |
| $BaSO_4$-2 | 101 | 72 | 8,0 | 7,9 |
| $BaSO_4$-3 | 85 | 80 | 7,3 | 7,2 |

Опыты показали, что для всех газов и паров в мономолекулярной области заполнения поверхности, особенно при малых заполнениях, адсорбция на радиоактивных образцах больше, чем на нерадиоактивных. Так, для слабо адсорбирующегося гексана при относительном давлении $p/p_s = 0{,}005$ абсолютная величина адсорбции на образце $BaSO_4$-1 приблизительно в два раза выше, чем у образца сульфата бария, не содержащего радиоактивного изотопа, а для сильно поглощающегося бензола такое увеличение наблюдается при $p/p_s = 0{,}0005$. Соответствующий эффект для еще более сильно адсорбирующегося метанола имеет место при очень малых значениях $p/p_s$.

Радиоактивный образец $BaSO_4$-1 перед опытами выдерживался в течение $\sim 200$ суток, при этом его

удельная активность упала примерно в 5 раз по сравнению с исходной. Препарат $Ba\overset{*}{S}O_4$-2 предварительно выдерживался около 50 суток, и его активность снизилась за это время почти вдвое. Наконец, $Ba\overset{*}{S}O_4$-3 использовали практически сразу же после его приготовления. Таким образом, исследованные образцы сульфата бария имели близкую исходную удельную активность, но весьма различную активность в момент опытов. Оказалось, что абсолютные изотермы адсорбции гексана на $Ba\overset{*}{S}O_4$-1 и $Ba\overset{*}{S}O_4$-2 с разными удельными активностями перед измерениями (21 и 72 *мкюри/г* соответственно) приблизительно совпадают, в то время как абсолютные изотермы адсорбции гексана на образцах $Ba\overset{*}{S}O_4$-2 и $Ba\overset{*}{S}O_4$-3 с близкими удельными активностями (72 и 80 *мкюри/г*) сильно различаются [65, 66]. Это показывает, что активность исследованных препаратов $Ba\overset{*}{S}O_4$ к моменту измерений практически не влияла на их адсорбционные свойства.

Данный вывод был подтвержден специальными опытами по исследованию влияния времени выдержки радиоактивных кристаллов на их адсорбционную способность. Было установлено, что дополнительная выдержка радиоактивных образцов $Ba\overset{*}{S}O_4$-1 (активность за два месяца снижалась в $\sim 1{,}6$ раза), а также свежеприготовленных кристаллов $Ba\overset{*}{S}O_4$-3 не привела к изменению их адсорбционных свойств.

Однако в области малых заполнений адсорбция паров азота, гексана и бензола, отнесенная к единице поверхности, определенно увеличивалась с повышением исходной активности образцов. Следует также отметить, что адсорбция таких различных веществ, как аргон, азот, гексан, бензол и метанол, приблизительно одинаковым образом зависит от введения радиоактивного изотопа $S^{35}$ в сульфат бария. Так, при давлении пара, соответствующем заполнению поверхности нерадиоактивного образца $\theta = 0{,}25$, адсорбция паров единицей поверхности радиоактивного образца $Ba\overset{*}{S}O_4$-1 (200° С) больше, чем нерадиоактивного $BaSO_4$ (200° С), в $\sim 1{,}4$ раза для аргона и азота, в $\sim 1{,}6$ раза для бензола и гексана, в $\sim 1{,}4$ раза для метанола. Это (как и опыты с выдерж-

кой образцов $Ba^{*}SO_4$) также указывает на то, что изменение состояния поверхности $Ba^{*}SO_4$ происходит в момент его образования, а продолжающийся распад $S^{35}$ при исследованных активностях практически не вызывает дальнейших нарушений структуры поверхности.

Как показали электронномикроскопические снимки, поверхность радиоактивных образцов $Ba^{*}SO_4$ крайне неоднородна [35, 36]. Такая геометрическая неоднородность рельефа поверхности, очевидно, связана и с энергетической неоднородностью, что следует из сравнения адсорбционных свойств образцов $Ba^{*}SO_4$ и $Ba^{*}SO_4$-1, имеющих почти одинаковую удельную поверхность, но заметно различающиеся сорбционные свойства. Именно особенности энергетического состояния поверхности сорбентов определяют и то, что в области больших заполнений изотермы сорбции радиоактивных и нерадиоактивных образцов одинаковы, а при малых заполнениях поверхности наблюдается заметная разница [65, 66].

Можно было ожидать, что если повышенная адсорбционная способность зависит от неоднородностей поверхности радиоактивного сульфата бария, то при устранении указанных нарушений величина адсорбции должна понизиться, причем относительно больше у радиоактивных препаратов, чем у нерадиоактивных. Для проверки этого предположения образцы, откачанные при 200° С, после выполнения опытов дополнительно откачивались с нагревом до 400° С в течение 30 *ч* (табл. IV.4). Из табл. IV.4 прежде всего видно, что удельная поверхность сульфата бария уменьшается в ходе прокаливания

**Таблица** IV.4

**Характеристика сульфата бария после откачки при 400 °С**

| Образец | Удельная поверхность, $м^2/г$ (по адсорбции азота) | Отношение поверхностей после прокаливания 400°/200°С | Исходная удельная активность, *мкюри/г* |
|---|---|---|---|
| $BaSO_4$ | 3,3 | 0,77 | 0 |
| $Ba^{*}SO_4$-1 | 3,9 | 0,85 | 96 |
| $Ba^{*}SO_4$-2 | 4,4 | 0,55 | 101 |
| $Ba^{*}SO_4$-3 | 5,0 | 0,68 | 85 |

в вакууме и, как ожидалось, более сильно для высокодисперсных радиоактивных кристаллических осадков.

На рис. IV.6 приведены результаты опытов по адсорбции бензола на прокаленных образцах сульфата

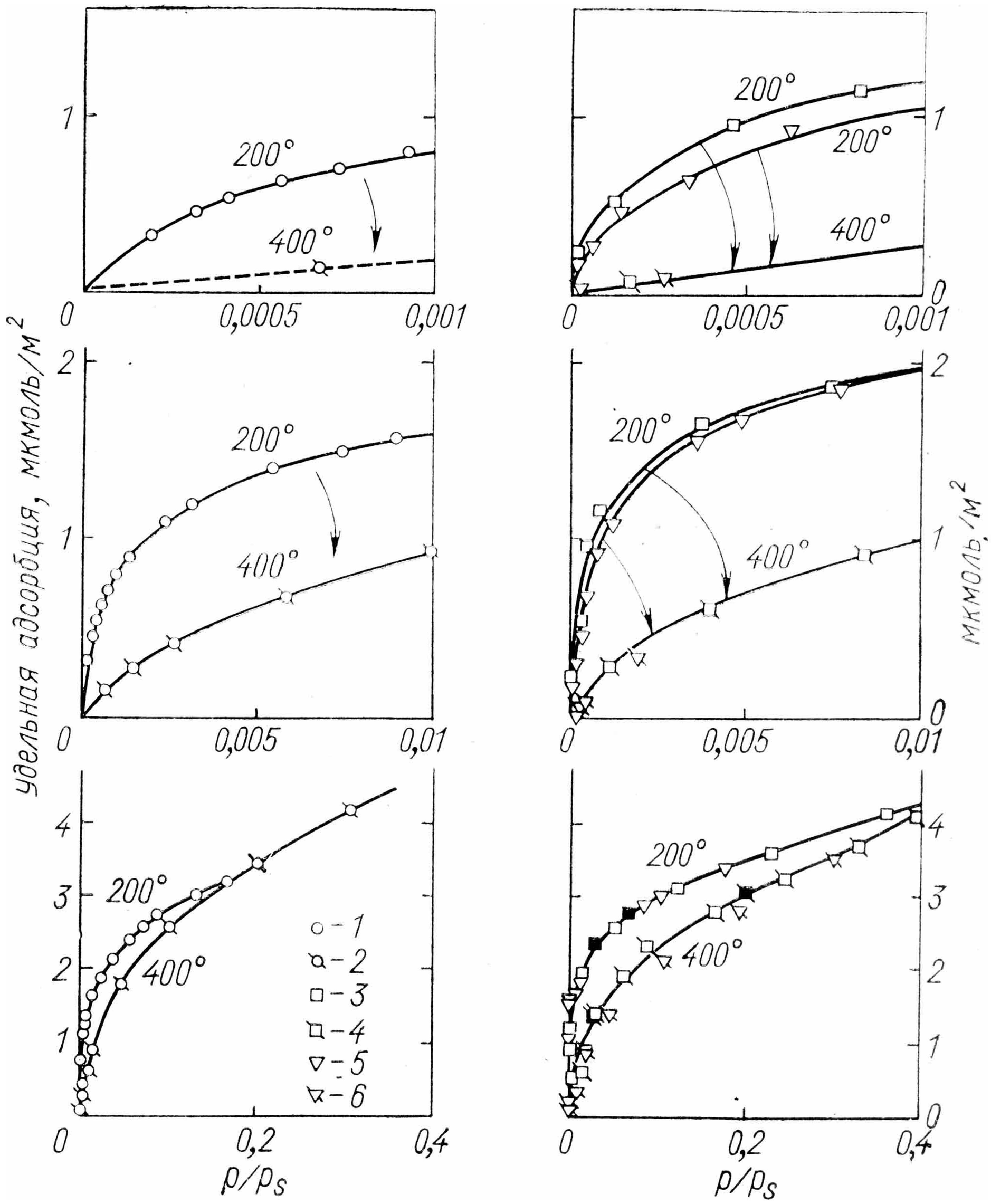



Рис. IV.6. Изотермы абсолютных величин адсорбции паров бензола при 50° С на образцах сульфата бария, откачанных при 200° С (кривые с точками *1*, *3*, *5*) и 400° С (кривые с точками *2*, *4*, *6*):

*1* и *2* — нерадиоактивный $BaSO_4$; *3*, *4* — радиоактивный образец $Ba^{*}SO_4$-2; *5*, *6* — радиоактивный образец $Ba^{*}SO_4$-3. Характеристика образцов приведена в табл. IV.3 [65, 66].

бария. Из рис. IV.6 можно заключить, что термическая обработка сульфата бария при 400° С в вакууме резко снижает адсорбционные свойства всех образцов по отношению к бензолу (и другим парам также). Причем

величина адсорбции единицы поверхности падает в большей степени для радиоактивных препаратов, чем для нерадиоактивных. Так, адсорбция паров гексана при относительном давлении $p/p_s = 0{,}005$ и повышении температуры прокаливания от 200 до 400° С для $BaSO_4$ падает приблизительно в 3 раза, а для образца $BaSO_4$-2 — почти в 7 раз; соответствующее уменьшение адсорбции паров бензола на этих же образцах при $p/p_s = 0{,}0005$ составляет ~5 раз ($BaSO_4$) и 8 раз ($BaSO_4$-2).

При повышении температуры прокаливания резко меняются не только величины адсорбции, но и характер изотерм: в случае адсорбции углеводородов в области малых $p/p_s$ они из выпуклых становятся практически линейными. Это также указывает на то, что поверхность образцов, откачанных при 200° С, крайне неоднородна, причем у радиоактивных в гораздо большей степени, чем у нерадиоактивных. Аналогичные выводы следуют также из электронномикроскопических снимков прокаленных радиоактивных кристаллов сульфатов [36]. Кроме того, нужно заметить, что адсорбционные свойства единицы поверхности образцов сульфата бария, подвергнутых термической обработке при высоких температурах, близки, независимо от того, радиоактивны они или нет.

Подобные результаты были получены в работе [67] при исследовании адсорбционных свойств радиоактивных кристаллов сульфата магния по отношению к парам нормальных алканов и некоторых ароматических углеводородов. Отмеченное авторами увеличение адсорбции изученных соединений объясняется как структурными нарушениями топографии поверхности, так и образованием радиационных дефектов по всему объему кристаллической решетки. Данное предположение подкрепляется результатами опытов по влиянию термической обработки $MgSO_4$ на адсорбцию, когда после прокаливания в течение 20 *ч* при 500° С все радиационные нарушения отжигались, а свойства радиоактивных и нерадиоактивных образцов сближались.

Во всех упомянутых работах не было обнаружено заметное влияние радиационного заряжения радиоактивных кристаллов на сорбцию паров органических соединений. По-видимому, данный эффект маскируется струк-

турно-топографическими свойствами поверхности радиоактивных образцов и сильными локальными электрическими полями, создаваемыми ионами кристаллической решетки изученных веществ [72, 73]. Очевидно, изменение адсорбции газов и паров в результате радиационного заряжения следует ожидать в области низких давлений на образцах с одинаковой топографией поверхности. Например, Л. И. Иванков и сотрудники обнаружили снижение поглощения двуокиси углерода пленками теллура, когда на пленки подавался положительный заряд, создающий электрическое поле с напряженностью $\sim 10^5$ *в/см*. Работа проводилась при давлении $10^{-7}$ *мм рт. ст.* [74].

Довольно много исследований посвящено радиационному стимулированию адсорбции нерадиоактивными образцами. В большинстве случаев наблюдаемые эффекты авторы связывают с возникновением под облучением активных центров, которыми могут быть как атомные, так и электронные дефекты. При этом нужно отметить, что подавляющее число работ относится к исследованию адсорбции газов или сложных органических молекул на различных окислах. Ссылки на соответствующие публикации можно найти в обзорах [75—77], где проанализированы и ранние исследования в этой области. Наиболее хорошо изучены такие сорбенты, как ZnO, $SiO_2$ и $Al_2O_3$. Опыты с чисто ионными соединениями почти отсутствуют.

В работах С. В. Стародубцева исследованы силикагель, цеолиты, кварц [78—82]. Например, показано, что равновесная сорбция водорода, азота, этана, моно- и двуокиси углерода при комнатной температуре заметно увеличивается при действии γ-излучения ($Co^{60}$) на сорбент или всю систему в целом. Это объясняется радиационной дегидратацией поглотителя и возникновением на поверхности свободных радикалов. Отжиг при 100° С почти полностью восстанавливал адсорбционные свойства силикагеля.

Рентгеновское облучение синтетических цеолитов [мощность дозы $(150 \div 350) \cdot 10^3$ *р/ч*] в несколько раз повышает сорбцию воздуха. Наблюдается эффект насыщения при дозе $4 \cdot 10^3$ *р*. Повышение температуры в опытах от комнатной до 400° С ведет к отжигу радиационных дефектов, и адсорбционные свойства цеолитов восстанавливаются [81]. Аналогичные изменения были

отмечены в результате действия γ-излучения ($Co^{60}$) на кварц (сорбция азота и водорода) [82].

Адсорбционная способность различных модификаций $SiO_2$ (аэросил, высокодисперсный кварц) по отношению к парам воды ухудшается в результате γ-облучения ($Co^{60}$). Интегральная доза составляла $1{,}2 \cdot 10^7$ *р*, опыты проводили при комнатной температуре в течение 24 *ч* [83]. Отмечено также значительное увеличение (более чем на два порядка) количества адсорбированного кислорода в результате γ-облучения по сравнению с УФ-облучением. Авторы этих работ связывают наблюдаемые эффекты с разрывом связей в адсорбированных молекулах воды и силанольных группах. Существует и другая точка зрения на механизм этих процессов. Так, для объяснения поглощения водорода и некоторых других газов, индуцированного γ-излучением, предполагается, что образующиеся в силикагеле электроны и дырки, захваченные вблизи примесных атомов, определяют адсорбционные свойства облученных образцов. Эти же дефекты ответственны за окраску и сигналы ЭПР силикагеля [84—87].

В работе [88] сообщается о возрастании хемосорбции кислорода в результате γ-облучения ($Co^{60}$) окиси цинка, предварительно прокаленной в атмосфере кислорода. На непрокаленных образцах поглощение кислорода уменьшалось. Кроме того, влияние излучения сказывалось сильнее при более низкой температуре.

Отрицательное действие ионизирующего излучения на сорбцию водорода двуокисью марганца наблюдали Титани и Киёка [84]. Необлученные образцы в несколько раз быстрее поглощали кислород, чем $MnO_2$, после бомбардировки нейтронами или γ-квантами ($1{,}5 \cdot 10^7$ *р*, источник $Co^{60}$).

Механизм радиационной хемосорбции водорода и кислорода на $\gamma\text{-}Al_2O_3$ в интервале температур 77—610° К исследован в работах Ю. А. Колбановского [89—91, 93]. Установлено, что γ-адсорбционный эффект определяется радиационными нарушениями на поверхности окиси алюминия. В опытах наблюдалась корреляция между адсорбционной способностью и количеством парамагнитных центров, определяемых методом ЭПР [92]. Показано, что кинетика процесса хемосорбции кислорода и водорода обусловлена конкуренцией процессов — генерацией и термическим отжигом радиационных дефектов

в $\gamma$-$Al_2O_3$. На окислах магния и кальция, облученных нейтронами и $\gamma$-квантами, также была обнаружена корреляция между адсорбцией кислорода при 20° С и дефектами, возникающими на поверхности сорбента. Предполагается, что радиационными дефектами, ответственными за сорбцию кислорода, являются электроны, захваченные анионными вакансиями [94].

Изложенный материал свидетельствует об увлечении исследователей объяснять все особенности радиационной адсорбции только радиационными дефектами. Такой подход нельзя считать абсолютно верным, так как практически совершенно упускаются из вида такие факторы, как изменение топографии поверхности и заряжение кристаллов в результате действия ионизирующего излучения. Только с учетом всех этих факторов можно дать достоверную интерпретацию многообразных явлений, наблюдаемых при действии ионизирующего излучения на такой сложный гетерогенный процесс, как адсорбция.

## IV.3. Поглощение некоторых веществ из растворов

Радиационные нарушения поверхности не только влияют на сорбцию газов радиоактивными или облученными кристаллическими препаратами, но также меняют поглотительные свойства твердых тел в растворах [95—99].

При исследовании сорбции органических красителей (метиленовый голубой, кислотный оранжевый, бриллиантовый зеленый) радиоактивными осадками сульфата бария из водных растворов была обнаружена зависимость сорбции от знака заряда поверхности и заряда поглощаемого иона красителя [95—98]. Окрашенные катионы метиленового голубого хуже адсорбируются $Ba\overset{*}{S}O_4$, заряженным положительно, за счет непрерывного излучения $\beta$-частиц $S^{35}$, чем на поверхности нерадиоактивных кристаллов $BaSO_4$. Следует заметить, что на высокоактивных препаратах (до 100 *мкюри/г*), хранившихся длительное время (до 200 суток) с момента приготовления, сорбция красителей, независимо от их природы, заметно уменьшается [96]. Это указывает на существенную роль нарушений структуры поверхности и радиационных дефектов, природа и концентрация которых могут определять сорбционные свойства радиоак-

тивных образцов. Особенно эффективно действует в данных условиях внешнее облучение [97, 98, 100].

На рис. IV.7 приведены результаты по изучению сорбции красителей нерадиоактивными облученными кристаллическими осадками сульфата бария. Как следует из рис. IV.7, с увеличением поглощенной дозы электронного излучения (энергия 800 *кэв*) сорбционная способность $BaSO_4$ понижается независимо от природы поглощаемого красителя [98]. Аналогичные результаты были получены при захвате ионов $HPO_4^{2-}$ радиоактивными кристаллическими осадками сульфата бария [99]. Предполагается, что такие результаты могут быть вызваны «радиационной полировкой» поверхности в ходе облучения, когда отдельные микронарушения сливаются, давая более однородную поверхность. Кроме того, излучение способно не только создавать, но и уничтожать активные участки на поверхности, ответственные за сорбцию.

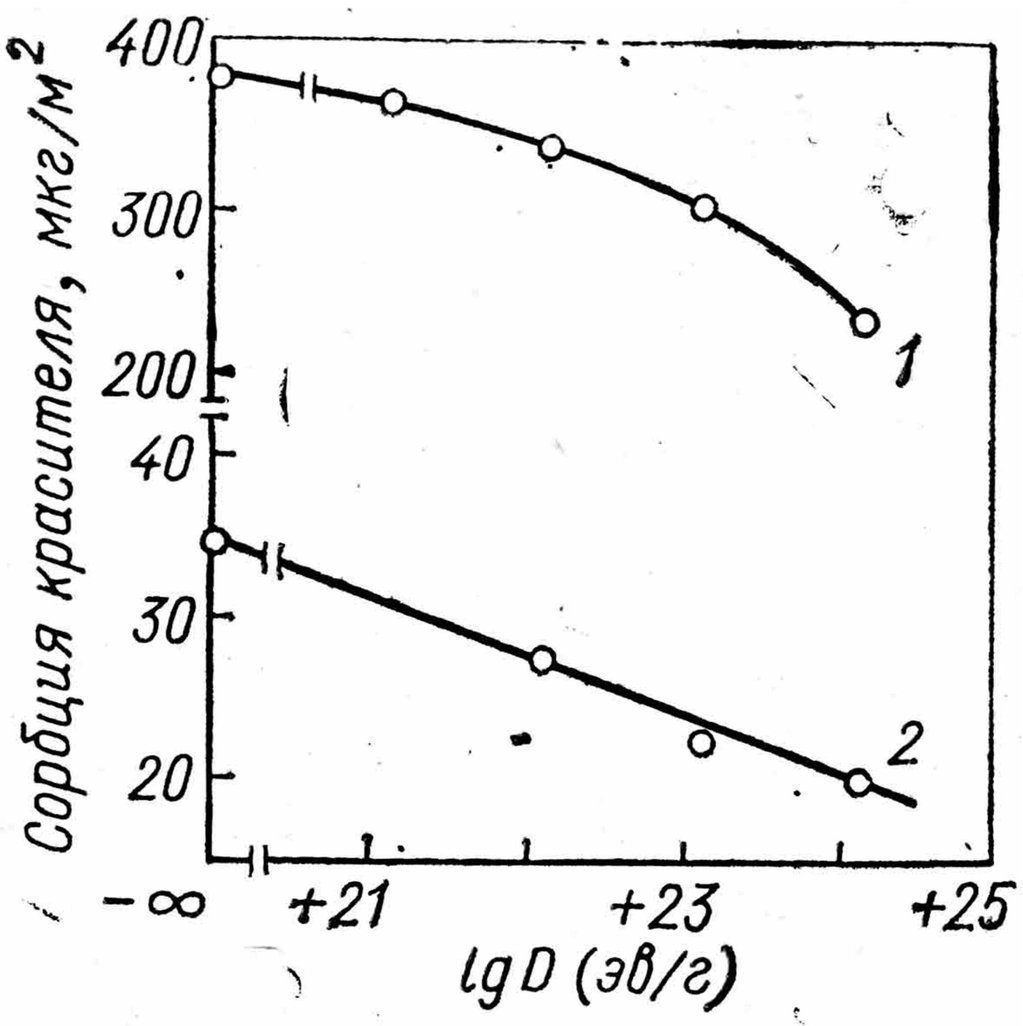



Рис. IV.7. Сорбция красителей осадком сульфата бария в зависимости от поглощенной дозы внешнего электронного излучения при комнатной температуре:

*1* — кислотный оранжевый; *2* — метиленовый голубой [98].

Облучение тяжелыми частицами (нейтроны, протоны) более эффективно влияет на поверхностные свойства твердых тел [97, 98, 100]. Например, в растворах электролитов поглотительная способность предварительно γ-облученного сухого силикагеля практически не меняется [79, 80]. Однако если силикагель подвергается облучению в реакторе, то заметно снижается поглощение органических ионов из растворов. Данный эффект, по-видимому, вызван необратимым отрывом способных к обмену ОН-групп на поверхности силикагеля при облучении нейтронами [101].

Вероятно, при определенных условиях (температура, характер окружающей среды, интенсивность бомбардирующих частиц, доза и др.) интенсивное внешнее облу-

чение, не изменяя величины поверхности (геометрический размер кристаллов остается постоянным), сглаживает ее микронеоднородности, что эквивалентно уменьшению активных центров или энергетической «полировке» кристаллов, в результате понижается сорбционная способность облученных препаратов. Нужно заметить, что при низких поглощенных дозах, когда возникающие микродефекты не сливаются, эффект облучения может быть противоположным.

Влияние жесткого электромагнитного излучения на адсорбцию различных радиоактивных ионов из растворов поверхностью платиновых, стальных (нержав.), золотых и полихлорвиниловых пластин исследовали Гайсинский и Сейка [102, 103]. Измерения показали, что адсорбция катионов ($Ce^{3+}$, $Cs^{+}$) носит главным образом электростатический характер, тогда как для аниона ($I^{-}$) свойственна хемосорбция. В случае катионов предварительное $\gamma$-облучение ($Co^{60}$) увеличивало равновесную адсорбцию и резко изменяло кинетику процесса (рис. IV.8). Как видно из рисунка, с повышением температуры влияние облучения на поглощение радиоактивного церия заметно уменьшается. В тех же условиях адсорбция анионов $I^{-}$ на платине понижается. Авторы делают попытку объяснить полученные результаты на основе электронной теории хемосорбции и электрического двойного слоя на границе металл — раствор. Кроме того, большая роль в этих опытах отводится процессу образования и разрушения окисных пленок на поверхности металлов под облучением.

В гетерогенных системах с развитыми границами раздела сред радиационное изменение физико-химических свойств не всегда удается объяснить дефектообразованием. Показательными в этом отношении являются исследования изменения флотируемости руд под действием $\gamma$-облучения (низкие дозы $10^3$—$10^4$ *рад*) [104]. В отдельных случаях флотируемость менялась в несколько раз. Однако закономерности в воспроизводимости результатов не было. Сомнительно, чтобы столь низкие дозы могли давать устойчивые изменения физико-химических свойств веществ. Единственно возможным эффектом в данных системах, по-видимому, является радиационная электризация частичек руды, которая может сохраняться длительное время и после прекращения облучения, влияя на процесс флотации.

Самозаряжением кристаллических осадков $Ba\overset{*}{S}O_4$ в растворах объясняется в работе [105] увеличение адсорбции ионов $OH^-$ положительно заряженной поверхностью сульфата бария. Вследствие этого значение pH раствора постепенно снижалось.

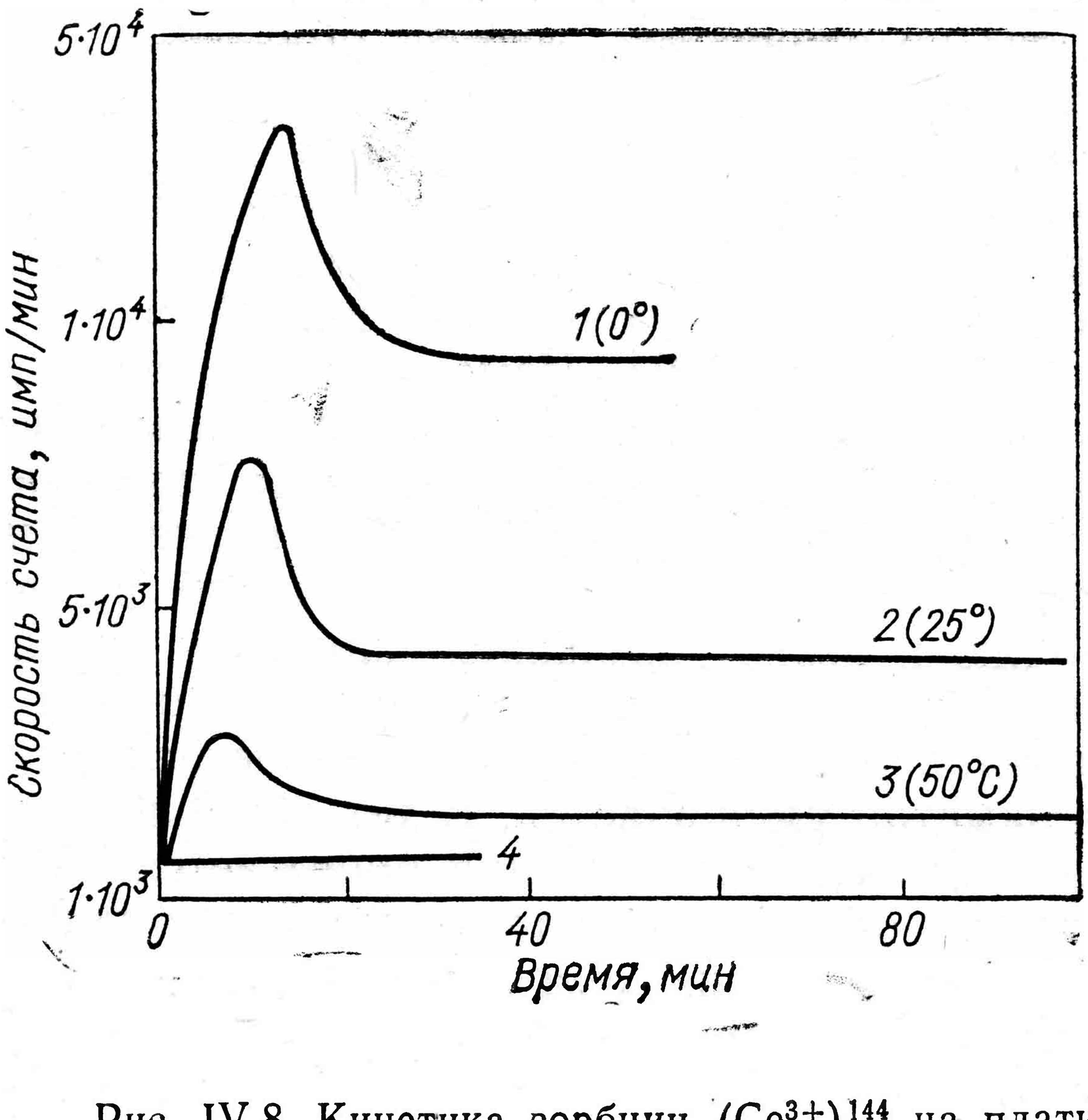



Рис. IV.8. Кинетика сорбции $(Ce^{3+})^{144}$ на платине при различной температуре. Поглощенная доза $1{,}5 \cdot 10^{19}$ *эв/г* [102]:

*1, 2, 3* — облученный сорбент; *4* — необлученный.

В некоторых исследованиях показано, что изменение флотационных свойств минералов в первую очередь определяется влиянием ионизирующего излучения на сорбционную способность исследуемых образцов [106—111]. Например, γ-облучение на воздухе таких минералов, как гематит, пиролюзит, шеелит, малахит и др. (всего 40 образцов), ухудшает их смачиваемость по отношению к глицерину уже при дозе 1000 *р* [106].

Гётте установил, что радиационно наведенная электропроводность полупроводниковых минералов со структурой пирита и маркизита после облучения в реакторе влияет на их флотируемость, что в первую очередь зависит от изменения сорбционных характеристик [107].

Так, повышению электропроводности $p$-полупроводниковых образцов сопутствует улучшение сорбционных параметров минералов. Аналогичные выводы получены еще в ряде работ [108—110]. Оказалось, что повышение концентрации дырок в зоне проводимости улучшает адсорбционную связь анионного реагента с поверхностью минералов (типа сульфидов). Если же в поверхностном слое имеется повышенная концентрация электронов, то менее выгоден адсорбционный процесс с передачей электрона внутрь кристалла. По-видимому, изменением электрофизических свойств флюорита, кальцита, пирохлора и других минералов в результате $\gamma$-облучения ($Co^{60}$, доза $10^3$—$10^4$ $p$) можно объяснить повышение емкости анионных коллекторов при флотации. Следует также указать на отмеченную авторами возможность диспергирования коллекторов (олеат натрия, бутилксантат калия) при облучении [111].

Рассмотренный материал показывает, что радиационное изменение адсорбционных свойств радиоактивных или облученных кристаллических твердых тел, как правило, определяется тремя факторами, роль которых в различных конкретных условиях может быть различной: 1) изменением топографии поверхности в результате облучения; 2) образованием устойчивых атомных и электронных дефектов; 3) радиационным заряжением образцов. Последнее, естественно, следует принимать во внимание только для твердых тел с высоким удельным сопротивлением. Немаловажное значение могут иметь также процессы взаимодействия ионизированных и возбужденных состояний сорбирующегося вещества с облучаемой (самооблучаемой) поверхностью. К сожалению, данный аспект радиационной адсорбции исследован пока еще недостаточно.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Конобеевский С. Т.** Действие облучения на материалы. М., Атомиздат, 1967.
2. **Шалаев А. М.** Действие ионизирующих излучений на металлы и сплавы. М., Атомиздат, 1967.
3. **Шварц К. К. и др.** В сб.: Радиационная физика. Ионные кристаллы. Т. 3. Рига, «Зинатне», 1965, с. 3.
4. **Шварц К. К., Экманис Ю. А.** В сб.: Радиационная физика. Ионные кристаллы. Т. 4. Рига, «Зинатне», 1966, с. 111; Т. 5. 1967, с. 259.
5. **Шварц К. К., Экманис Ю. А.** В сб.: Радиационная физика неме-

таллических кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1967, с. 348.
6. **Riche N., Marth W.** In: Reactivity of Solids. Ed. De Boer J. Amsterdam, Ebsv. publ., 1961, p. 446.
7. **Luthra J. M., Podmanobhan V. M.** J. Scient. and Industr. Res., 1960, **BC19**, No. 10, p. 406.
8. **Колонцова Е. В., Кулявик А.** «Кристаллография», 1962, **7**, с. 353.
9. **Колонцова Е. В., Кулявик А.** «Кристаллография», 1960, **5**, с. 56.
10. **Лукьянович В. М., Радушкевич Л. В.** В сб.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 39.
11. **Hibi T. e. a.** J. Phys. Soc. Japan, 1958, **13**, p. 709.
12. **Tomiki T.** J. Phys. Soc. Japan, 1959, **14**, p. 230, 304.
13. **Hibi T., Jada K.** J. Phys. Soc. Japan, 1959, **14**, p. 455.
14. **Hibi T. e. a.** J. Phys. Soc. Japan, 1963, **18**, Suppl. 3, p. 345.
15. **Barber D.** J. Phys. Status Solidi, 1966, **16**, p. 531.
16. **Loebsti J. A.** Electron Microscopy. V. 1. N. Y., Acad. Press, 1962. p. 62.
17. **Kubo K.** J. Phys. Soc. Japan, 1961, **16**, p. 2294.
18. **Nadey S., Johnston W. G.** J. Appl. Phys., 1961, **32**, p. 2563.
19. **Kumar D. N.** Naturwissenschaften, 1964, **51**, S. 286.
20. **Tomiki T., Yeta M.** J. Phys. Soc. Japan, 1959, **14**, p. 602.
21. **Андроникашвили Э. Л. и др.** В сб.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1967, с. 345.
22. **Наувлишвили Г. И. и др.** В сб.: Электронные и ионные процессы в твердых телах. Т. 2. Тбилиси, «Мецниереба», 1965, с. 46.
23. **Ленченко В. М.** «Атомная энергия», 1970, **29**, с. 53.
24. **Воробьев А. А.** Ионные и электронные свойства щелочногалоидных кристаллов. Томск, Изд. ТГУ, 1968.
25. **Aerts E. e. a.** Acta metallurgica, 1959, 7, p. 29.
26. **Bhdttacharya T. K. e. a.** J. Appl. Phys., 1964, **35**, p. 1352.
27. **Спицын В. И., Михайленко И. Е.** В кн.: Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд. АН СССР, 1962, с. 642.
28. **Михайленко И. Е.** В межвузовском сборнике «Действие излучений на материалы». Вып. 2. Новосибирск, Изд. ТГУ, 1963, с. 147.
29. **Зимаков И. Е. и др.** «Докл. АН СССР», 1963, **148**, с. 884.
30. **Землянова Л. И. и др.** «Радиохимия», 1963, **5**, с. 392.
31. **Спицын В. И. и др.** «Радиохимия», 1964, **6**, с. 130.
32. **Спицын В. И. и др.** В сб.: Рост кристаллов. Т. 5. М., «Наука», 1965, с. 212.
33. **Спицын В. И. и др.** «Кристаллография», 1966, **11**, с. 316.
34. **Bovington C. H.** J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, **27**, 1975.
35. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1961, **139**, с. 1163.
36. **Громов В. В., Спицын В. И.** «Радиохимия», 1968, **11**, с. 89.
37. **Громов В. В.** «Ж. физ. химии», 1969, **43**, с. 1865.
38. **Спивак Г. В. и др.** «Докл. АН СССР», 1957, **114**, с. 1101.
39. **Fischer R. B.** Analyt. chim. acta, 1960, **22**, p. 508.
40. **Kolthoff J. M., McNevin W. M.** J. Phys. Chem., 1960, **44**, 921, p. 1940.
41. **Баскин М. Л., Семерчан А. А.** «Вестн. АН СССР», 1958, № 1. с. 69.
42. **Wallman J. C.** J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, **26**, 12, p. 2053.
43. **Hang H. O.** J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, **29**, p. 11, 2753.
44. **Капшуков И. И. и др.** «Радиохимия», 1969, **11**, с. 465.
45. **Frischauer L.** Compt. rend., 1909, **148**, p. 1251.

46. **Большанина М. А., Кузнецов В. Д.** «Ж. Русского физ.-хим. об-ва», 1925, **57**, часть физич., с. 15.
47. **Кондогури В. В.** «Ж. Русского физ.-хим. об-ва», 1926, **62**, часть физич., с. 451.
48. **Спицын В. И. и др.** «Химия высоких энергий», 1967, **1**, с. 551.
49. **Азизов Т. С.** Автореферат кандидатской диссертации. Киев, АН УССР, 1968.
50. **Жаброва Г. М. и др.** «Кинетика и катализ», 1962, **3**, с. 610.
51. **Nelson R. L. e. a.** Trans. Faraday Soc., 1968, **64**, No. 549, p. 9.
52. **Botsaris G. D. e. a.** J. Chem. Phys., 1967, **46**, p. 192.
53. **Громов В. В.** «Докл. АН СССР», 1963, **149**, с. 626.
54. **Фигуровский Н. А.** Седиментометрический анализ. М., Изд-во АН СССР, 1948.
55. **Дерягин Б. В. и др.** Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха. М., Изд-во АН СССР, 1957.
56. **Брунауэр С.** Адсорбция газов и паров. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
57. **Спицын В. И., Громов В. В.** «Докл. АН СССР», 1962, **147**, с. 663.
58. **Ушакова Н. Н.** Дисперсность аналитических осадков. Канд. дисс. М., МГУ, 1949.
59. **Stoyanov S. e. a.** Physica Status Solidi, 1970, **41**, No. 1, p. 387.
60. **Stoyanov S. e. a.** Physica Status Solidi, 1970, **41**, No. 1, p. 395.
61. **Громов В. В., Капшанинов Ю. И.** «Докл. АН СССР», 1965, **160**, с. 1111.
62. **Спицын В. И. и др.** «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», № 11, 1960, с. 1311.
63. **Fulkerson W. e. a.** Chem. and Engng News, 1962, **40**, No. 6, p. 42.
64. **Fulkerson W. e. a.** Chem. and Engng News, 1965, **4**, p. 194.
65. **Белякова Л. Д. и др.** «Докл. АН СССР», 1961, **138**, с. 1139.
66. **Белякова Л. Д. и др.** «Радиохимия», 1962, **4**, с. 410.
67. **Белякова Л. Д. и др.** «Докл. АН СССР», 1971, **197**, с. 88.
68. **Древинг В. П. и др.** «Докл. АН СССР», 1952, **86**, с. 349.
69. **Белякова Л. Д., Киселев А. В.** «Ж. физ. химии», 1959, **33**, с. 1534.
70. **Harkins W. D., Jura G.** J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, p. 919.
71. **Dones V., Novakova G.** Chem. Listi, 1958, **52**, p. 382.
72. **Киселев А. В., Пошкус Д. П.** «Докл. АН СССР», 1958, **120**, с. 834.
73. **Киселев А. В. и др.** «Докл. АН СССР», 1961, **137**, с. 638.
74. **Иванков Л. И. и др.** «Укр. физ. ж.», 1958, **13**, № 5, с. 852.
75. **Taylor E. H.** Nucleonics, 1962, **20**, p. 53.
76. **Бару В. Г.** «Успехи химии», 1963, **32**, с. 1340.
77. **Haissinsky M. N.** Jadernci energie, 1959, **7**, No. 3, p. 73.
78. **Стародубцев С. В. и др.** «Докл. АН СССР», 1959, **129**, с. 72.
79. **Васильева Е. К., Стародубцев С. В.** В сб.: Труды Ташкентской конференции по мирному использованию атомной энергии. Т. 1. Ташкент. Изд. АН УзССР, 1961, с. 277.
80. **Стародубцев С. В. и др.** В сб.: Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 689.
81. **Стародубцев С. В. и др.** В сб.: Радиационные эффекты в твердых телах. Ташкент. Изд. АН УзССР, 1963, с. 19.
82. **Стародубцев С. В., Васильева Е. К.** «Докл. АН УзССР», 1966, № 5, с. 17.
83. **Тагиева М. М., Киселев В. Ф.** «Ж. физ. химии», 1961, **35**, с. 1381.
84. **Titani T., Kiyoka T.** Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, **38**, p. 2196.

85. **Kohn H. W.** Nature, 1959, **184**, p. 630.
86. **Kohn H. W.** J. Catalysis, 1962, **1**, p. 153.
87. **Kohn H. W., Taylor E. H.** J. Catalysis, 1963, **2**, p. 32.
88. **Barry T. J.** Ades du II Congres Internat. de Catalysc. V. 1, Paris, Technip., 1961, p. 6.
89. **Колбановский Ю. А., Мастерова М. Н.** «Кинетика и катализ», 1966, **7**, с. 727.
90. **Колбановский Ю. А., Мастерова М. Н.** «Кинетика и катализ», 1967, 8, с. 309.
91. **Колбановский Ю. А. и др.** «Химия высоких энергий», 1967, **1**, с. 487.
92. **Долидзе Г. М. и др.** В кн.: Тезисы докладов межвузовской конференции по радиационной физике. Томск, Изд. ТГУ, 1967, с. 56.
93. **Колбановский Ю. А., Пепляева Ю. Ф.** «Кинетика и катализ», 1965, **6**, с. 237.
94. **Nelson R. L. e. a.** Trans. Faraday Soc., 1967, **63**, No. 534, p. 1427.
95. **Спицын В. И., Громов В. В.** «Докл. АН СССР», 1958, **123**, с. 722.
96. **Спицын В. И. Громов В. В.** «Радиохимия», 1959, **1**, с. 181.
97. **Спицын В. И., Громов В. В.** «Докл. АН СССР», 1964, **159**, с. 427.
98. **Спицын В. И., Громов В. В.** В кн.: Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 646.
99. **Громов В. В. и др.** В сб.: Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. М.—Л., «Наука», 1965, с. 110.
100. **Громов В. В., Спицын В. И.** «Докл. АН СССР», 1961, **141**, с. 891.
101. **Громов В. В., Спицын В. И.** «Атомная энергия», 1963, **14**, с. 491.
102. **Haissinsky M. N., Siejka J.** J. chim. phys., 1959, **56**, p. 702.
103. **Siejka J., Haissinsky M. N.** J. chim. phys., 1960, **57**, p. 1090.
104. **Титов П. П. и др.** В сб.: Действие ядерных излучений на материалы. М., Изд. АН СССР, 1962, с. 329.
105. **Глазкова И. Н.** Автореферат кандидатской диссертации. М., Изд-во МГУ, 1968.
106. **Кикоин А. К. и др.** «Ж. физ. химии», 1962, **36**, с. 237.
107. **Götte A., Hoberg H.** Aachener Bl. Aufbereiton Verkokon-Brikett, 1963, **13**, No. 3—4, S. 178.
108. **Плаксин И. Н. и др.** «Докл. АН СССР», 1966, **170**, с. 890.
109. **Шафеев Р. Ш.** В сб.: Флотационные свойства полупроводниковых минералов. М., «Наука», 1966, с. 10.
110. **Чантурия В. А.** Там же, с. 28.
111. **Лебедев А. Т. и др.** «Цветная металлургия», 1966, № 5, с. 19.

# ГЛАВА V

# ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ

Переход кристаллических веществ в жидкую фазу является гетерогенным процессом, который зависит от состава раствора, температуры, природы растворяемого соединения, дефектов кристаллической решетки и т. д. При некоторых условиях решающим фактором могут быть точечные дефекты и макронарушения структуры твердого тела, особенно те, которые концентрируются на его поверхности [1—17]. В связи с этим особый интерес представляет изучение растворения радиоактивных ионных кристаллов, обладающих значительным количеством точечных радиационных дефектов, макронарушениями структуры по всему объему кристаллов и локальным заряжением поверхности.

Вопросы, рассматриваемые в данной главе, не имеют прямого отношения к разработке общих теоретических представлений механизма растворения. Современные взгляды на взаимодействие твердых тел с жидкой фазой детально изложены в ряде монографий и статей, например [14—17]. Поэтому в ходе изложения материала анализируются только отдельные положения теории, которые могут понадобиться для объяснения результатов экспериментов.

## V.1. Кинетика растворения радиоактивных твердых тел

С точки зрения современных представлений растворение включает по крайней мере три стадии [18, 19]:

1) частичную гидратацию ионов, расположенных на поверхности кристаллов;

2) разрыв связей между ионами твердого тела с од-

новременной полной гидратацией (или сольватацией в общем случае);

3) отвод гидратированных ионов от поверхности кристаллов (подвод растворителя).

В зависимости от природы растворяемых солей и условий перемешивания решающим фактором может быть любой из названных процессов.

При диффузионном растворении основное значение имеет третья стадия, т. е. диффузионный перенос растворителя к поверхности соли и отвод ионов соли в жидкую фазу. Как правило, в этом случае природа твердого тела существенно не влияет на растворение [17]. Чисто диффузионная кинетика наблюдается в отсутствие перемешивания жидкой фазы или даже с перемешиванием, но для быстро растворяющихся веществ. Кинетическая область растворения характерна для соединений, мало растворимых при интенсивном перемешивании раствора [16, 17].

В кинетической (или диффузионно-кинетической) области решающее значение приобретают первая и вторая стадии. При этом взаимодействие жидкой и твердой фаз во многом определяется природой соли и растворителя, а также дефектами структуры кристаллов (точечные дефекты, их ассоциации, нарушения строения поверхности). С этой точки зрения растворение в кинетической области является структурно-чувствительным свойством твердых тел [9, 14—22].

В некоторых работах отмечалось изменение скорости перехода кристаллических солей в раствор в зависимости от степени недосыщения жидкой фазы, что объясняется влиянием различных дефектов структуры на процесс растворения [4, 14, 15, 22]. Посторонние примеси в твердой фазе могут как ускорять, так и замедлять растворение [16, 20—24].

Впервые в 1955 г. Симнад и Смолуховский обнаружили значительное повышение скорости растворения трехокиси железа в соляной кислоте после облучения окисла протонами с энергией 260 *Мэв* [1]; затем длительный период усилия исследователей были в основном сосредоточены на изучении радиационно стимулированной коррозии различных металлов и сплавов, что диктовалось и диктуется потребностями ядерной технологии.

Первое сообщение о влиянии рентгеновского излучения, а также нейтронов на растворение ионных кристал-

лов появилось в 1961 г. [3, 21]. Было показано, что скорость перехода хлористого натрия в раствор после облучения является структурно-чувствительным фактором в кинетической области растворения.

Рентгеновское излучение с энергией 8 *кэв* существенно изменяет скорость растворения щелочногалоидных

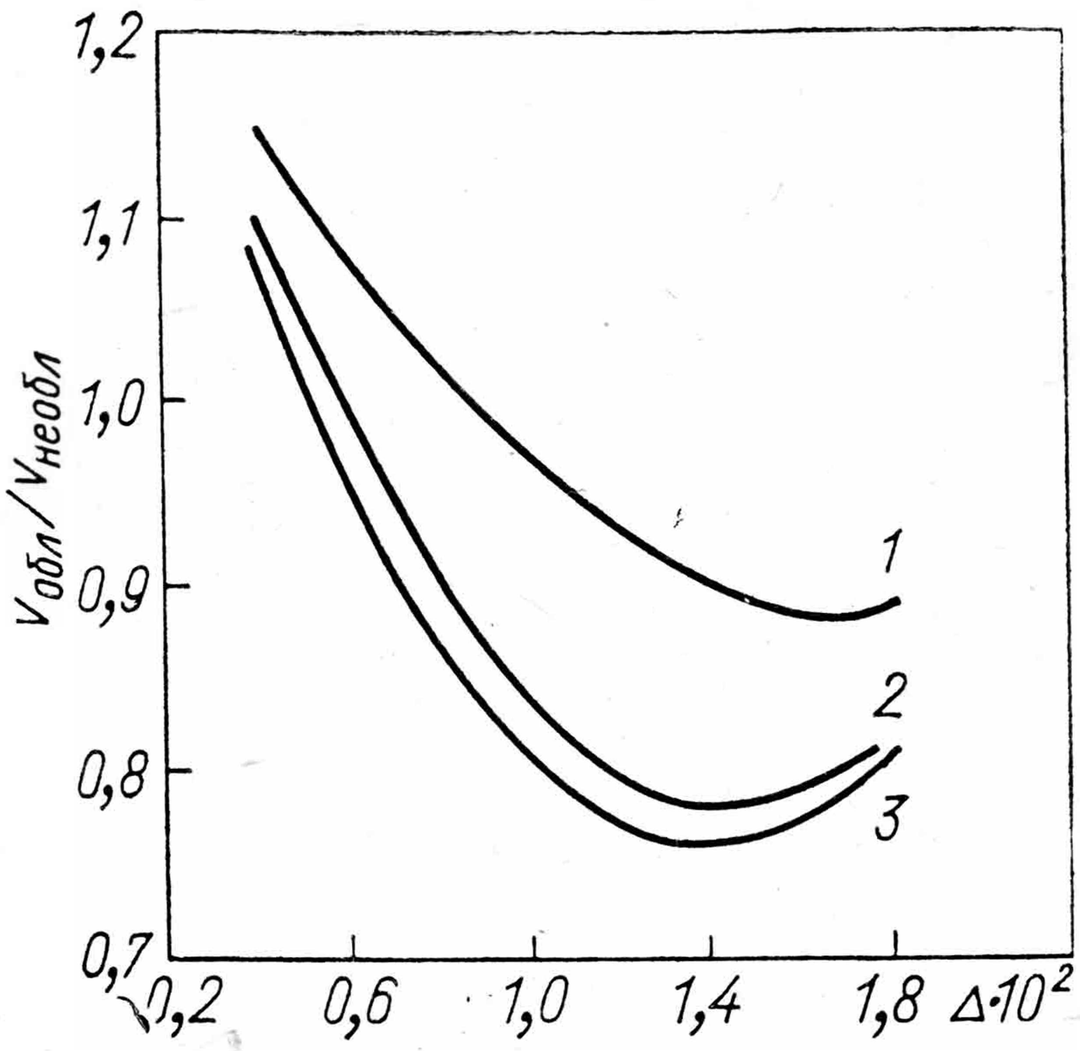



Рис. V.I. Зависимость относительной скорости $v$ растворения облученных и необлученных монокристаллов KCl, грань (100), от степени недосыщения водного раствора хлористого калия Δ. Экспозиционные дозы рентгеновского излучения ($E$ = =8 *кэв*), $p$:

*1* — $2{,}5 \cdot 10^6$; *2* — $1{,}2 \cdot 10^3$; *3* — $8 \cdot 10^4$ [6].

кристаллов [4]. Причем в зависимости от концентрации водного раствора по растворяемому веществу и дозы, поглощенной образцом, может наблюдаться как положительный, так и отрицательный эффект (рис. V.1). Наибольшее влияние излучения проявляется при малых недосыщениях. Например, для KCl действие рентгеновского излучения оптимально в почти насыщенных растворах KCl (насыщение 97% и выше). Если растворы разбавлены, то облучение замедляет растворение [5, 6].

Как видно из рисунка, при дозе $2{,}5 \cdot 10^6$ $p$ и степени недосыщения $\sim 0{,}8 \cdot 10^{-2}$ облученные монокристаллы KCl растворяются уже медленнее необлученных. Авторы объясняют наблюдаемые результаты возникновением радиационных дефектов на поверхности и в объеме исследуемых веществ. Кроме того, предполагается, что

дефекты имеют различную природу и каждый тип нарушений структуры «работает» в своей области недосыщения. Следует также отметить исчезновение анизотропии растворения отдельных граней облученных кристаллов. Заметное влияние на радиационное действие оказывает и энергия решетки: соединения, обладающие высокой энергией, при прочих равных условиях растворяются после облучения значительно быстрее.

Иные результаты наблюдаются для труднорастворимых веществ [10, 11]. γ-Облучение ($Co^{60}$) сульфата стронция понижает скорость перехода $SrSO_4$ в раствор независимо от степени насыщения жидкой фазы.

При взаимодействии $U_3O_8$ с 0,1 н. $H_2SO_4$ предварительное γ-облучение ($Co^{60}$) окисла замедляет переход урана в раствор, а константа скорости растворения уменьшается с повышением поглощенной дозы излучения [11]. Одновременно повышается удельное сопротивление $U_3O_8$. По-видимому, в результате действия γ-квантов на окисел в нем нейтрализуются имеющиеся дырки (образец был *p*-типа), что способствует образованию в решетке $U_3O_8$ ненасыщенных катионных узлов и тормозит сорбцию анионов $SO_4^{2-}$ на поверхности закиси-окиси урана. Это может вести к снижению скорости растворения.

Очень близким по природе к растворению является контактное плавление твердых тел (взаиморастворение металлов при температуре ниже температуры плавления чистых компонентов) [25]. Предварительное облучение нейтронами и γ-квантами (Ra—Be-источник) в течение 50 *ч* второго компонента пары металлических образцов (Sn—In, Sn—Bi, Sn—Cd, Sn—Pb, Bi—Pb) повышает скорость контактного плавления. Если же опыты вести через 10 *ч* после радиационной обработки металлов, то скорость плавления может даже понизиться. Авторы считают, что в данном случае все определяется изменением плотности точечных дефектов и дислокаций в образцах [12, 13].

При исследовании кинетики растворения радиоактивных кристаллов микронарушения структуры поверхности, сформировавшиеся в процессе роста, могут полностью маскировать влияние атомных или электронных дефектов. Поэтому для радиоактивных солей особое внимание должно уделяться унификации поверхности радиоактивных и неактивных образцов, что достигается

путем термической обработки или перекристаллизации (см. гл. IV.1). В противном случае все наблюдаемые эффекты полностью определятся изменениями структуры поверхности [26].

В. В. Громов и Т. Н. Беспалова в работе [10] показали, что константа скорости растворения ($K_V$) радиоактивных монодисперсных кристаллических осадков сульфата стронция закономерно изменяется в зависимости от концентрации радиационных дефектов кристаллической решетки, которая пропорциональна удельной активности соединения (рис. V.2). Подобное снижение $K_V$ было отмечено для γ-облученных нерадиоактивных кристаллов. Как удалось показать методом ЭПР, радиационными дефектами в обоих примерах могли быть ион-радикалы $SO_4^-$, $SO_3^-$, $SO_2^-$ и захваченные электроны. Формально изменение константы скорости растворения радиоактивных и облученных кристаллов $SrSO_4$ описывалось эмпирическим выражением

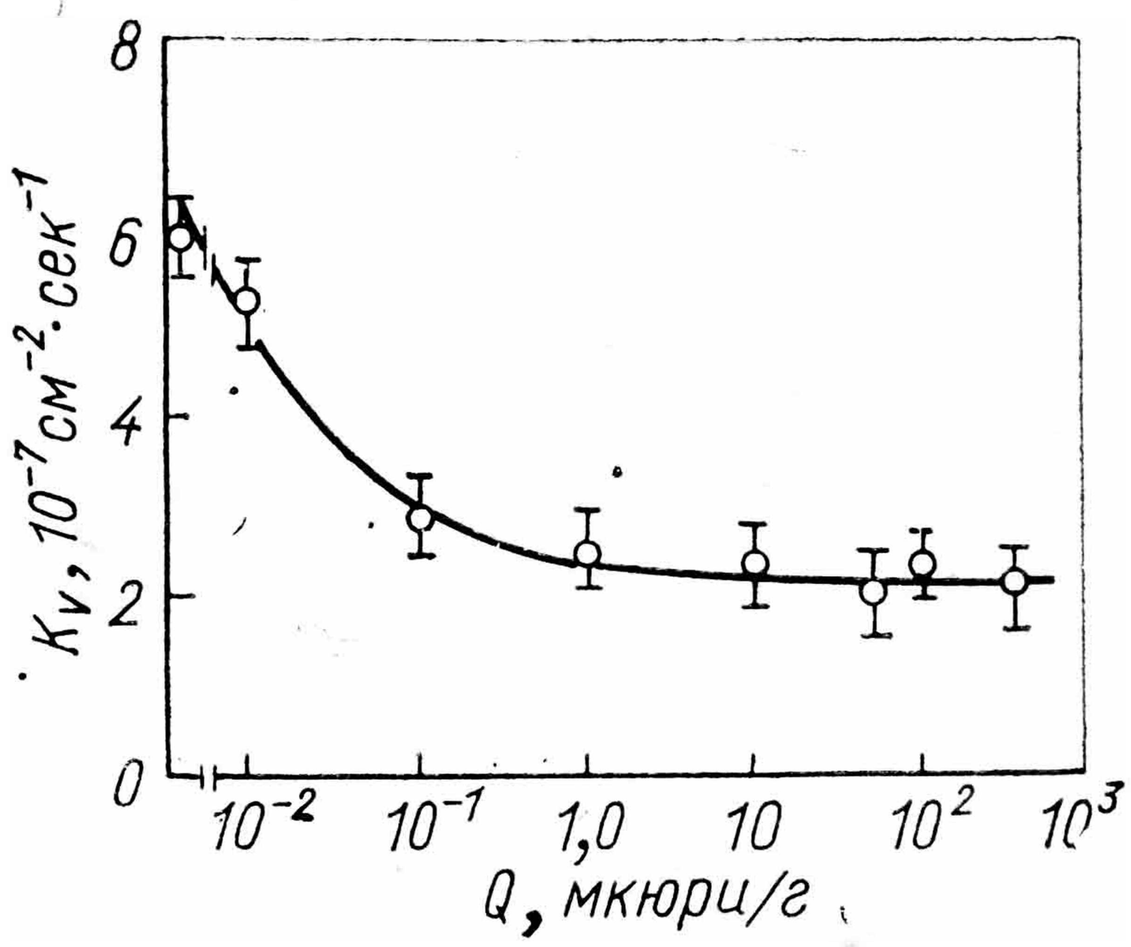



Рис. V.2. Зависимость константы скорости $K_V$ растворения радиоактивных ($S^{35}$) кристаллов сульфата стронция от удельной активности $Q$ [10].

$$K_V = K_1 e^{-aC} + K_2, \qquad (V.1)$$

где $a$ — эмпирический параметр, характеризующий растворение кристаллов с радиационными дефектами определенного типа; $C$ — концентрация радиационных дефектов; $K_1$, $K_2$ — постоянные.

Высокотемпературный отжиг (+400° С, 2 *ч*), при котором идет заметная рекомбинация дефектов в сульфате стронция, снимает действие излучения на растворение. Так, если до отжига $K_V \approx 2 \cdot 10^{-7}$ *см*$^{-2}$·*сек*$^{-1}$ при $Q \geqslant 5$ *мкюри/г*, то после температурной обработки константа увеличилась до $4 \cdot 10^{-7}$ *см*$^{-2}$·*сек*$^{-1}$, приблизившись к значению $K_V$ нерадиоактивных кристаллов. У отожженных радиоактивных кристаллов $SrSO_4$, выдержанных в течение 20—30 суток (за это время в них

снова накапливается равновесное количество радиационных дефектов), скорость растворения вновь понижается.

Эти опыты хотя и не расшифровывают механизма влияния «электронных» дефектов на процесс растворения, какими являются ион-радикалы $SO_4^-$, $SO_3^-$ и $SO_2^-$, но устанавливают прямую связь между концентрацией определенного типа радиационных нарушений и кинетикой растворения.

Если образование электронных дефектов типа ион-радикалов ведет к понижению скорости перехода сульфата стронция в жидкую фазу, то появление выбитых атомов в результате нейтронной бомбардировки дает обратный эффект (табл. V.1).

**Таблица V.1**

**Константа скорости растворения различных образцов сульфата стронция [9, 10]**

| Тип кристаллов $SrSO_4$ | $K_V$, $10^{-7}$ *см*$^{-2}$·*сек*$^{-1}$ |
|---|---|
| Нерадиоактивный, необлученный | 6,0 |
| Радиоактивный по $S^{35}$, удельная активность 50 *мкюри/г* | 2,1 |
| Облучен $\gamma$-квантами $Co^{60}$, поглощенная доза $1{,}6 \cdot 10^6$ *рад* | 4,0 |
| Облучен нейтронами реактора, интегральный поток $1 \cdot 10^{18}$ *нейтрон/см*$^2$ | 7,1 |

Аналогичные эффекты наблюдаются также в случае облучения кристаллов NaCl потоком нейтронов от Ra—Be-источника [13]. Скорость растворения облученных кристаллов хлорида натрия сразу после облучения резко возрастает. В дальнейшем при увеличении времени, прошедшего после облучения (время выдержки), скорость растворения облученных кристаллов уменьшается и даже постепенно становится меньше, чем у необлученных образцов. Результаты опытов авторы объясняют тем, что в процессе выдержки происходят интенсивное движение и рекомбинация различных дефектов, наведенных облучением. В результате этого может уменьшиться плотность дислокаций, и, как следствие данного пострадиационного процесса, скорость растворения кристаллов снижается [13]. Характерно, что в данном слу-

чае плотность дислокаций в облученных кристаллах изменялась симбатно с изменением скорости растворения.

Как показывает анализ литературных данных по влиянию самооблучения и предварительного облучения на скорость растворения ионных кристаллов, различные дефекты оказывают часто противоположное действие, замедляя или ускоряя растворение (но во всех случаях влияние радиационных нарушений можно заметить только в кинетической области данного процесса). По-видимому, можно считать, что дефекты типа смещенных атомов, тепловые клинья и др. ускоряют растворение, по крайней мере в начальный момент после облучения. При этом совершенно безразлично, каким способом созданы эти нарушения (нейтронами, γ-квантами или рентгеновским излучением).

Несколько иначе обстоит дело в случае чисто электронных дефектов, которыми могут быть ион-радикалы, возникающие в сложных неорганических ионных кристаллах, или различные центры окраски, образующиеся на готовых атомных вакансиях. Очевидно, и такие дефекты также должны способствовать растворению, так как они увеличивают запасенную энергию кристаллической решетки и ослабляют связи между элементами кристаллической решетки [27]. Однако, как показывает опыт, такая простая зависимость наблюдается не всегда [6, 7, 10, 21]. По-видимому, некоторые противоречия между опытом и ожидаемыми результатами связаны с тем, что в процессе облучения ионные кристаллы могут заряжаться, но это обычно не принимается во внимание при исследовании кинетики растворения.

Известно, что помимо создания радиационных дефектов ионизирующее излучение заряжает ионные кристаллы-диэлектрики, причем это явление не зависит от способа облучения (извне или самооблучение радиоактивных солей). В радиоактивных диэлектриках наличие избыточных зарядов определяется распадом радиоактивного изотопа, распределенного в объеме кристалла, и только после полного распада изотопа заряд постепенно исчезает. В случае облученных препаратов время существования зарядов целиком определяется величиной собственной электронной проводимости диэлектрика.

Первое указание на возможное влияние заряжения радиоактивных солей на их кинетику растворения было сделано в работе [7], однако никакие теоретические

разработки в этом направлении не проводились, хотя для радиоактивных кристаллов с низкой электропроводностью, какими являются практически все неорганические соли, самозаряжение имеет исключительное значение.

Недавно в работе [28] был приведен теоретический анализ влияния заряжения (или радиационной поляризации) кристаллов на кинетику их растворения. Оказалось, что константа скорости растворения довольно сложным образом зависит от диэлектрических свойств кристалла, окружающей среды, строения двойного слоя на границе раздела фаз кристалл — раствор и напряженности электрического поля внутри кристалла $\mathscr{E}$. Авторы показали, что с увеличением напряженности электрического поля в кристалле и при не слишком малых объемных концентрациях жидкой фазы константа скорости растворения уменьшается независимо от знака заряда, локализованного в кристалле. При этом в сильных полях зависимость $K_V$ от $\mathscr{E}$ ослабевает.

Физический смысл замедления растворения кристаллов под влиянием электрического поля состоит в том, что поляризованной молекуле-диполю необходимо затратить дополнительную работу при переходе в жидкую фазу через двойной электрический слой, плотность которого увеличивается с ростом $\mathscr{E}$. Таким образом, заряжение кристаллов под облучением или каким-либо иным способом должно замедлять растворение, что и наблюдается на опыте.

В радиоактивных ионных солях между поверхностью и объемом кристаллов возникает сильное электрическое поле, которое должно замедлять растворение радиоактивных кристаллов-диэлектриков. Действительно, в случае радиоактивных образцов наблюдается замедление растворения [7—10, 28], которое может быть приписано радиационному заряжению облученных препаратов [см. рис. V.2; в данном случае можно считать $Q \sim \mathscr{E}$, как это следует из (III.1)].

По-видимому, также накоплением зарядов в окисной малопроводящей пленке, образующейся на поверхности радиоактивных образцов армко-железа и Ст. 45, можно объяснить наблюдаемое в работах [29, 30] замедление растворения указанных металлов в серной и хлорной кислотах. Например, активированные нейтронами образцы Ст. 45 растворялись на 15—17% меньше,

чем нерадиоактивные. Характерно, что в соляной кислоте, не обладающей окислительными свойствами, когда на поверхности металлов окисные пленки не возникали, самооблучение не влияло на процесс растворения.

Немаловажное значение может иметь состояние поверхности кристаллов после облучения. Известно, что даже такие виды излучения, как электроны средних и низких энергий или γ-кванты, оказывают значительное действие на структуру поверхности ионных соединений. Такие явления, сопровождающие и самооблучение кристаллов, ускоряют растворение. Так, в работе [31] было показано, что в результате появления микронеоднородностей на поверхности радиоактивных кристаллов $Ba^{*}SO_4$ за счет самооблучения соли скорость растворения сульфата бария возросла.

Определенное значение имеет «биография» облучаемого препарата. Известно, что во многих случаях ионные кристаллы после облучения улучшают свои свойства. Например, отмечено повышение твердости щелочногалоидных кристаллов, а кристаллическая решетка таких образцов совершенствуется. Это связано с тем, что излучение не только создает, но и «залечивает» дефекты в твердом теле [32].

Следовательно, в зависимости от состояния облучаемого препарата (имелись ли внутренние напряжения, избыточное количество вакансий, дислокаций и т. д. или кристалл был отожжен и находился в истинно равновесном состоянии при данной температуре) излучение может ускорять или замедлять растворение, совершенствуя или разупорядочивая кристалл. Поэтому перед облучением исследуемые образцы целесообразно привести к одинаковому «исходному» состоянию. Когда кристаллы перед облучением находятся в равновесном состоянии (количество дефектов соответствует равновесной их концентрации при данной температуре), тогда радиационная обработка кристаллов, по-видимому, должна ускорить растворение (если влияние радиационного заряжения незначительно).

Кроме перечисленных факторов, влияющих на кинетику растворения радиоактивных и облученных ионных кристаллов, следует обратить внимание на радиационно-химические процессы в растворе, сопровождающие растворение [33, 34]. Локализованные электроны (дырки), продукты радиолиза соли, которые при растворении по-

падают в жидкую фазу, могут изменить даже pH растворителя [33]. Если они эффективно адсорбируются на поверхности кристаллов, то это замедлит растворение. Когда в процессе растворения имеет место окисление или восстановление ионов твердой фазы, то роль продуктов радиолиза значительно повышается.

В заключение целесообразно привести таблицу, где рассматривается влияние различных факторов на кинетику растворения облученных ионных кристаллов (табл. V.2).

Таблица V.2

**Влияние радиационных эффектов на кинетику растворения ионных кристаллов [35]**

| Радиационный эффект | Влияние на скорость растворения | Способ уменьшения влияния данного эффекта |
|---|---|---|
| Смещенные атомы | Ускорение | Отжиг |
| Локализованные электроны, дырки (радикалы) | » | » |
| Разрыхление поверхности | » | Отжиг, полировка, перекристаллизация |
| Радиационное заряжение | Замедление | Отжиг, длительная выдержка кристаллов перед растворением для стекания заряда |
| Биографические дефекты | Ускорение, замедление | Отжиг, перекристаллизация |
| Растворяющиеся продукты | То же | Отжиг, смена жидкой фазы |

Как видно из табл. V.2, скорость растворения после облучения может как возрастать, так и снижаться. Поэтому при исследовании действия излучений на растворение ионных кристаллов необходимо всегда тщательно оценивать реальный вклад того или иного фактора.

## V.2. Образование пересыщенных растворов над радиоактивными кристаллическими осадками

Растворение ионных соединений часто сопровождается так называемым субмикронным распадом, когда от кристаллов отщепляются ультрамикроскопические частицы — субмикроны, которые, проходя стадию амикронов, затем превращаются в ионы и молекулы [36].

Товбин [37] в 1939 г., изучая роль субмикронов в процессе растворения солей, пришел к выводу, что такой распад далеко не всегда проявляется и его не следует переоценивать. Например, только при весьма энергичном перемешивании (более 2000 *об/мин*) действительно наблюдались признаки субмикронного растворения у спрессованных из порошков при 2500 *атм* образцов NaCl и KCl.

Существует много способов исследования растворения солей, но все их можно условно разделить на две группы [38, 39]:

1) полное растворение — количество жидкой фазы берется много большим, чем это требуется для полного растворения исследуемого вещества;

2) частичное растворение — только некоторая доля соли переходит в жидкую фазу, так как быстро наступает состояние насыщения.

Во втором случае определяется зависимость скорости растворения от концентрации раствора. Опыт заканчивается, когда изменение содержания исследуемого вещества в жидкой фазе прекращается; при этом скорости растворения и кристаллизации данной соли становятся одинаковыми — наступает динамическое равновесие между кристаллами и насыщенным раствором.

Для труднорастворимых солей, какими, например, являются сульфаты бария и стронция, концентрация равновесного раствора (растворимость) может изменяться со временем. Это явление объясняется повышенной растворимостью маленьких кристаллов по сравнению с крупными [40—43]. Связь между размером частиц $r$ твердой фазы и их растворимостью $C$ впервые была дана Оствальдом [40—43]:

$$\lg C/C_0 = \frac{2}{3}\alpha M\sigma/2{,}3RTn\rho r, \qquad \text{(V.2)}$$

где $C_0$ — растворимость вещества над плоской поверхностью кристаллов; $\alpha$ — фактор геометрии кристаллов; $M$ — молекулярный вес; $\sigma$ — среднее поверхностное натяжение вещества; $R$ — газовая постоянная; $T$ — температура; $n$ — число ионов, образующихся при диссоциации молекулы данного соединения; $\rho$ — плотность. Из формулы (V.2) следует, что с повышением дисперсности частиц кристаллического осадка его растворимость увеличивается.

В полидисперсной системе мелкие частицы постепенно растворяются, а крупные растут, идет перекристаллизация осадка. В результате значение растворимости изучаемого вещества приближается к истинной величине. Такие квазиравновесные пересыщенные растворы могут сохраняться длительное время. Например, осадки сульфата бария, содержащие частицы до $\sim 0{,}2$ *мкм*, имели в воде растворимость на 90% выше, чем для кристаллов 2—20 *мкм*. За три дня интенсивного перемешивания осадка с раствором (25° С) пересыщение уменьшалось вдвое, но полностью не снималось даже через месяц [42]. В растворе сульфата стронция, размеры зерен кристаллов которого находились в интервале $1 \div 0{,}02$ *мкм*, только через 20 *ч* устанавливалось истинно равновесное состояние [43]. Таких примеров можно привести достаточно много. Следует заметить, что, несмотря на изменение во времени концентрации соли над полидисперсными системами, это явление относится не к области кинетики растворения, а скорее к образованию и устойчивости пересыщенных растворов, к квазиравновесным процессам, регулируемым перекристаллизацией солей в насыщенных растворах [44, 45]. Именно такие изменения с полидисперсными кристаллическими осадками характерны для радиоактивных соединений.

Изменение растворимости радиоактивных кристаллических соединений впервые было отмечено у труднорастворимых солей [46, 47]. Так, сульфат бария, содержащий радиоактивную серу (до 100 *мкюри/г*) или радиоактивный барий, довольно легко образовывал пересыщенные растворы в воде. Через 25—30 *ч* после начала опытов при 20° С устанавливалось равновесие между жидкой и твердой фазами. Максимальное пересыщение в некоторых случаях (удельная активность 2 *мкюри* $S^{35}$/*г* соли) превышало растворимость нерадиоактивной соли примерно в 17 раз.

В зависимости от способа получения кристаллического радиоактивного препарата способность давать пересыщенные растворы заметно изменяется. Например, в работе [48] кажущаяся растворимость* $Ba\overset{*}{S}O_4$ с удель-

---

* Под кажущейся растворимостью обычно подразумевают растворимость в некоторых определенных условиях, соответствующую квазиравновесному состоянию.

ной активностью 5; 20 и 50 *мкюри/г* при 25° С возросла только на 10%, а для $\overset{*}{CaSO_4} \cdot 2H_2O$ (удельная активность 1 *мкюри* $Ca^{45}$/*г*) не было замечено никакого изменения концентрации сульфата кальция в растворе по сравнению с нерадиоактивной солью. В два раза повысилось содержание в растворе ионов иода и серебра при растворении $\overset{*}{AgI}$ с удельной активностью 0,05—6,0 *мкюри/г*. Через 20 *ч* после начала растворения достигалось максимальное количество иодистого серебра в жидкой фазе, а затем пересыщение постепенно снижалось. Авторы предполагают, что эти явления определяются изменением дисперсности радиоактивных кристаллических осадков в процессе их изготовления.

Аналогичные выводы получил Бовингтон [31], исследуя кинетику растворения $\overset{*}{BaSO_4}$ (30 *мкюри/г*) и $\overset{*}{PbSO_4}$ (10 *мкюри/г*). Пересыщение, которое удерживалось длительное время, составляло ~15% в случае $\overset{*}{BaSO_4}$. Электронномикроскопические снимки кристаллов показали, что поверхность радиоактивных образцов была сильно развита и очень неоднородна. Именно такими структурными особенностями поверхности отдельных кристаллов $\overset{*}{BaSO_4}$ объясняется, по мнению Бовингтона, образование пересыщенных растворов над радиоактивными осадками сульфата бария.

Своеобразно изменяется кажущаяся растворимость в воде окиси иттрия, содержащей радиоактивный $Y^{90}$ [49] (рис. V.3). Заметим, что окись иттрия в воде полностью гидратирована. Как видно из рис. V.3, самооблучение $\overset{*}{Y_2O_3}$ не влияет на растворимость окисла только в случае удельной активности менее 0,1 *мкюри/г*. Следует также отметить, что более сильное влияние (по сравнению с $Y^{91}$, $E_{\beta макс} = 1{,}55$ *Мэв*) оказывало излучение $Y^{90}$, максимальная энергия β-частиц которого равняется 2,18 *Мэв*. Предполагаемый механизм действия непрерывного облучения на процесс растворения окисла состоит в следующем: в результате эмиссии β-частиц на поверхности твердой фазы образуются точечные положительные заряды, которые затрудняют гидролиз $Y_2O_3$. По этой причине происходит понижение растворимости гидроокиси иттрия. С удельной активности 2—3 *мкюри/г* (см. рис. V.3) в растворе усиливаются ионизационные

явления, диссоциация молекул $Y(OH)_3$, что, вероятно, увеличивает переход ионов $Y^{3+}$ в жидкую фазу.

Изучение радиометрическим методом растворимости в воде ($t=25°$ С) вольфрамата бария, меченного радиоактивным изотопом $W^{185}$ (β-излучатель, $E_{макс}=0{,}427$ *Мэв*), показало существенные особенности в его поведении по сравнению с нерадиоактивными препаратами. У малоактивных кристаллов сначала наблюдается пересыщение, которое постепенно устраняется по мере перекристаллизации осадка в своем насыщенном растворе. Препараты с удельной активностью выше 10 *мкюри/г* не обнаруживают подобного явления. У них постепенно, со временем, концентрация ионов в растворе увеличивается до установления равновесия между раствором и осадком, не проходя через максимум, т. е. пересыщение отсутствует. При этом равновесие устанавливается быстрее у высокоактивных образцов. Пересыщенные растворы, если они образуются над радиоактивными образцами, весьма устойчивы и при удельной активности около 40—50 *мкюри/г* имеют максимум (табл. V.3).

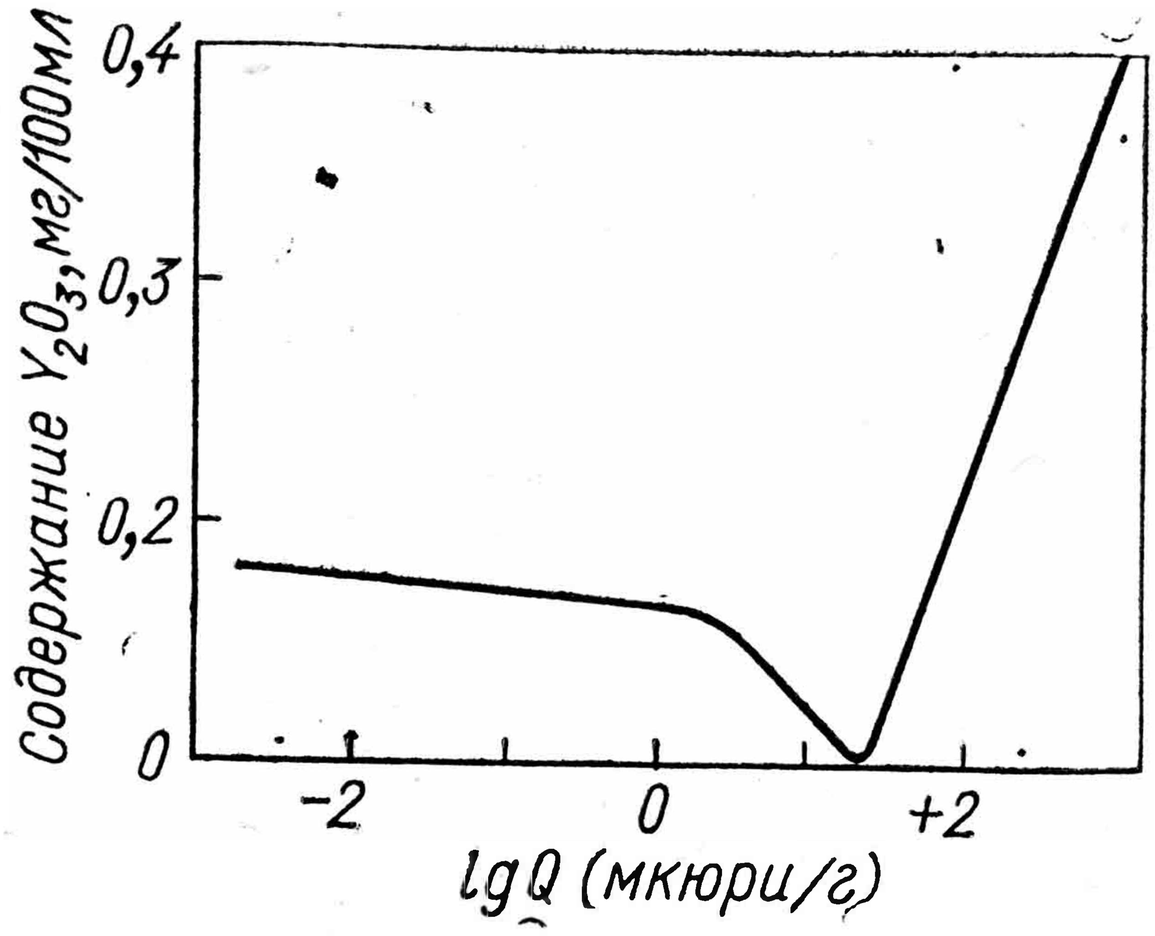



Рис. V.3. Влияние добавок $Y^{90}$ на величину кажущейся растворимости окиси иттрия в воде при 25° С [49].

Таблица V.3

**Кажущаяся растворимость $Ba\overset{*}{W}O_4$ в воде при 25° С в зависимости от удельной активности препаратов [50]**

| Удельная активность по $W^{185}$, *мкюри/г* | Растворимость соли, *мг*/100 *г* раствора | Удельная активность по $W^{185}$, *мкюри/г* | Растворимость соли, *мг*/100 *г* раствора |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,79 | 20,0 | 1,19 |
| 1,0 | 0,81 | 40,0 | 1,42 |
| 3,0 | 0,77 | 51,0 | 1,34 |
| 5,0 | 0,92 | 76,0 | 1,16 |
| 10,0 | 1,03 | 82,0 | 1,01 |

При растворении вольфрамата бария с меченым катионом — радиоактивным изотопом $Ba^{140}$ ($E_{\beta макс}$ = =1,02 *Мэв*) в процессе установления равновесия между твердой и жидкой фазами также наблюдается характерное явление пересыщения. Однако для $\overset{*}{Ba}WO_4$ влияние излучения становится заметным уже при 1 *мкюри/г*, причем с повышением содержания бария-140 кажущаяся растворимость понижается [50]. Это указывает на более эффективное образование пересыщенных растворов в условиях самооблучения гетерогенной системы β-частицами высоких энергий.

В работах [51, 52] обнаружено, что растворимость высокоактивных кристаллов оксалата церия монотонно уменьшается с возрастанием содержания $Ce^{144}$ (β-излучатель) в соли. Однако если определение оксалата в воде вести по изотопу $C^{14}$ (β-излучатель), то кажущаяся растворимость $\overset{*}{Ce}_2(\overset{*}{C}_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ будет увеличиваться. Такое неэквивалентное соотношение ионов $Ce^{3+}$ и $C_2O_4^{2-}$ устанавливается примерно через 50 *ч* интенсивного перемешивания радиоактивных кристаллов оксалата церия с водой при 25° С. Так, отношение $[Ce^{3+}]:[C_2O_4^{2-}]$ равно 1 : 12, когда радиоактивность $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ по $Ce^{144}$ и $C^{14}$ соответственно была 0,8 и 1,15 *мкюри/г* (табл. V.4).

Таблица V.4

**Равновесные концентрации ионов при растворении в воде препаратов оксалата церия различной удельной активности, температура 25 °С [52]**

| Препарат | Удельная активность, *мкюри/г* | | Концентрация ионов, *мг/л* | | Отношение концентраций в *мг-экв* |
|---|---|---|---|---|---|
| | $Ce^{144}$ | $C^{14}$ | $Ce^{3+}$ | $C_2O_4^{2-}$ | $[Ce^{3+}]/[C_2O_4^{2-}]$ |
| $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ | 0 | 0 | 0,61 | 0,57 | 1:1,5 |
| $Ce_2(\overset{*}{C}_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ | 0 | 1,15 | 0,43 | 0,83 | 1:3 |
| $\overset{*}{Ce}_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ | 0,8 | 1,15 | 0,18 | 1,35 | 1:12 |

В то же время внешнее облучение соли ускоренными электронами (0,8 *Мэв*) не влияло на кинетику растворения и величину растворимости.

Причиной такого неэквивалентного перехода ионов в раствор при возрастании удельной активности исходного препарата могут быть положительные заряды, возникающие на поверхности частиц твердой фазы за счет непрерывного излучения β-частиц. Вследствие этого изменяется соотношение ионов в двойном электрическом слое на границе раздела фаз и в объеме раствора, а кристаллический осадок оксалата церия обогащается церием и обедняется в отношении оксалат-иона. Описанное явление может быть названо гетерогенным радиохимическим гидролизом. Этот процесс имеет место при наличии в растворе осадка малорастворимого радиоактивного вещества; он усиливается при возрастании интенсивности и энергии его излучения. В ходе такого гидролиза ионы $OH^-$ и $H^+$ раствора должны принимать участие в нейтрализации зарядов, возникающих за счет неэквивалентного распределения ионов церия и оксалата между твердой и жидкой фазами [52].

По мнению авторов [46—49], это также должно влиять на величину и знак скачка потенциала между раствором и радиоактивными кристаллами труднорастворимых солей. Электрокинетические измерения, выполненные с $Ba\overset{*}{S}O_4$, подтвердили данное предположение [53].

Рассмотрим некоторые закономерности образования пересыщенных водных растворов на примере радиоактивных кристаллических осадков сульфатов бария, стронция и кальция [54].

При работе с труднорастворимыми радиоактивными осадками большое значение имеет предварительная обработка таких систем. Если используются свежеприготовленные, неперекристаллизованные осадки, т. е. имеющие весьма неоднородную поверхность и повышенное содержание частиц малых размеров, то, как правило, в воде они легко дают пересыщенные растворы (рис. V.4).

Как показали опыты, концентрация растворов над осадками со временем сначала увеличивается, затем, проходя через максимум, медленно падает до равновесной величины, соответствующей значению растворимости при данных условиях. Однако в результате продолжительного перемешивания кристаллов и жидкой фазы пересыщение постепенно снимается, хотя истинно равновесного состояния удавалось достичь только в

редких случаях. Это вызвано тем, что высокоактивные труднорастворимые соли часто образуют коллоидные растворы, причем у менее растворимых солей коллоидных частиц возникало больше, что увеличивало кажущуюся растворимость осадков. Например, относительное пересыщение для $Ba\overset{*}{S}O_4$ достигало 30, $Sr\overset{*}{S}O_4$ — 7 и для кристаллов $Ca\overset{*}{S}O_4 \sim 2$ [54]. Однако какая-либо чет-

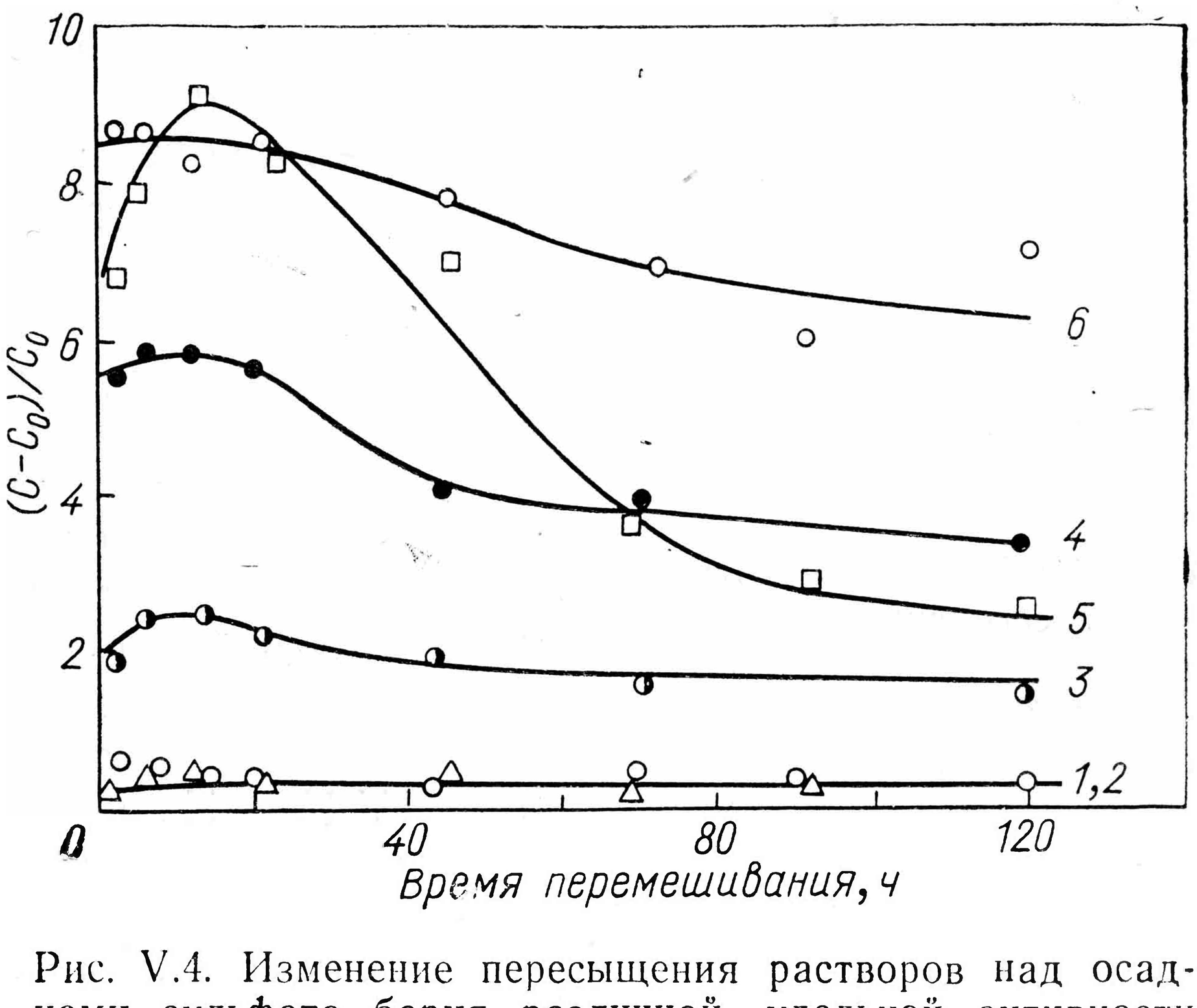



Рис. V.4. Изменение пересыщения растворов над осадками сульфата бария различной удельной активности по $S^{35}$, *мкюри/г*:
*1* — 0 (△); *2* — 0,5 (○); *3* — 3 (◑); *4* — 10 (●); *5* — 29 (□); *6* — 102 (○). Температура опытов 25° С.

кая зависимость между коллоидообразованием и удельной активностью не обнаружена.

От коллоидных частиц над радиоактивными осадками легко избавиться центрифугированием жидкой фазы. Но и после такой процедуры содержание вещества в растворе все еще может превышать величину, соответствующую истинному значению растворимости в данных условиях.

Характерно, что у труднорастворимых радиоактивных солей $Ba\overset{*}{S}O_4$, $Sr\overset{*}{S}O_4$ через несколько часов после начала растворения наблюдается появление максимума на кривых $(C—C_0)/C_0$ — время, а у сравнительно легко растворимого радиоактивного сульфата кальция пере-

сыщение возникает почти сразу. Кроме того, относительно хорошо растворимые кристаллические осадки сульфата кальция менее склонны к образованию пересыщенных растворов: $[(C—C_0)/C_0]_{макс}$ достигает только 0,2 (рис. V.5), да и само пересыщение менее устойчиво. Нужно также заметить, что у всех солей с удельной активностью 0—1 *мкюри/г* растворение протекает практически одинаково.

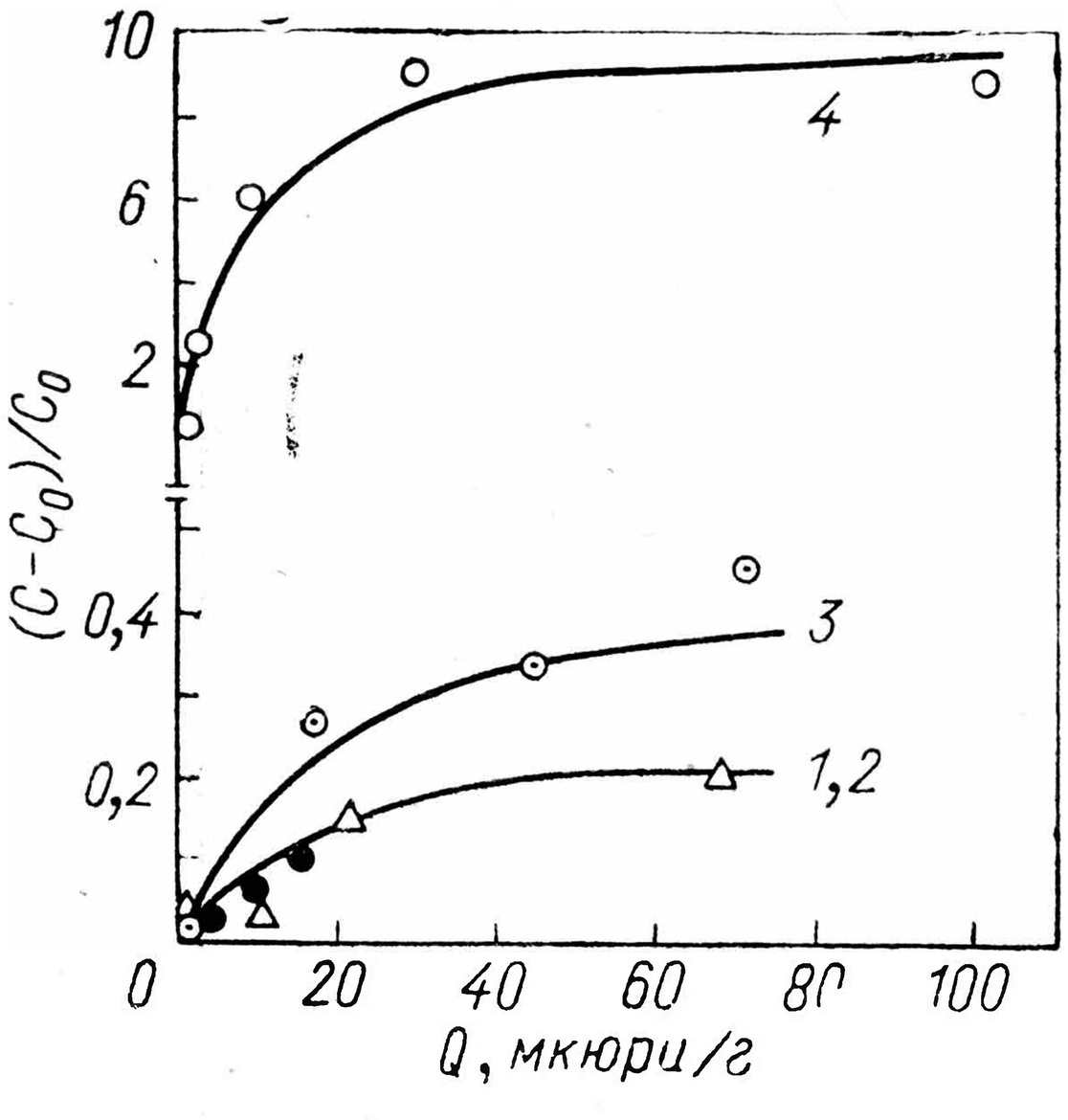



Рис. V.5. Максимальное относительное пересыщение растворов над радиоактивными кристаллическими осадками:

*1* — $Ca^{*}SO_4 \cdot 2H_2O$ (●); *2* — $Ca^{*}SO_4 \cdot 2H_2O$ (△); *3* — $Sr^{*}SO_4$ (⊖); *4* — $BaSO_4$ (○). Температура опытов 25° С.

Действие самооблучения на растворение в данном случае сводится к влиянию на формирование самих кристаллов в процессе их роста. Как было показано, высокоактивные кристаллические осадки более неоднородны как по размерам, так и по структуре (см. IV.1). Именно эти особенности влияют на переход ионов в жидкую фазу, дальнейшее самооблучение практически никакой роли не играет. Вследствие этого нет принципиальных различий в поведении $Ca^{*}SO_4 \cdot 2H_2O$ и $Ca^{*}SO_4 \cdot 2H_2O$, хотя радиоактивные изотопы находятся в анионе и катионе.

Устойчивость пересыщенных растворов определяется во многом скоростью перекристаллизации твердой фазы, а этот процесс, как известно, идет быстрее у хорошо растворимых солей. Поэтому равновесие над $Ca^{*}SO_4$ наступает уже через 10—15 *ч*, а у $Ba^{*}SO_4$ (29 *мкюри/г*) даже через 150 *ч* сохранялось достаточно высокое пересыщение (см. рис. V.4).

Растворимость исследуемой соли влияет также на скорость достижения максимального пересыщения (табл. V.5). Как видно из табл. V.5, при почти одинаковой дисперсности кристаллических осадков состояние пересыщения наступает значительно быстрее у хорошо растворимых препаратов. Влияние собственного излуче-

Таблица V.5

**Время достижения максимального пересыщения между радиоактивными осадками и раствором**

| Вещество | Удельная активность, *мкюри/г* (к моменту опытов) | Размер частиц осадка, *мкм* | Растворимость, *мг/л* [55] | $[(C-C_0)/C_0]_{макс}$ | Время достижения $[(C-C_0)/C_0]_{макс}$, *ч* |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ba\overset{*}{S}O_4$ | 10 | 1 (10%), 1—5 | 2,3 | 6,0 | 15 |
| $Sr\overset{*}{S}O_4$ | 45 | 2 (10%), 2—30 | 114 | 0,35 | 6 |
| $Ca\overset{*}{S}O_4 \cdot 2\,H_2O$ | 21 | 2 (9%), 2—19 | $2{,}08 \cdot 10^3$ (в пересчете на $CaSO_4$) | 0,18 | 1 |
| $Ca\overset{*}{S}O_4 \cdot 2\,H_2O$ | 16 | 2 (6%), 2—44 | То же | 0,1 | 1 |
| $Sr\overset{*}{S}O_4$ | 0* | 2 (10%), 2—30 | 114 | 0,35 | 5 |

* Кристаллы выдержаны 5 лет, исходная активность равнялась 45 *мкюри/г*.

ния радиоактивных солей здесь не проявляется, поскольку основное значение имеют процессы массопереноса в жидкой фазе, которые зависят для тонкодисперсных систем главным образом от количества вещества в растворе, размеров частиц осадка и рельефа поверхности отдельных кристаллов. β-Частицы с энергией $\sim 0{,}2$ *Мэв,* испускаемые $Ca^{45}$ и $S^{35}$, не могут заметно влиять на структуру готовых кристаллических осадков, а тем более на массоперенос в ходе перекристаллизации соли. Это также подтверждается опытами с радиоактивными кристаллами $Sr\overset{*}{S}O_4$, выдержанными в течение трех лет, когда содержание радиоактивных изотопов уменьшилось в 1000 раз. Однако закономерности образования пересыщенных растворов остались теми же (см. табл. V.5).

Крупнокристаллические хорошо перекристаллизованные радиоактивные соли даже труднорастворимых веществ не образуют пересыщенных растворов. Очень редко наблюдается незначительное коллоидообразование. При соотношении фаз

0,2 *г*:100 *мл* ($BaSO_4$ и $SrSO_4$) и 2 *г*:100 *мл* ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) равновесие между раствором и осадком устанавливается в течение первого часа. Величина растворимости не зависит от удельной активности кристаллов и составляет для $Ba\overset{*}{S}O_4$ 2,44±0,08 *мг/л*, $Sr\overset{*}{S}O_4$ 113±2 *мг/л* и $Ca\overset{*}{S}O_4$ 2,07±0,02 *г/л*, что соответствует справочным данным [55] (см. табл. V.5).

Крупные свежеприготовленные кристаллические осадки (перекристаллизация велась 1 *ч*) во многих отношениях похожи на свежеприготовленные тонкодисперсные образцы. Также сначала наблюдалось увеличение относительного пересыщения, а затем медленное понижение $(C—C_0)/C_0$ до истинно равновесного значения. Однако изменение $(C—C_0)/C_0$ было во всех случаях гораздо менее значительным. Например, максимальное пересыщение для $Sr\overset{*}{S}O_4$ с удельной активностью 45 *мкюри/г* равнялось 0,2, а для $Ca\overset{*}{S}O_4$ (21 *мкюри/г*) — всего 0,06 [54].

Из приведенного экспериментального материала можно сделать вывод, что свежеприготовленные радиоактивные осадки даже с крупным размером частиц, обладающие микронеоднородностями рельефа поверхности, склонны к образованию коллоидов, что увеличивает кажущуюся растворимость исследуемых солей, определяемую без центрифугирования жидкой фазы, особенно для малорастворимых препаратов. Это обстоятельство снижает точность радиометрических и аналитических определений содержания солей в жидкой фазе, так как захват коллоидов при отборе проб довольно произволен, если не ведется центрифугирование. Эти коллоиды у растворимых солей неустойчивы. Например, после 24-часового отстаивания их количество заметно уменьшается, в отдельных случаях даже на ~50%.

Возникновение коллоидов, по-видимому, происходит как в процессе формирования кристаллических осадков, так и в ходе их растворения. Если же в первом случае это сводится к образованию частиц очень малого размера, то во втором накладываются процессы самопептизации радиоактивных образцов под влиянием собственного излучения. Очевидно, на появление коллоидных растворов может оказывать значительное стимулирующее действие и заряжение радиоактивных ионных кристаллов [46, 47].

Свежеприготовленные и неперекристаллизованные осадки даже с крупным размером частиц, не говоря уже об обычных полидисперсных системах, имеют различную структуру поверхности, что и определяет увеличение кажущейся растворимости свежих образцов. Действительно, разрыхление поверхности эквивалентно повышению дисперсности, так как на гранях кристаллов появляются микротрещины, наросты, отдельные микробугорки, обладающие, согласно формуле (V.2), повышенной растворимостью. Перекристаллизация сглаживает поверхность неоднородных кристаллов, совершенствуя их. В результате этого $(C—C_0)/C_0$ стремится постепенно к нулю.

Таким образом, на растворение радиоактивных кристаллических осадков изученных сульфатов решающее влияние оказывают дисперсность и структура поверхности отдельных частиц. Не проявляется влияние радиационных дефектов, образующихся в ходе самооблучения кристаллов, и только в отдельных случаях отмечены явления, зависящие от заряда поверхности. Последний фактор, вероятно, может иметь существенное значение при растворении радиоактивных солей в условиях малого насыщения растворителя, когда окружающая кристалл жидкая фаза обладает низкой электропроводностью. Заряжение поверхности и дефекты кристаллической решетки обычно действуют на кинетические, но не на равновесные параметры растворения. Степень влияния радиационных дефектов в «чистом виде» (ион-радикалы, центры окраски и др.) на кинетику перекристаллизации при растворении дисперсных кристаллических осадков сульфатов определить крайне трудно, поскольку в исследуемых кристаллах микроизменения структуры и дефекты решетки существуют вместе; даже при отжиге они исчезают одновременно. Однако эксперименты с хорошо перекристаллизованными, почти монодисперсными солями (поверхность у них сглажена, но радиационные дефекты в объеме остаются) дают право считать, что решающим фактором в ходе растворения при данных условиях опытов являются нарушения структуры поверхности радиоактивных кристаллов.

Выводы, полученные с радиоактивными кристаллическими осадками сульфатов бария, стронция и кальция, в общих чертах применимы и к другим системам типа радиоактивные соли — раствор. Однако всегда нужно

учитывать конкретные условия опытов, которые могут сильно отличаться и влиять на конечные результаты. Например, при высокой энергии частиц ($\sim 1$ *Мэв*) и концентрации излучателя, находящегося в исследуемом препарате, по мере выдержки кристаллов поверхность будет сильно разрушаться, а отдельные кристаллы даже самодиспергируются (см. гл. IV). Это, по-видимому, должно способствовать повышению кажущейся растворимости и коллоидообразования.

На основании полученного экспериментального материала можно также заключить, что для уменьшения (и полного снятия) влияния самооблучения и внешнего облучения на процесс растворения труднорастворимых соединений необходимо работать с хорошо перекристаллизованными солями.

* * *

В заключение остановимся на некоторых опытах с облученными ускоренными электронами кристаллическими осадками сульфатов бария, стронция и кальция [56, 57]. Облучение кристаллов выполнялось в атмосфере инертного газа, энергия электронов составляла 750 *кэв*. Изучалось образование пересыщенных водных растворов, т. е. растворение твердой фазы велось в ограниченном объеме растворителя.

Как это было установлено для аналогичных радиоактивных солей, кажущаяся растворимость возрастала с повышением поглощенной дозы (заметные эффекты были при дозе $\geqslant 10^{19}$ *эв/г*). Одновременно по мере перекристаллизации относительное пересыщение плавно уменьшалось, стремясь к нулю. Если жидкую фазу сменить хотя бы один раз, то вторичного пересыщения не наблюдалось [56, 57].

Изменение степени пересыщения над труднорастворимыми дисперсными кристаллическими солями, очевидно, можно объяснить следующим образом. Известно, что при облучении ионных кристаллов наряду с появлением радиационных дефектов в объеме на их поверхности образуются многочисленные довольно крупные нарушения типа ямок испарения, бугорков роста, трещин микрокристаллитов и т. д. Количество этих нарушений тем больше, чем выше поглощенная доза излучения и энергия бомбардирующих частиц. Такие радиацион-

ные изменения структуры поверхности, очевидно, эквивалентны увеличению доли мелких частиц в дисперсной системе, и в результате этого растворимость должна повыситься. Кроме того, следует принять во внимание растрескивание кристаллов при высоких дозах.

В случае высоких поглощенных доз максимальное пересыщение достигалось быстрее (табл. V.6). Последнее также указывает на повышение неоднородности поверхности облученных препаратов с ростом поглощенной дозы.

**Таблица V.6**

**Время достижения максимального пересыщения облученных осадков сульфатов бария и стронция [56,57]**

| Поглощенная доза, *эв/г* | Время достижения $[(C-C_0)/C_0]_{макс}$, *ч* | |
|---|---|---|
| | $BaSO_4$ | $SrSO_4$ |
| 0 | 26 | 20 |
| $6 \cdot 10^{20}$ | 19 | 11 |
| $3 \cdot 10^{22}$ | 11 | 8 |
| $4 \cdot 10^{23}$ | 1 | 5 |

Конечно, и в данных опытах истинное равновесие между жидкой и твердой фазами достигается за счет перекристаллизации. Нужно также учитывать, что перекристаллизации могут способствовать и радиационные дефекты, образующиеся в кристаллической решетке.

Как известно, радиационные нарушения в твердых телах (микронеоднородности рельефа, дефекты кристаллической решетки) отжигаются при нагревании, а свойства таких образцов восстанавливаются. Действительно, двухчасовое прокаливание при 400° С практически нацело снимало воздействие бомбардировки электронами на $BaSO_4$ и $SrSO_4$ (поглощенная доза $3 \cdot 10^{22}$ *эв/г*): кривые растворения отожженных и необлученных препаратов совпали в пределах погрешности опыта. Одновременно изменился цвет кристаллов; первоначально серо-голубые облученные осадки стали опять, как и до облучения, белыми, что указывает на исчезновение в них ион-радикалов $SO_4^-$, $SO_3^-$ и $SO_2^-$, которые также могли влиять на скорость перекристаллизации.

Таким образом, изменение растворимости облученных сульфатов бария, стронция и кальция подчиняется в общих чертах тем же закономерностям, что и для радиоактивных кристаллических осадков. Образование пересыщенных растворов в данных системах определяется радиационными нарушениями структуры поверхности и, по-видимому, незначительным диспергированием кристаллов в ходе облучения.

## V.3. Гетерогенный изотопный обмен

Известно, что гетерогенный обмен с участием твердых тел в большинстве случаев определяется состоянием поверхности и кристаллической решетки исследуемых образцов [58—61]. Поэтому определенный интерес представляет изучение кинетики распределения ионов между жидкой фазой и радиоактивными кристаллами, содержащими различные объемные и поверхностные дефекты.

Среди разнообразных определений изотопного обмена, частным случаем которого является ионный обмен, по-видимому, наиболее удачной является формулировка, данная в работе [61]: «Изотопным обменом называется любой процесс, не приводящий к обычным химическим или физическим изменениям системы, в результате которого изменяется распределение изотопов между различными химическими формами, разными фазами или внутри молекул».

В основе обмена изотопов лежат различные механизмы: переходы электронов, атомов или молекул, а также радикалов, сопровождающиеся разрывом одних и образованием других химических связей. Известны многочисленные случаи обмена, когда перераспределение изотопов определяется чисто физическими процессами (испарение, перекристаллизация, диффузия и т. д.). Нужно отметить, что обычно при изучении кинетики обменных реакций с помощью радиоактивных изотопов совершенно пренебрегают эффектами самооблучения, рассматривая исследуемую систему как химически однородную, приписывая изотопу лишь роль индикатора.

При обмене в гетерогенных системах, например твердое тело — жидкость или газ, меченые (радиоактивные) атомы обычно сначала распределены равномерно

в одной из фаз. Выравнивание концентраций обменивающихся атомов в этом случае может осуществляться либо путем многократной перекристаллизации твердой фазы (например, в растворе), либо вследствие реакции обмена на поверхности раздела фаз с последующей диффузией обменивающихся атомов внутрь твердого тела. Диффузия в объеме идет очень медленно и не может вести к быстрому перераспределению атомов между фазами.

Обмен атомами или ионами, как правило, включает стадии разрыва химических связей, образование неустойчивых комплексов, а в гетерогенных системах он в значительной мере зависит от структуры твердой фазы (если в обмене участвует и твердое тело) [58—62]. Поэтому ионизирующее излучение должно оказывать стимулирующее действие на обмен [62].

В 1955 г. Гордон и Харт обнаружили, что γ-излучение $Co^{60}$ ускоряет обмен дейтерия между водой и газообразным $D_2$ [63]. Такие же результаты получены в работе [64] при исследовании влияния облучения ($Co^{60}$) на водородный обмен между водой и изоамилтиолом. Я. М. Варшавский и др. [65] показали, что без облучения вообще не идет обмен дейтерием в системе газ—полимер. Значительно ускоряется реакция

$$C^{18}O_2 + C^{16}O_2 \rightleftarrows 2CO^{16}O^{18} \qquad (V.3)$$

в ходе облучения газовой смеси электронами (15 *Мэв*, 105 *рад/ч*) [66].

Обменные реакции в гетерогенных системах могут эффективно ускоряться под влиянием облучения нейтронами [67, 68].

Заслуживают внимания результаты, полученные в работе [68] по гетерогенному обмену между трехокисью хрома и хроматом калия. Облученный в реакторе потоком тепловых нейтронов [$10^{13}$ *нейтрон/(см²·сек)*] и γ-квантов в течение 5 *ч* окисел хрома смешивали с гранулами хромата калия размером 3 *мкм* и длительное время прокаливали при 250, 350 и 500° С. Затем в $K_2CrO_4$ определяли перешедший из $\overset{*}{C}rO_3$ радиоактивный $Cr^{51}$. Когда облученный $\overset{*}{C}rO_3$ помещали в раствор хромата, то никакой обмен не наблюдали. Однако в первом случае обмен достигал нескольких десятков процентов. Подобные результаты были получены для

кристаллических комплексов кобальта разного типа после облучения одного из компонентов в реакторе. Так, Нат и др. показали, что обмен в твердых комплексных соединениях кобальта «открытого типа» с перераспределением атомов кобальта между различными валентными состояниями ускоряется под влиянием реакторного излучения [62]. Без воздействия нейтронов и γ-квантов обмен идет очень медленно. Авторы предполагают, что обмену предшествует захват свободных электронов ионами кобальта, и этот процесс инициируется излучением.

Самооблучение также оказывает заметное стимулирующее действие на процессы обмена. Так, перераспределение ионов $SO_4^{2-}$ между диэтилсульфатом и серной кислотой, меченной $S^{35}$ (0,2—0,5 *мкюри* во всей системе), ускоряется за счет образования радикалов $C_2H_5^+$ и $SO_4^-$ под влиянием β-излучения $S^{35}$ [69]. Сокращение времени полуобмена в растворах ацетона между органическими комплексами двухвалентной платины в зависимости от удельной активности содержащихся элементов ($Cl^{36}$ и $Br^{80}$) было отмечено в работе [70].

Мягкое β-излучение $S^{35}$, находящейся в кристаллах сульфата стронция, повышает на 20% при 40° С степень обмена в системе $Sr\overset{*}{S}O_4$—$Na_2SO_4$ по сравнению с опытами, когда $S^{35}$ содержится в жидкой фазе [71].

Наиболее полно влияние собственного излучения твердой фазы на изотопный обмен было изучено на примере системы $SO_3$ (газ) — $K_2\overset{*}{S}O_4$, температура 840° С [72—76]. Исходные препараты сульфата калия готовились путем введения в раствор $K_2SO_4$ небольшого количества радиоактивного по сере ($S^{35}$, чистый β-излучатель, $\overline{E}_\beta \approx 60$ *кэв*) сульфата натрия с последующим выпариванием и прокаливанием кристаллов при 800° С. Удельная активность $K_2\overset{*}{S}O_4$ достигала 130 *мкюри/г*. Зависимость степени обмена от удельной активности показана на рис. V.6.

Предполагается, что в обоих случаях обмен серы идет путем взаимодействия молекул $SO_3$ с анионами $SO_4^{2-}$ на поверхности и образованием промежуточных ионов типа $S_2O_7^{2-}$. Следовательно, начальный рост степени обмена (см. рис. V.6) может определяться

появлением положительного заряда на поверхности радиоактивной твердой фазы за счет непрерывной эмиссии β-частиц; дальнейший спад объясняется нейтрализацией положительных зарядов по мере ионизации окружающей среды. Наконец, резкое возрастание обмена на последнем участке кривой вызвано «активированием» решетки сульфата калия и молекул $SO_3$ под действием β-частиц. Последнее было проверено сравнением результатов, приведенных на рис. V.6, с данными, полученными в результате внешнего облучения $K_2SO_4$ ускоренными электронами [72]. Дозы внешнего облучения, с которых начиналось влияние излучения на обмен, и дозы, полученные за счет самооблучения $K_2\overset{*}{S}O_4$ β-частицами с удельной активностью, отвечающей началу третьего участка на кривой рис. V.6, примерно совпадают.

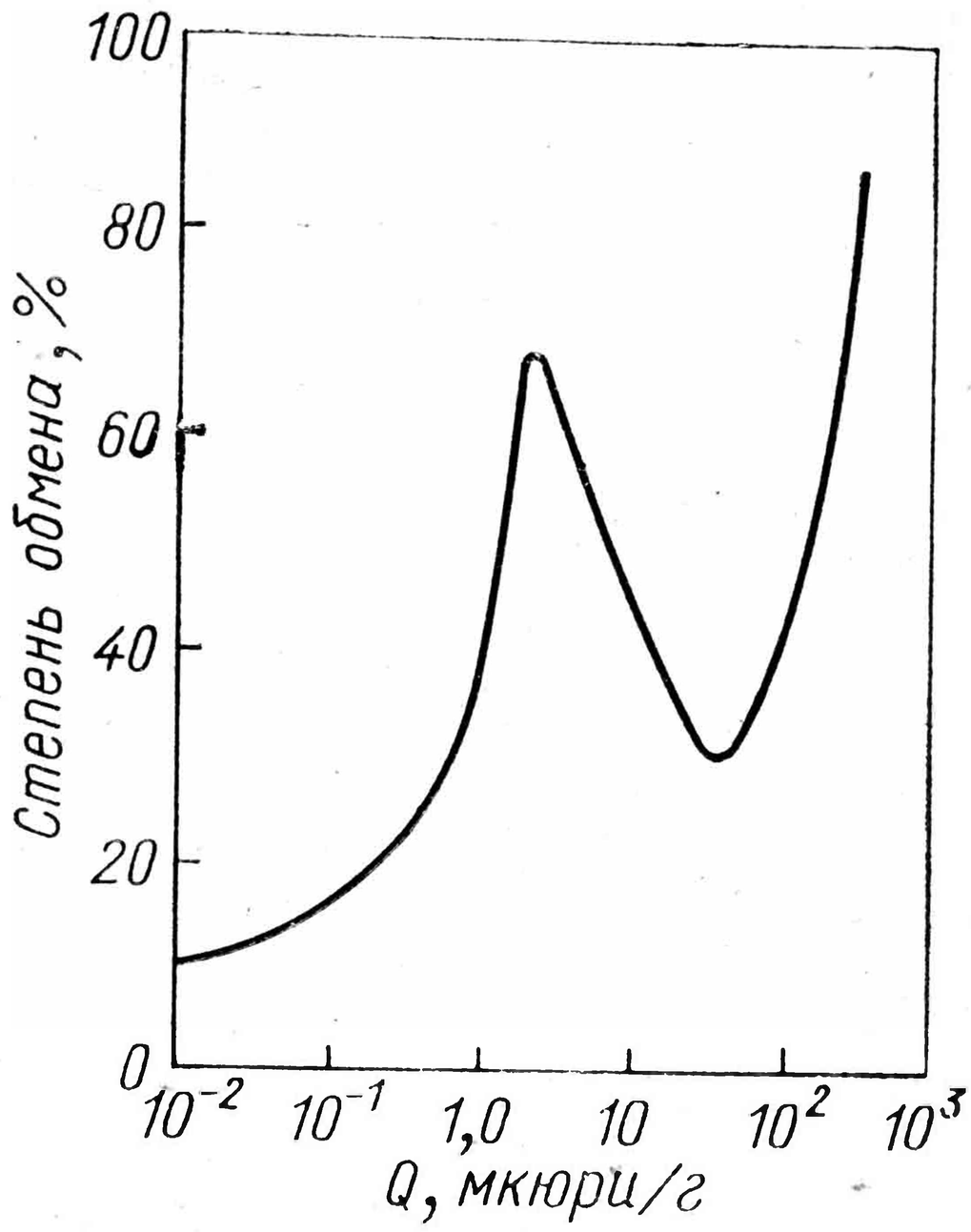



Рис. V.6. Зависимость степени обмена от удельной активности $Q$ $K_2\overset{*}{S}O_4$ (840° С) [74]. Аналогичные результаты были получены также для системы $Na_2\overset{*}{S}O_4$—$SO_3$.

Эффекты, аналогичные описанным, наблюдались при обмене кислорода в системе $Na_2\overset{*}{S}O_4^{16}$—$O_2^{18}$ в интервале температур 600—800° С [77].

Для тонкодисперсных кристаллических осадков обмен ионов между твердыми соединениями и их насыщенными растворами осуществляется главным образом путем непрерывно идущей перекристаллизации, постоянно обновляющей не только поверхность граней кристаллов, но и их объем [61]. Зависимость скорости обмена от степени развития поверхности наглядно показана в работах [60, 78—80]. Было установлено, что обмен $\overset{*}{Ag}$ или аниона галогена в растворе с осадком галогенида серебра замедляется и, наконец, вовсе прекращается по мере старения осадка, ведущего к укрупнению зерен и уменьшению их поверхности (от-

дельных кристаллов). В этих системах удалось однозначно показать, что скорость обмена совпадает со скоростью миграции ионов от поверхности в объем кристаллов. Например, в случае AgBr распределение ионов $\overset{*}{Br}^-$ между раствором и осадком идет главным образом путем перекристаллизации, тогда как быстрый обмен $\overset{*}{Ag}^-$ с тем же осадком осуществляется в результате диффузии ионов в капилляры и трещины кристалла [81]. Диффузия ионов $Ag^-$ в объеме решетки в данном случае имеет подчиненное значение.

В связи с вопросом старения осадков были подробно исследованы реакции гетерогенного изотопного обмена между слаборастворимыми солями и их насыщенными растворами [79, 82, 83]. За меру старения принималась степень изотопного обмена в гетерогенных системах. У состарившегося (мелкие кристаллы или микронаросты на гранях растворились, крупные частицы осадка выросли) в растворе осадка поверхность меньше и обмен замедляется. Например, полный обмен свинца между 0,3 *г* свежего сульфата свинца и 30 *мл* 0,0024 *М* водного раствора нитрата свинца завершается в течение 3 *мин*, в то время как осадок, предварительно выдержанный 48 *мин* в своем насыщенном растворе, обменивается за то же время только на 35%. Старение осадков в водных средах обусловлено главным образом перекристаллизацией, которая идет медленнее, если кристаллы растворимы хуже. Если растворимость соединения очень мала, то старение идет очень медленно. Одновременно перекристаллизация зависит от дисперсности, для маленьких кристаллов степень обмена велика и является функцией размера частиц [84—86].

Опыты, выполненные с радиоактивными кристаллическими осадками сульфатов бария, стронция, кальция и калия в насыщенных водных растворах их нерадиоактивных солей, показали, что скорость гетерогенного изотопного обмена в этих системах при определенных условиях зависит от концентрации радиоактивного изотопа в твердой фазе [87—90].

Изотопный обмен серы в сульфогруппе практически отсутствует [58, 59, 71, 91], поэтому выравнивание концентраций изотопов между жидкой и твердой фазами в данном случае идет за счет перераспределения сульфат-ионов между фазами в ходе поверхностного обмена,

перекристаллизации или диффузии в объеме кристаллов. Поверхностная, быстрая стадия имеет место как для процесса, регулируемого перекристаллизацией твердой фазы, так и для диффузионного механизма (рис. V.7). Аналогичные зависимости степени обмена

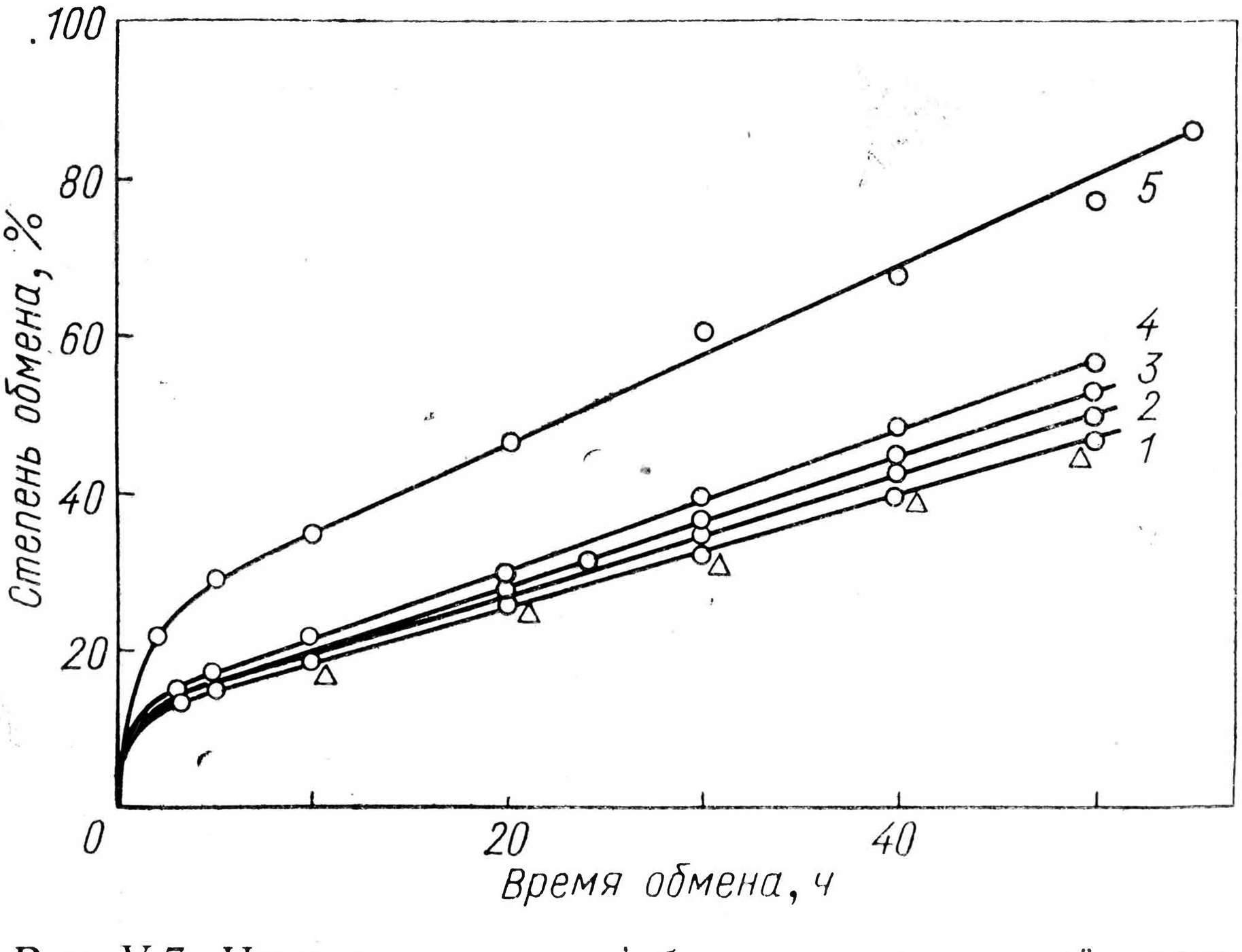



Рис. V.7. Изменение степени обмена при различной удельной активности $K_2\overset{*}{S}O_4$, *мкюри/г*:

*1* — 0,2; *2* — 0,4; *3* — 1,6; *4* — 2,5; *5* — 1,6 (кристаллы предварительно заморожены в жидком азоте); ○ — радиоактивные кристаллы; △ — радиоактивная жидкая фаза. Температура опытов 25° С [88].

*F* от времени были получены и для сульфата бария, кальция и стронция *.

Как видно из рис. V.7, обмен между кристаллическими осадками сульфата калия и его насыщенным раствором протекает довольно быстро, особенно в начальной стадии (почти в 20 раз быстрее, чем в объеме). Поверхностный обмен, как правило, завершается в течение первого часа, что видно по изгибу в начальной части кривых.

Эти закономерности характерны для всех исследованных кристаллических осадков сульфатов.

---

* Описываемые эксперименты по обмену в системе $Me_n\overset{*}{S}O_4$ (тв.) $\rightleftarrows Me_nSO_4$ (ж.) выполнялись с монодисперсными тщательно перекристаллизованными осадками, когда пересыщение в твердой фазе практически отсутствует.

Наиболее глубокий и быстрый обмен (но никогда не до конца) $SO_4^{2-}$-ионами наблюдается в случае хорошо растворимого сульфата калия. Последнее косвенно указывает на решающее значение перекристаллизации при обмене $SO_4^{2-}$-ионов в исследуемых системах. При дан-

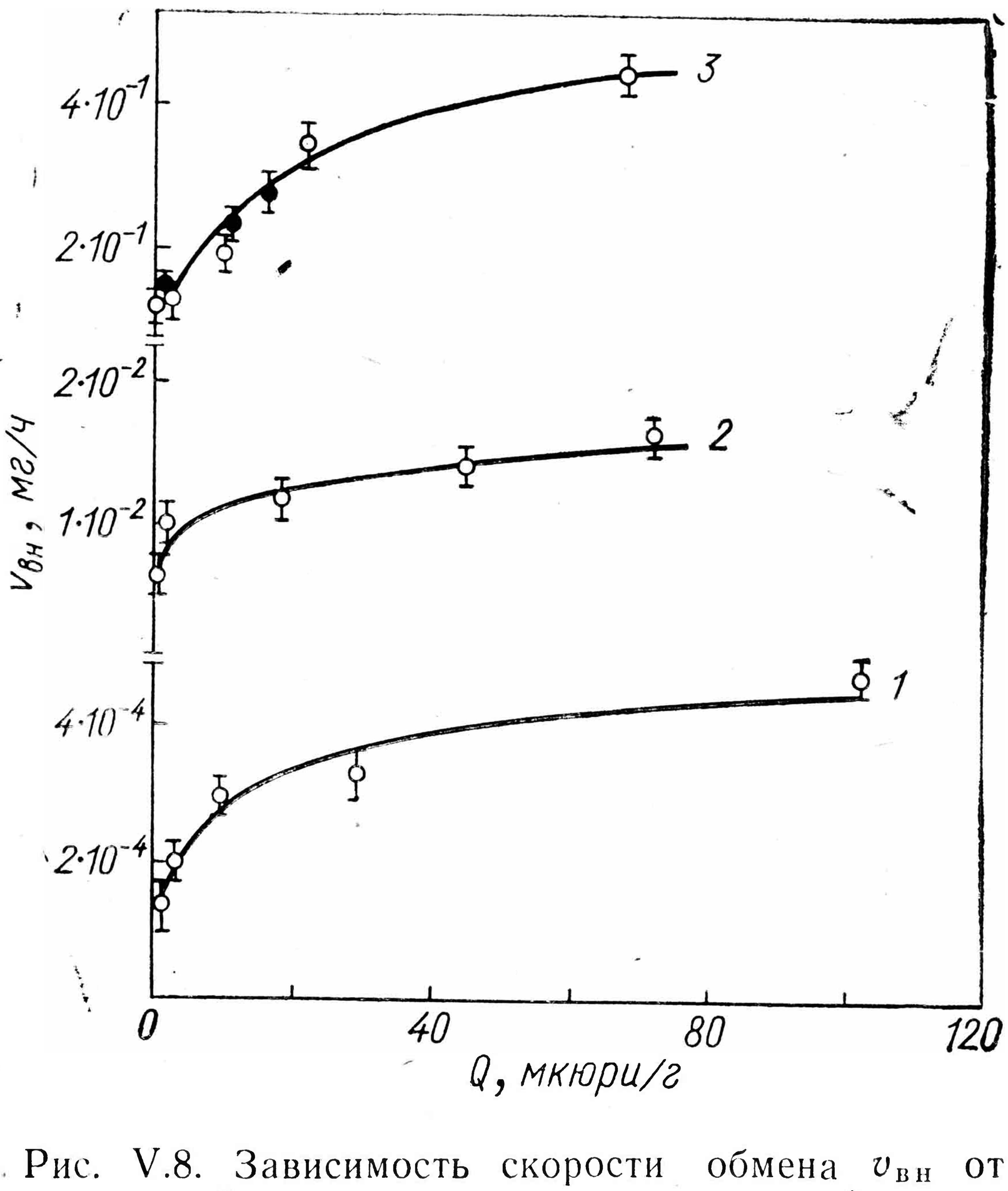



Рис. V.8. Зависимость скорости обмена $v_{вн}$ от удельной активности кристаллов сульфатов:

*1* — $Ba\overset{*}{S}O_4$; *2* — $Sr\overset{*}{S}O_4$; *3* — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. ○ — введена радиоактивная сера; ● — кристаллы содержат $Ca^{45}$. Температура опытов 25° С [89, 90].

ных размерах частиц осадков обмен не превышал 45% у $Ba\overset{*}{S}O_4$, 50—52% — у $Sr\overset{*}{S}O_4$, около 70—75% — у $Ca\overset{*}{S}O_4 \cdot 2H_2O$, $\overset{*}{C}aSO_4 \cdot 2H_2O$ и $K_2\overset{*}{S}O_4$ [88—90]. Нужно также заметить, что при всех прочих равных условиях объемный процесс увеличивается с ростом содержания радиоактивного изотопа в твердой фазе. Например, для $K_2SO_4$ через 50 *ч* $F_{вн}=47\%$ при удельной активности 0,2 *мкюри/г*, а при 2,5 *мкюри/г* $F_{вн}\approx 58\%$. Еще более заметно влияние самооблучения для менее растворимых сульфатов бария, стронция и кальция (рис. V.8).

Из рис. V.8 можно сделать вывод, что по мере увеличения активности твердой фазы скорость обмена плавно возрастает, стремясь к постоянному значению. Причем введение эквивалентных количеств радиоактивного катиона ($Ca^{45}$) или аниона ($\overset{*}{S}O_4^{2-}$) внутрь кристаллов оказывает почти равное влияние на обмен (радиоактивные характеристики $S^{35}$ и $Ca^{45}$ почти одинаковы). Заметим, что при удельной активности твердой фазы $\leqslant 0{,}5$ *мкюри/г* скорость гетерогенного обмена во всех опытах практически можно считать постоянной.

Перераспределение сульфат-ионов между раствором и кристаллами, очевидно, не может осуществляться путем диффузии в твердой фазе. Вероятность этого процесса для ионов $SO_4^{2-}$ с радиусом 2,3 Å пренебрежимо мала, а центральный атом серы в соединениях типа $MeSO_4$ не участвует в реакциях обмена [58, 59]. Действительно, коэффициенты самодиффузии, которые были определены по значениям скорости обмена $v_{вн}$ для сульфата калия (считая кристаллы сферическими), имеют порядок $10^{-5}$—$10^{-9}$ *см²/сек* [88]. Эти величины более характерны для диффузии в жидкостях и капиллярах, чем в твердой фазе [60]. Следовательно, обмен в данном случае реализуется путем многократной перекристаллизации осадков или в результате диффузии раствора по трещинам и капиллярам кристаллов с последующим обменом на внутренних поверхностях [61, 81, 89, 93].

В жидкой фазе перераспределение радиоактивных анионов идет по ионно-диссоциативному механизму [58, 61].

Опыты по изучению перераспределения микроколичеств радиоактивного церия между кристаллами $K_2\overset{*}{S}O_4$ и их насыщенным раствором также указывают на существенную роль перекристаллизации в исследуемых системах [87]. Было установлено, что $Ce^{141}$, находящийся в сульфате калия, переходит в жидкую фазу по мере совершенствования осадка. Кроме того, были получены авторадиограммы первоначально неактивного сульфата калия после длительного перемешивания его с радиоактивным раствором $K_2\overset{*}{S}O_4$, которые показали, что в результате обмена атомы радиоактивной серы располагаются по трещинам, порам (внутренние поверхности) и внешней поверхности кристалла.

Очевидно, стимулирующее действие на гетерогенный обмен оказывают и радиационные дефекты, которые ускоряют как поверхностный процесс, так и перекристаллизацию. Их роль особенно велика, когда строение поверхности радиоактивных препаратов одинаково и пересыщенные растворы не образуются. Кривая 5 на рис. V.7 подтверждает эту точку зрения: после замораживания $K_2\overset{*}{S}O_4$, когда в нем повысилась концентрация радиационных дефектов, скорость обмена заметно выросла. Отдельные эксперименты, выполненные с облученными нерадиоактивными образцами $K_2SO_4$ и $SrSO_4$, также показали, что и внешнее облучение (электроны) несколько ускоряет обмен сульфат-ионов между кристаллическими осадками и раствором.

Вообще для процессов изотопного обмена характерен «эффект накопления», заключающийся в том, что по мере хранения радиоактивных кристаллов скорость обмена возрастает [76, 77]. Это явление указывает на важную роль накапливающихся радиационных нарушений кристаллической решетки, вызванных радиоактивным распадом.

Нагревание радиоактивных препаратов в данном случае должно вести главным образом к отжигу радиационных дефектов (поверхность практически однородна), возникающих в кристаллах при самооблучении. И если

Таблица V.7

**Изменение скорости объемного гетерогенного обмена радиоактивных препаратов после двухчасового отжига при 400 °С**

| Вещество | Удельная активность твердой фазы, *мкюри/г* | $v_{вн}$, *мг/ч* | |
|---|---|---|---|
| | | до отжига | после отжига |
| $Sr\overset{*}{S}O_4$ | 0 | $0{,}9\cdot10^{-2}$ | $0{,}8\cdot10^{-2}$ |
| | 0,8 | $1{,}0\cdot10^{-2}$ | $0{,}7\cdot10^{-2}$ |
| | 18 | $1{,}2\cdot10^{-2}$ | $0{,}6\cdot10^{-2}$ |
| | 45 | $1{,}4\cdot10^{-2}$ | $0{,}9\cdot10^{-2}$ |
| | 72 | $1{,}6\cdot10^{-2}$ | $0{,}8\cdot10^{-2}$ |
| $Ba\overset{*}{S}O_4$ | 0 | $1{,}6\cdot10^{-4}$ | $1{,}4\cdot10^{-4}$ |
| | 3 | $2{,}0\cdot10^{-4}$ | $1{,}3\cdot10^{-4}$ |
| | 10 | $3{,}0\cdot10^{-4}$ | $1{,}2\cdot10^{-4}$ |
| | 29 | $3{,}3\cdot10^{-4}$ | $1{,}7\cdot10^{-4}$ |
| | 102 | $4{,}7\cdot10^{-4}$ | $1{,}6\cdot10^{-4}$ |

дефекты влияют на обмен, то его скорость после термической обработки кристаллов должна уменьшаться (табл. V.7).

Результаты опытов, приведенных в табл. V.7, показывают, что после термической обработки скорость гетерогенного изотопного обмена заметно уменьшилась и стала у всех образцов почти одинаковой. Эти опыты, к сожалению, не дают однозначного количественного результата, поскольку прокаливание влияет как на количество дефектов, так и на структуру поверхности. Однако они подтверждают значительную роль радиационных дефектов в процессе гетерогенного изотопного обмена. Заметим, что поверхность и дисперсность сульфатов стронция и бария после отжига практически не изменились.

Обнаруженные явления нельзя приписывать радиационнохимическим процессам в растворе и влиянию изменения жидкой фазы на кристаллы, поскольку радиоактивных изотопов в растворе перед опытами не было. Кроме того, в опытах с $K_2SO_4$(тв.) и радиоактивной жидкой фазой (до 0,5 *мкюри/г* растворенной соли) не были замечены никакие изменения в скорости обмена.

Материал, представленный в данном параграфе, показывает, что процессы обмена (гетерогенного и гомогенного) весьма чувствительны к действию излучения. Это объясняется тем, что обмен идет или через промежуточные соединения с передачей электронов, или с участием дефектов кристаллической решетки (гетерогенный процесс), образование которых стимулируется излучением.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Simnad M., Smoluchowski R.** J. Chem. Phys., **23**, 1961 (1955).
2. **Наумов А. Ф.** В кн.: Тезисы докладов конференции «Изменение свойств материалов под действием излучений». Томск, Изд. ТПИ, 1961, с. 36.
3. **Савинцев П. А., Берзина И. Г.** Там же, с. 38.
4. **Наумов А. Ф.** В сб.: Действие излучений на материалы. Вып. 2. Новосибирск. Изд. ТГУ, 1963, с. 108.
5. **Савинцев П. А.** Там же, с. 90.
6. **Наумов А. Ф., Савинцев П. А.** «Изв. Томского политехнич. ин-та», 1965, **140**, с. 146.
7. **Громов В. В., Беспалова Т. Н.** В сб.: Радиационная физика. Ионные кристаллы. Т. 4. Рига, «Зинатне», 1966, с. 53.
8. **Беспалова Т. Н. и др.** В кн.: Тезисы межвузовской конференции по радиационной физике. Томск, Изд. ТГУ, 1967, с. 23.
9. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1968, **179**, с. 144.

10. **Громов В. В., Беспалова Т. Н.** «Химия высоких энергий», 1968, **2**, с. 263.
11. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1968, **178**, с. 397.
12. **Берзина И. Г., Савинцев П. А.** «Кристаллография», 1962, **7**, с. 159.
13. **Берзина И. Г., Савинцев П. А., Берман И. Б.** «Кристаллография», 1962, **7**, с. 330.
14. **Gilman J. J.** In: Surface Chem. Metals and Semiconductors. N. Y.— L., J. Wiley. Sons. Inc., 1960, 136.
15. **Simkovich G., Wagner J. B.** J. Electrochem., 1963, **110**, p. 513.
16. **Здановский А. Б.** Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции. Л., Госхимиздат, 1956.
17. **Левич В. Г.** Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
18. **Burton W. K., Cabrera N.** Disc. Faraday Soc., 1949, **5**, p. 33.
19. **Burton W. K., Cabrera N.** Philos. Trans Roy Soc. London, A., 1951, **243**, p. 299.
20. **Курбатов В.** «Ж. общей химии», 1950, **20**, с. 1333.
21. **Берзина И. Г. и др.** «Кристаллография», 1961, **6**, с. 460.
22. **Cabrera N., Burton W. K.** Disc. Faraday Soc., 1949, **5**, p. 40.
23. **Мюллер Р. Л. и др.** «Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. физ. и хим.», 1959, № 16 (3), с. 106.
24. **Ревдель А. А., Горелик Г. Н.** «Ж. прикл. химии», 1964, **37**, с. 522.
25. **Савинцев П. А., Саратовский Д. Д.** «Докл. АН СССР», 1941, **33**, с. 4.
26. **Cilmore G. R., Neuton G.** Proceedings Nucl. and Radiation Chem. Symp. Poona, A. E. C. of India, 1967, p. 59.
27. **Савинцев П. А. и др.** «Тр. Томского политехнич. ин-та», 1962, **122**, с. 39.
28. **Громов В. В., Крылов В. С.** «Докл. АН СССР», 1970, **192**, с. 123.
29. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1967, **174**, с. 143.
30. **Балезин С. А. и др.** «Защита металлов», 1967, **3**, с. 742.
31. **Bovington C. H.** J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, **27**, p. 1975.
32. **Воробьев А. А.** «Изв. Томского политехнич. ин-та», 1965, **140**, с. 32.
33. **Спинкс Дж., Вудс Р.** Введение в радиационную химию. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1967, с. 357.
34. **Тиликс Ю. Е. и др.** «Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук», № 2, 1968, с. 71.
35. **Громов В. В.** «Химия высоких энергий». В печати, 1971.
36. **Traube J., Bchren W.** Z. Phys. Chem., 1928, **138A**, S. 85.
37. **Товбин М.** «Науков. записки», 1939, **4**, с. 155.
38. **Тананаев И. В.** «Тр. Всесоюз. конф. по аналитической химии», 1940, **1**, с. 175.
39. **Чалый В. П.** «Укр. хим. ж.», 1962, **28**, с. 1005.
40. **Ostwald W.** Z. phys. Chem., 1900, **34**, S. 495.
41. **Jones M., Partington J. R.** J. Chem. Soc., 1915, **107**, S. 1019.
42. **Dundon M. L.** J. Amer. Chem. Soc., 1923, **45**, p. 2658.
43. **Enüstin B. V., Turkevich J.** J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, p. 4502.
44. **Mikheev N. B.** Appl. Radiat. and Isotopes, 1959, **5**, p. 32.
45. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1965, **165**, 147.
46. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1960, **132**, с. 643.
47. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1960, **133**, с. 1111.
48. **Ramette R. W., Anderson O.** J. Inorg. and Nucl. Chem., 1963, **25**, p. 763.
49. **Спицын В. И., Зимаков И. Е.** «Докл. АН СССР», 1961, **138**, с. 130.

50. **Зимаков И. Е.** Автореферат кандидатской диссертации. М., ИФХ АН СССР, 1964.
51. **Спицын В. И., Мощанская Н. Г.** «Докл. АН СССР», 1960, **133,** с. 859.
52. **Мощанская Н. Г., Спицын В. И.** «Докл. АН СССР», 1967, **175,** с. 642.
53. **Глазкова И. Н. и др.** «Докл. АН СССР», 1969, **187,** с. 1335.
54. **Громов В. В.** Автореферат докторской диссертации. М., ИФХ АН СССР, 1969.
55. **Scidell A.** Solubilities of inorganic and metal organic compounds. V. 1. N. Y. Van Nostrand Comp., 1940.
56. **Громов В. В.** «Химия высоких энергий», 1968, **2,** с. 379.
57. **Громов В. В., Спицын В. И.** «Докл. АН СССР», 1968, **181,** с. 1410.
58. **Бродский А.** Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
59. **Гайсинский М. Н.** Ядерная химия и ее приложения. Перев. с франц., М., Изд-во иностр. лит., 1961, гл. 5.
60. **Мурин А. Н., Лурье Б. Г.** Диффузия меченых атомов и проводимость в ионных кристаллах. Л., Изд. ЛГУ, 1967.
61. **Рогинский С. З.** Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М., Изд-во АН СССР, 1956.
62. **Nath A. e. a.** A. E. C. India, 1965, No. AEET-216, p. 5.
63. **Gordon S., Hart E.** J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, p. 3981.
64. **Сакодынский К. И., Жаворонков Н. М.** «Докл. АН СССР», 1959, **129,** с. 391.
65. **Варшавский Я. М. и др.** «Докл. АН СССР», 1958, **118,** с. 315.
66. **Hirota K., Terosaki H.** Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, **35**, p. 1762.
67. **Zifferero M.** Ann. chimica (Rome), 1954, **44**, p. 555.
68. **Marchart H.** Nature, 1965, **206**, p. 822.
69. **Feng P. Y., Jacobson A.** Nature, 1959, **183**, p. 251.
70. **Гринберг А. А. и др.** «Радиохимия», 1967, **9,** с. 589.
71. **Gübel O., Wiesendanger H. M.** Helv. chim. acta, 1955, **38**, No. 3, p. 716.
72. **Спицын В. И. и др.** «Докл. АН СССР», 1960, **131,** с. 360.
73. **Спицын В. И., Михайленко И. Е.** «Докл. АН СССР», 1958, **121,** с. 319.
74. **Спицын В. И., Михайленко И. Е.** «Докл. АН СССР», 1960, **131,** с. 129.
75. **Спицын В. И., Михайленко И. Е.** «Атомная энергия», 1958, **5,** с. 463.
76. **Спицын В. И., Михайленко И. Е.** В кн.: Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 642.
77. **Спицын В. И., Фиников В. Г.** «Докл. АН СССР», 1960, **133,** с. 1381.
78. **Полесицкий А. Е., Мурин А. Н.** «Докл АН СССР», 1944, **45,** с. 254.
79. **Kolthoff J. M., O'Brien A. S.** J. Chem. Phys., 1939, **7**, p. 401.
80. **Pitts E.** J. Chem. Phys., 1954, **22**, p. 56.
81. **Мурин А. Н.** «Докл. АН СССР», 1950, **74,** с. 65.
82. **Kolthoff J. M., Rosenblum C.** J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, p. 2656; 1934, **56**, p. 1658; 1935, **57**, p. 597, 607, 2573, 2577; 1936, **58**, p. 116, 121.
83. **Kolthoff J. M., Eggertsen F.** J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62,** p. 2125.
84. **Мелихов И. В., Печников В. Г.** «Теоретические основы химической технологии», 1968, **2**, № 1, с. 42.

85. **Киргинцев А. Н.** «Ж. неорган. химии», 1958, **3,** с. 553.
86. **Киргинцев А. Н.** «Ж. неорган. химии», 1959, **4,** с. 213.
87. **Спицын В. И., Громов В. В.** «Докл. АН СССР», 1962, **147,** с. 663.
88. **Громов В. В. и др.** «Радиохимия», 1967, **9,** с. 296.
89. **Громов В. В., Спицын В. И.** «Докл. АН СССР», 1968, **183,** с. 368.
90. **Громов В. В.** «Радиохимия», 1968, **10,** с. 709.
91. **Mitson M., Kyoko N.** Radioisotopes, 1967, **16**, No. 12, p. 667.
92. **Валь А., Боннер Н.** Использование радиоактивности при химических исследованиях. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
93. **Хлопин В. Г.** «Тр. Радиевого ин-та», 1938, **4,** с. 34; Успехи радиохимии в СССР. В сб.: Советская радиохимия за 25 лет. М., Изд-во АН СССР, 1944.

# ГЛАВА VI

## ПРОЧИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИОАКТИВНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Эффекты самооблучения проявляются в изменении самых различных структурно-чувствительных свойств твердых тел. За последнее время определенное внимание уделяется изучению таких практически важных процессов, как диффузия и кинетика испарения радиоактивных препаратов. Первые результаты выполненных экспериментов показывают, что эти кинетические процессы весьма чувствительны к действию ионизирующих излучений, и здесь можно ожидать получения интересных данных.

### VI.1. Испарение радиоактивных препаратов

При исследовании возгонки молибденового ангидрида в условиях атмосферного давления было показано, что образцы $\overset{*}{M}oO_3$, содержащие радиоактивный $Mo^{99}$ ($E_{\beta макс} = 1{,}23$ *Мэв*), удельной активностью $\sim 3$—$4$ *мкюри/г*, испаряются медленнее нерадиоактивного окисла. Затем с повышением концентрации радиоактивного изотопа скорость испарения быстро увеличивается (табл. VI.1) [1—3].

Таблица VI.1

**Зависимость количества испарившегося при 70° С за 2 *ч* молибденового ангидрида от удельной активности [3]**

| Удельная активность, *мкюри/г* | Средняя убыль массы, *мг* | Удельная активность, *мкюри/г* | Средняя убыль массы, *мг* |
|---|---|---|---|
| 0 | 12,4 | 10 | 16,0 |
| 3 | 11,8 | 20 | 16,2 |
| 4 | 14,6 | 28 | 16,7 |
| 7 | 15,6 | | |

Предполагается, что участок с пониженной скоростью испарения зависит от возникновения положительных зарядов на поверхности частиц твердого $\overset{*}{M}oO_3$ за счет непрерывного испускания β-частиц. Испаряющиеся молекулы молибденового ангидрида содержат на поверхности отрицательно заряженные атомы кислорода. По мнению авторов, именно взаимодействие таких молекул с положительно заряженными участками поверхности радиоактивного окисла затрудняет процесс испарения.

Вероятно, при удельной активности препаратов $\overset{*}{M}oO_3$ выше 5 *мкюри/г* возрастание скорости испарения в значительной степени зависит уже от радиационных явлений в газовой фазе. Поток β-частиц может ионизовать молекулы $\overset{*}{M}oO_3$, генерируя ионы $MoO_3^+$. Это способствует отталкиванию ионизованных молекул от положительно заряженной поверхности кристаллов. Помимо данного фактора на увеличение скорости испарения может влиять состояние поверхности радиоактивных кристаллов, которая сильно разрыхлена у высокоактивных образцов. Электронномикроскопические снимки поверхности $\overset{*}{M}oO_3$ согласуются с этим предположением.

Следует отметить, что в работах [1—3] при объяснении изменения скорости испарения $\overset{*}{M}oO_3$ предпочтение отдается влиянию радиационного заряжения на процесс перехода молекул $MoO_3$ в газовую фазу. Такой подход может быть и правомерен, если учитывать локальные короткоживущие «зарядовые состояния», возникающие на поверхности твердых радиоактивных препаратов в момент радиоактивного распада. Локальный потенциал в этих точках может достигать очень большой величины, что, конечно, должно влиять на кинетику перехода ионизованных молекул в газовую фазу. К сожалению, теоретический анализ данного процесса пока еще не сделан. Концепция макрозаряжения всего образца (этот случай разобран в гл. III), по-видимому, малопригодна, так как при температуре опытов, равной 700° С, когда электропроводность молибденового ангидрида сильно возрастает, трудно ожидать возникновения значительного стационарного заряжения образцов.

Опыты с введением радиоактивного $Y^{90}$ ($E_{\beta макс} = 2{,}18$ *Мэв*) и $W^{185}$ ($E_{\beta макс} = 0{,}43$ *Мэв*) в кристаллическую решетку $MoO_3$ показали, что β-излучение более

высокой энергии способствует наиболее сильному изменению скорости испарения $MoO_3$ при одинаковом уровне активности.

Внешнее облучение молибденового ангидрида во время испарения ускоренными электронами также влияет на скорость испарения, но значительно меньше по сравнению с самооблучением твердой фазы. Например, удельной активности 20 *мкюри/г* по $Mo^{99}$ соответствует мощность дозы $5{,}5 \cdot 10^{14}$ *эв/(г·сек)*. Скорость испарения этого образца возрастает на 30% по сравнению с нерадиоактивным. В то же время повышение скорости испарения $MoO_3$ в условиях внешнего облучения начинается лишь при мощности дозы порядка $10^{18}$ *эв/(г·сек)*.

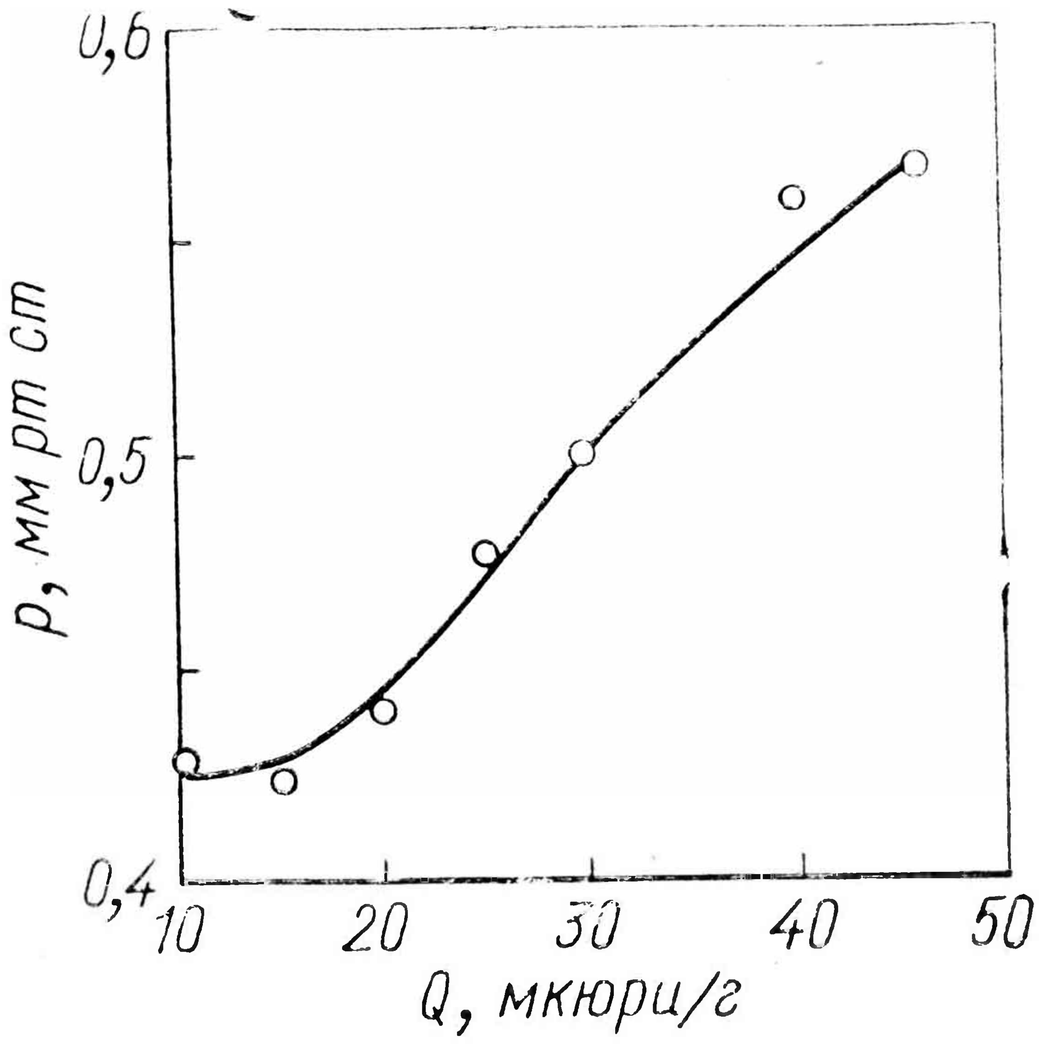



Рис. VI.1. Изменение давления насыщенного пара $p$ $MoO_3$ от его удельной активности $Q$. Рисунок построен по данным работы [3].

Кинетическим методом при температуре 700° С также исследовалось влияние самооблучения на давление насыщенного пара молибденового ангидрида (рис. VI.1). Как видно из рис. VI.1, самооблучение, начиная с образцов, имеющих удельную активность примерно 25 *мкюри/г* по $Mo^{99}$, вызывает повышение давления насыщенного пара над $MoO_3$. Дальнейший рост уровня активности $MoO_3$ приводит к постепенному повышению давления насыщенного пара. Следует отметить, что расчеты последнего по экспериментальным данным велись в предположении, что состав пара над радиоактивным и нерадиоактивным молибденовым ангидридом один и тот же [3]. Однако масс-спектрометрические исследования показали, что в одинаковых условиях состав пара нерадиоактивного окисла существенно отличается от радиоактивного. У препарата с удельной активностью 25 *мкюри/г* в паре отсутствуют молекулы $(MoO_3)_4$, в то время как у стабильного $MoO_3$ их доля составляет около 1%. Понижается также примерно на 5% содержание молекул $(MoO_3)_3$ и появляется избыток $(MoO_3)_2$. Таким образом,

радиоактивные препараты обладают более «легким составом» пара. Вероятно, именно эти изменения газовой фазы, радиационное разрыхление поверхности и заряжение радиоактивного ангидрида определяют наблюдаемые эффекты.

Л. М. Копытин и Ю. В. Гагаринский попытались теоретически проанализировать изменение давления пара (газа) над радиоактивными веществами [4]. Они показали, что вследствие дефектов кристаллической решетки, локальных повышений температуры при самооблучении радиоактивные препараты должны иметь не точку, а интервал плавления. Кроме того, парциальное давление пара радиоактивного компонента в смеси с нерадиоактивным должно изменяться нелинейно при плавном нарастании содержания радиоактивности в данной системе. Это косвенно подтверждается результатами работы [5]: скорость испарения германия (1350—1530° К) возросла в 2—3 раза у радиоактивных образцов (30—50 *мкюри/г*), однако давление насыщенного пара не изменилось. Наблюдаемый эффект приписывается ионизационным явлениям в газовой фазе и образованию примесей, возникающих при распаде $Ge^{71}$.

Экспериментальные данные показывают, что при внешнем облучении равновесные параметры испарения не меняются. Например, под облучением электронами от $Sr^{90}$—$Y^{90}$-источника с общей активностью 6 *мкюри* увеличивались только скорость и коэффициент конденсации испарения серебра из сплава с алюминием (температура 1000—1280° К, давление $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ *мм рт. ст.*). По мнению авторов, это вызвано возникновением дефектов и радиационным заряжением облучаемого сплава [6]. Действительно, заряжение может довольно сильно влиять на процесс испарения. Так, в работе [7] установлено, что у заряженных кристаллов нафталина появляется характерная «питтинговая структура» на поверхности после испарения. Это, по-видимому, получается за счет образования активных участков, способных к испарению на тех местах поверхности, где без действия заряда испарение не происходит.

Клакстон при изучении кипения жидкого натрия при повышенном давлении (выше 10 *мм рт. ст.*) обнаружил, что облучение данной системы протонами, ускоренными электронами, нейтронами и α-частицами инициирует ки-

пение. Он считает, что это определяется возникновением дефектов типа смещенных атомов и локальным тепловыделением в жидком натрии [8].

## VI.2. Диффузия

Наиболее полно влияние самооблучения радиоактивных твердых тел на процессы массопереноса в их кристаллической решетке исследовали В. И. Спицын и В. С. Аракелян [9—13]. Они изучали диффузионное распределение радиоактивной $Sb^{124}$ ($\beta^-$-, $\gamma$-излучатель) при различной удельной активности последней в монокристаллическом германии. Данная система имеет помимо научного интереса прикладное значение, так как многие полупроводниковые приборы изготовлены из германия, легированного сурьмой. В опытах использовалась металлическая сурьма, содержащая различное количество радиоактивного изотопа $Sb^{124}$.

Полученный экспериментальный материал позволяет сделать вывод, что начиная с некоторой глубины, меняющейся в зависимости от условий диффузии от 0,5 до 5—7 *мкм* (температура диффузионного отжига менялась от 684 до 859° С), экспериментальные точки независимо от удельной активности продиффундировавшей сурьмы удовлетворительно описываются известными теоретическими зависимостями. Это означало, что собственное излучение радиоактивной $Sb^{124}$, по крайней мере в исследованном интервале удельной активности 2—180 *мкюри/г*, не оказывает заметного влияния на объемную диффузию сурьмы в германии [9—10].

В приповерхностной области германия концентрация сурьмы была на 1—3 порядка выше граничной концентрации, которая определялась по данным объемной диффузии. При этом величина граничной концентрации зависела от удельной активности сурьмы. Указанное влияние ионизирующего излучения $Sb^{124}$ перестает проявляться при температуре выше 770° С. Была получена эмпирическая формула, характеризующая распределение сурьмы в приповерхностной области $C(x, Q)$ в зависимости от удельной активности:

$$C(x, Q) = C_s^0 \exp\left(-ax \pm b\sqrt{Q}\right), \qquad \text{(VI.1)}$$

где $x$ — расстояние от поверхности; $C_s^0$ — поверхностная концентрация сурьмы; $a$ и $b$ — постоянные [11—13].

Микроскопические исследования поверхности образцов германия, легированных сурьмой, показали, что характер поверхностных нарушений в значительной степени зависит от температуры отжига, давления, газового состава среды и удельной активности сурьмы. В соответствии с данными авторадиографических экспериментов радиоактивная сурьма в виде самостоятельной фазы или эвтектики германий — сурьма локализуется в ямках травления на поверхности германия. Концентрация сурьмы особенно высока в ямках с зародышами и в еще большей мере в каплях расплава.

Повышение концентрации сурьмы в поверхностной области, вероятно, зависит от процессов ионизации в окружающей среде (отжиг выполнялся в атмосфере аргона) и на поверхности образцов германия, что, согласно представлениям авторов, ускоряет процессы массопереноса на поверхности, идущие, по-видимому, через радиационнохимические стадии. Велика также роль и радиационных дефектов в кристаллической решетке германия [11—13].

С результатами этих опытов согласуются данные работ Майер по миграции радиоактивных изотопов $Ca^{45}$, $C^{14}$, $P^{32}$ и $S^{35}$ на поверхности ионных кристаллов и минералов [14—16].

## VI.3. Механические и другие свойства

В серии работ В. И. Лихтмана и О. А. Троицкого показано, что при совместном действии поверхностно-активной среды (ртуть, галлий и др.) и облучения изменяются механические свойства кристаллического цинка [17—24]. Характерной особенностью этих исследований является изучение механических свойств образцов в процессе облучения (α-частицы радия и плутония, β-частицы $P^{32}$, γ-кванты $Co^{60}$, ускоренные электроны, протоны), что в некотором смысле эквивалентно действию самооблучения.

Было установлено, что наведение радиационных дефектов приводит к увеличению твердости, возрастанию предела текучести и прочности монокристаллов цинка. Предварительно облученные металлические монокристаллы при последующих испытаниях (без облучения в процессе деформации) обнаруживают заметное увеличение предела текучести, небольшое увеличение прочности

и снижение удельного кристаллографического сдвига. В случае облучения, примененного только в процессе деформации, возможно как упрочнение, так и разупрочнение металлических монокристаллов в зависимости от характеристик источника излучения.

При непрерывном растяжении монокристаллов цинка, не содержащих поверхностно-активную среду, после предварительной экспозиции ($\beta^-$, $\gamma$-излучение) в течение нескольких часов проявляется упрочнение кристаллов на начальной стадии растяжения — небольшое увеличение критического скалывающего напряжения и коэффициента упрочнения. Видимо, это определялось торможением дислокаций внедренными атомами и вакансиями, возникающими под облучением. Более ярко влияние облучения во время деформации проявляется при растяжении образцов в режиме пауз, в течение которых нагрузка оставалась приложеннной к образцу, и кристалл пластически релаксировал. Релаксацию фиксированных напряжений авторы объясняют не эффективным стоком дефектов, возникающих под облучением, к местам, где их присутствие привело бы к понижению приложенных напряжений, а повышением плотности дефектов в результате облучения.

На основании представлений диффузионной теории ползучести было получено выражение, оценивающее понижение энергии активации перемещения атомов металла под влиянием облучения, что связано с изменением механических свойств образца [21]:

$$\Delta E = kT \ln \frac{\Delta P^0}{\Delta P} + \Delta\sigma_{\text{ср}} V, \qquad \text{(VI.2)}$$

где $\Delta P^0$ и $\Delta P$ — падение напряжений в облучаемом и необлучаемом образце соответственно; $\Delta\sigma_{\text{ср}}$ — дополнительная релаксация напряжения в поле излучений; $V$ — объем, приходящийся на один атом.

Облучение, примененное во время деформации амальгамированных монокристаллов цинка, привело к еще большему понижению прочности и пластичности. Например, протонное облучение [плотность потока $0{,}52 \times \times 10^{11}$ *протон*/(*см*$^2 \cdot$ *сек*), энергия 4,5 *Мэв*] вызывало уменьшение прочности образцов Zn—Hg на 40—45%. В случае электронного облучения (плотность потока $3{,}9 \times \times 10^{12}$ *электрон*/(*см*$^2 \cdot$ *сек*), энергия 4,22 *Мэв*] эффект разупрочнения таких же образцов составлял 25—30%.

Наблюдаемое явление — возрастание эффекта адсорбционно-разупрочняющего действия поверхностно-активных веществ (ртуть, галлий) на монокристаллы цинка, вызванное облучением, связывается в работах [17—25] с энергетическим вкладом облучения и возрастанием числа дефектов в кристаллической решетке цинка. Последнее облегчает проникновение атомов поверхностно-активного расплава внутрь деформируемого кристалла, способствуя его разрушению [23].

Введение радиоактивных изотопов в твердые вещества сказывается на процессах фазовых превращений [23—26]; может также понижаться температура полиморфного превращения или плавления, как это было отмечено в случае вольфрамата и сульфата натрия, содержащих соответственно радиоактивные $W^{185}$ и $S^{35}$.

В работе [3] показано, что температура плавления радиоактивного $\overset{*}{M}oO_3$ (удельная активность 40 *мкюри/г*) составляет 787,5° С, в то время как у нерадиоактивного окисла она равняется 796° С. Данное явление, вероятно, происходит вследствие образования дефектов в кристаллической решетке молибденового ангидрида под влиянием собственного излучения.

Также накоплением структурных дефектов в результате самооблучения сплава Zr—1% U объясняется изменение декремента затухания свободных колебаний пластины из этого сплава. Наибольший эффект был отмечен при 0° [27].

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Спицын В. И., Зимаков И. Е.** «Докл. АН СССР», 1961, **139**, с. 654.
2. **Спицын В. И., Зимаков И. Е.** В сб.: Силикаты и окислы в химии высоких температур. М., Изд-во АН СССР и ВХО им. Д. И. Менделеева, 1963, с. 32.
3. **Зимаков И. Е.** Автореферат кандидатской диссертации. М., ИФХ АН СССР, 1964.
4. **Копытин Л. М., Гагаринский Ю. В.** «Атомная энергия», 1963, **15**, с. 169.
5. **Цепляева А. В., Приселков Ю. А.** «Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. II. Химия», 1965, № 2, с. 54.
6. **Малинин Г. Ф. и др.** «Докл. АН СССР», 1969, **188**, с. 846.
7. **Williams R., Campos M.** J. Appl. Phys., 1970, **41**, p. 4138.
8. **Claxton K. T.** AERE-R5308. U. K. Atomic Energy Authority, Harwell, 1967.
9. **Спицын В. И., Аракелян В. С.** «Докл. АН СССР», 1965, **164**, с. 864.
10. **Аракелян В. С., Спицын В. И.** «Докл. АН СССР», 1966, **170**, с. 1113.

11. **Аракелян В. С., Спицын В. И.** «Докл. АН СССР», 1966, **170,** с. 1352.
12. **Аракелян В. С., Спицын В. И.** В кн.: Тезисы 2-го Всесоюзного совещания по диффузии в полупроводниках. Горький, Изд. ГГУ, 1966.
13. **Аракелян В. С.** Автореферат кандидатской диссертации. М., ИФХ АН СССР, 1968.
14. **Mayr G.** Riera Sci., 1960, **30**, No. 11, p. 1782.
15. **Mayr G.** Nature, 1961, **190**, p. 229.
16. **Mayr G.** Ann. Fac. Sci. Univ. Clermont, Phys., 1965, No. 5—6, p. 179.
17. **Троицкий О. А., Лихтман В. И.** «Докл. АН СССР», 1962, **147,** с. 874.
18. **Троицкий О. А., Лихтман В. И.** «Докл. АН СССР», 1963, **148,** с. 332.
19. **Лихтман В. И., Троицкий О. А.** «Ж. физ. химии», 1963, **37,** с. 1893.
20. **Троицкий О. А. и др.** «Физика металлов и металловедение», 1963, **15**, 534.
21. **Троицкий О. А. и др.** «Физика металлов и металловедение», 1963, **16,** с. 44.
22. **Троицкий О. А.** Автореферат канд. дисс. М., ИФХ АН СССР, 1964.
23. **Троицкий О. А.** Радиационные эффекты изменения прочности и пластичности в монокристаллах цинка. М., «Наука», 1968.
24. **Троицкий О. А.** «Кристаллография», 1963, **8,** с. 906.
25. **Троицкий О. А., Лихтман В. И.** «Атомная энергия», 1963, **15,** с. 6.
26. **Михайленко И. Е., Спицын В. И.** «Докл. АН СССР», 1963, **148,** с. 613.
27. **Грузин П. Л., Семенихин А. Н.** «Атомная энергия», 1963, **15,** с. 169.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из рассмотренного материала следует, что общие закономерности изменения физико-химических свойств, установленные на примере радиоактивных сульфатов бария, стронция, кальция, магния, окислов молибдена, иттрия, вольфрамата натрия и калия и некоторых простых соединений, очевидно, могут быть распространены и на другие объекты. Однако в каждом конкретном случае необходимо учитывать специфические особенности рассматриваемых систем. Например, в радиоактивных металлах не будут возникать устойчивые ионизованные состояния, но возможно появление атомных дефектов. Стационарный заряд в случае хороших проводников локализуется только на поверхности, а двойной слой отсутствует и т. д.

Выполненные различными авторами исследования показали, что радиоактивные твердые тела обладают специфическими особенностями, и чисто радиационнохимическое моделирование процессов в радиоактивных соединениях не может дать исчерпывающие сведения о тех изменениях, которые идут в радиоактивных солях. Так, если радиационные нарушения, возникшие в результате внешнего облучения, можно полностью или частично отжечь, то в радиоактивных образцах они будут снова накапливаться. В конечном счете это приводит к глубоким необратимым радиационнохимическим изменениям в сложных соединениях. Кроме того, на количество и природу конечных продуктов радиолиза влияет характер распределения первичных радиационных дефектов, которое при сравнимых условиях всегда более гомогенно у радиоактивных солей.

Другой особенностью радиоактивных препаратов по сравнению с облученными является постоянная ионизация окружающей среды и возникновение на их поверхности стационарного заряда вследствие непрерывной эмиссии в окружающую среду заряженных частиц, образующихся при распаде изотопа. Величина и распределение этого заряда по объему кристаллов определяются свойствами изотопа, окружающей среды и радиоактивного образца. Одновременно самооблучение в определенных условиях может постоянно генерировать в объеме и на поверхности ионных солей макродефекты типа микротрещин, кристаллических неоднородностей, пор и т. д.

Эти свойства радиоактивных твердых тел могут проявляться в большей или меньшей степени в зависимости от природы соединений и внешних условий. Например, для получения наибольшего влияния радиационного заряда на тот или иной процесс целесообразно вести эксперименты в малопроводящей среде, используя радиоактивные образцы с одинаковым строением поверхности и минимальным количеством радиационных дефектов.

Если же требуется подавить влияние самооблучения (на радиоактивный препарат и окружающую среду), целесообразно выбирать радиационностойкие материалы и работать при высокой температуре с хорошо растворимыми (т. е. легко перекристаллизовывающимися) веществами, обладающими электропроводностью не хуже чем $10^{-8}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

Новой перспективной областью прикладной радиохимии является использование высокоактивных соединений для стимулирования и регулирования гетерогенных структурно-чувствительных физико-химических процессов, в которых участвуют радиоактивные твердые тела. Развитие этой области, которая имеет непосредственное отношение к нуждам технологии ядерного горючего, зависит не только от дальнейших экспериментальных усилий исследователей, но и от теоретических разработок с целью более глубокого обобщения уже имеющегося материала. Физикам-теоретикам целесообразно рассмотреть в первую очередь возникновение и устойчивость локальных зарядов, возникающих в кристаллической решетке при радиоактивном распаде. Это непосредственно связано с анализом влияния локального электрического поля, охватывающего несколько молекул, на такие процессы, как адсорбция, растворение, испарение, ка-

тализ. Также большой интерес представляет установление зависимости между возбуждением атомов (молекул) в ходе распада ядер и последующими радиационнохимическими превращениями кристаллических солей.

Введение соответствующих количеств радиоактивных изотопов в кристаллы различных веществ может быть довольно эффективным методом радиохимического модифицирования свойств изучаемого объекта, которые во многом определяются ядерными характеристиками изотопов.

Наибольших успехов следует ожидать в изучении кинетических процессов: адсорбции, катализа, кинетики растворения и испарения, переходных явлений на границе металл — полупроводниковая пленка и др., т. е. весьма структурно-чувствительных свойств твердых тел.

Будущие исследования должны дать ответы на многие еще не вполне ясные вопросы в области изменения физико-химических свойств радиоактивных твердых тел.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ


Адсорбция
— при внешнем облучении 129
— — газов 122
— — — бензола 124
— — — гексана 125
— — — метанола 126
— — — влияние радиационных дефектов 128, 129
— — — — распада изотопов 123
— — — — электрического поля 129
— радиоактивными кристаллами 122
— — из растворов 131
— — — влияние дефектов структуры 132
— — — — заряда поверхности 131, 134
— — — — структуры поверхности 132
Амикроны 148

Бета-частицы 11

Вакансии 12
Величина заряда
— радиоактивных кристаллов 76
Влияние примесей на растворение 121
Возбуждение 13, 14
Время релаксации зарядов 77
Встряска электронных оболочек 24
Вторичные электроны 14

Гетерогенный обмен
— влияние дефектов 170
— — внешнего облучения 163
— — заряда 165
— — отжига дефектов 170
— — растворимости кристаллов 166
— — самооблучения 164
— — старения кристаллов 166
— поверхностный обмен 166
Горячие атомы 21, 68

Двойной электрический слой
— в радиоактивных кристаллах 84
Декорирование радиоактивных кристаллов 88
Декремент затухания 182
Дефекты кристаллических структур 12
— легкого типа 23
— отжиг 21
— рекомбинация 20
Дислокации 12
Дисперсность радиоактивных кристаллических осадков 114, 117
Диффузионная кинетика растворения 140
Диффузия 179
— влияние самооблучения 179
— объемная 179
— поверхностная 181
Дозиметрия внутренних источников излучения 25
— альфа-излучатели 29
— бета-излучатели 26

— — экспериментальное определение 29
— гамма-излучатели 30

Измерения поверхности радиоактивных кристаллических осадков 117
Ионизация 13, 14
Испарение твердых тел 175
— влияние заряда 176
— — примесей 178
— — самооблучения 176
— — энергии β-частиц 177
— — внешнего облучения 177
— состав пара 177, 178
Испарение участков поверхности под облучением

Кажущаяся растворимость 151, 152
Каскады смещений 16
Квазимолекулы 18, 19
Квазиравновесные растворы 150
Квазичастицы 19
Кинетика растворения
— влияние заряжения 145, 146
— — внешнего облучения 141
— — радиационных дефектов 142, 148
— — самооблучения 143, 144
— — состояния поверхности 142
— состав раствора 141, 147
Коллоидные растворы над радиоактивными кристаллами 155, 158
Контактное плавление 142
Коррозия радиоактивных металлов 97, 98
Коэффициент неоднородности 117
Кристаллизация радиоактивных кристаллических осадков 116
— чувствительность к излучению 120

Локальное заряжение 100
Локальный разогрев 24

Механические свойства
— амальгированных металлов 181
— под облучением 180
Микронаросты 105
Микронарушения структуры поверхности 104

Накопление п. м. ц. в радиоактивных солях 55, 56
Неэквивалентное растворение радиоактивных кристаллов 154

Обратимые радиационные нарушения 34
Оже-эффект 18, 24
Отдача атомов 17, 22

Парамагнитные центры (п. м. ц.) 42
Первичные процессы радиолиза
— радиоактивных солей 53
Перекристаллизация радиоактивных кристаллических осадков 119, 150
Пересыщение растворов
— влияние заряжения кристаллов 151
— — внешнего облучения 153
— — самооблучения 150
Перекристаллизация 156, 157
— влияние внешнего облучения 161
— — размера кристаллов 157, 158
— — растворимости соли 156
— время достижения максимального пересыщения 157
Пики смещения 16
Поверхности радиоактивных кристаллов 110
Полиморфные превращения 112, 113
Полировка поверхности облучением 104
Поляризация радиоактивных электродов 97, 98
Полярон 18
Примесные атомы 55

Радиационная
— разрыхление поверхности 107
— рекристаллизация 107
— стойкость 34
Радиационно-термическое разложение солей 65
Радиационнохимическая устойчивость 34, 38, 47

Радиационнохимический выход 8
—в радиоактивных солях 58
Радиационные эффекты 12
— в радиоактивных солях 21
Радиационный наклеп 12
Радиоактивные кристаллические осадки 111
— рост 112, 115
Радиолиз неорганических солей
— влияние ЛПЭ 39, 62
— — примесей 40, 51, 52
— броматы 42
— иодаты 42
— карбонаты 44
— нитраты 37
— перхлораты 43, 44
— селенаты 50
— сульфаты 45
— хлораты 41
Радиохимическое
— определение продуктов радиолиза 67
— активирование электродов 96, 97
Разрушение кристаллов под облучением 106, 107
Рои ионов 15
Рыхлые кристаллы 36

Самодиспергирование радиоактивных кристаллов 114
Самооблучение 4
— различия 9
Саморадиолиз радиоактивных солей 63
— азиды 63
— карбонаты 63
— оксалаты 64
— сульфаты 65
Саморазогревание радиоактивных препаратов 23
Свободный объем элементарной ячейки 35
Смещение
— атомов 16
— — гамма-квантами 16
— — электронами 16
— многократно ионизованных ионов 17
Стационарный заряд радиоактивных препаратов 79
— время накопления 83
— диэлектриков 88
— металлов 85
— — плоские образцы 80
— — шарообразные образцы 80
— определение в
— — диэлектриках 91
— — полупроводниках 87
— — проводниках 85
— порошков солей 94
— распределение по радиоактивному образцу 83
— — диэлектрики 84
— — проводники 83
— расчет 82
Субмикроны 148

Тепловые клинья 12, 16
Термическое разложение радиоактивных солей 63
Торможение первичного электрона 13
Тормозная способность 14
Травление поверхности радиоактивных кристаллов 112

Фазовые переходы 113
Фигуры травления под облучением 104
Флотация 134
Функция распределения 82

Экситоны 12, 19
Электрический пробой в радиоактивных кристаллах 92, 93
Электролитические осадки 122
Электронная доля иона 35, 58
Электрохимические процессы в радиоактивных системах 95
Энергия отдачи атомов 22
Эффект клетки 35, 38

Ядерные реакции 14

# ОГЛАВЛЕНИЕ


Стр.

Предисловие . . . . . 3
Введение . . . . . 7
Литература . . . . . 10

Глава I. **Взаимодействие излучений с веществом** . . . . 11

I.1. Радиационные процессы в твердых телах (основные представления) . . . . . 11
I.2. Радиационные эффекты в радиоактивных препаратах 21
I.3. Дозиметрия внутренних источников излучения . . . 25
Литература . . . . . 31

Глава II. **Радиационнохимические процессы в радиоактивных препаратах** . . . . . 33

II.1. Основные закономерности радиационнохимических превращений в неорганических соединениях . . . 33
II.2. Первичные радиационные процессы в радиоактивных препаратах . . . . . 53
II.3. Саморадиолиз радиоактивных препаратов . . . . 63
Литература . . . . . 68

Глава III. **Электрофизические и электрохимические свойства радиоактивных твердых тел** . . . . . 75

III.1. Возникновение стационарного заряда на поверхности радиоактивных препаратов . . . . . 75
III.2. Определение заряда радиоактивных препаратов . . 85
III.3. Изменение электрохимических свойств твердых тел под влиянием самооблучения . . . . . 95
Литература . . . . . 100

Глава IV. **Структура поверхности и адсорбционные свойства радиоактивных препаратов** . . . . . 103

IV.1. Влияние различных видов излучения на структуру поверхности ионных кристаллов . . . . . 103
IV.2. Адсорбция газов радиоактивными сорбентами . . 122
IV.3. Поглощение некоторых веществ из растворов . . 131
Литература . . . . . 135

Глава V. **Гетерогенные процессы в растворах** . . . . 139

V.1. Кинетика растворения радиоактивных твердых тел 139
V.2. Образование пересыщенных растворов над радиоактивными кристаллическими осадками . . . . 148

V.3. Гетерогенный изотопный обмен . . . . . 162
Литература . . . . . 171

**Глава VI. Прочие физико-химические свойства радиоактивных твердых тел** . . . . . 175

VI.1. Испарение радиоактивных препаратов . . . . 175
VI.2. Диффузия . . . . . 179
VI.3. Механические и другие свойства . . . . . 180
Литература . . . . . 182
Заключение . . . . . 184
Предметный указатель . . . . . 137

**Спицын Виктор Иванович**
**Громов Владимир Всеволодович**

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИОАКТИВНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Редактор **Алексеева А. А.**
Технический редактор **Власова Н. А.**
Переплет художника **Сысоева В. П.**
Корректор **Галкина Л. В.**

Сдано в набор 11/VIII 1972 г.
Подписано к печати 9/XI 1972 г.
Т-12680 Формат 84×108$^{1}/_{32}$ Бумага типографская № 2
Усл. печ. л. 10,08 Уч.-изд. л. 10,64 Тираж 1820 экз.
Заказ изд. 70031 Зак. тип. 1149 Цена 1 р. 22 к.

Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5/7.

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета
Министров СССР
по делам издательств, полиграфии
и книжной торговли
Москва, 109088, Южнопортовая ул., 24.

1. 22.