

2. РАДИЙ

Ra⁸⁹
[226]
7s²

Радий (лат. Radium), Ra, радиоактивный химический элемент II группы периодической системы (самый тяжёлый элемент главной подгруппы), атомный номер 88, атомная масса 226,0254, аналог бария; относится к щелочноземельным элементам.

Выделен в 1898 в виде солей П. и М. Кюри и Г.Бемоном из урановой смолки (минерал уранинит, месторождение Яхимов, Австрия, теперь Чехия). Эти исследователи

идентифицировали новый элемент в бариевой фракции, получаемой при переработке урановой смоляной руды. Методом дробной кристаллизации хлоридов радия и бария (более 10 000 ступеней), выделенных из 1 т остатков урановой смоляной руды, было получено 90 мг хлорида радия высокой чистоты. Это позволило определить атомную массу радия и изучить его спектр. Установленная аналогия спектров радия и бария, близость атомной массы элемента к значению, предсказанному Д. И. Менделеевым, а также сходство химических форм этих элементов определило положение радия в периодической системе. В ходе выделения радия за поведением нового элемента следили по его излучению, поэтому и назвали элемент от лат. radius — луч.

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

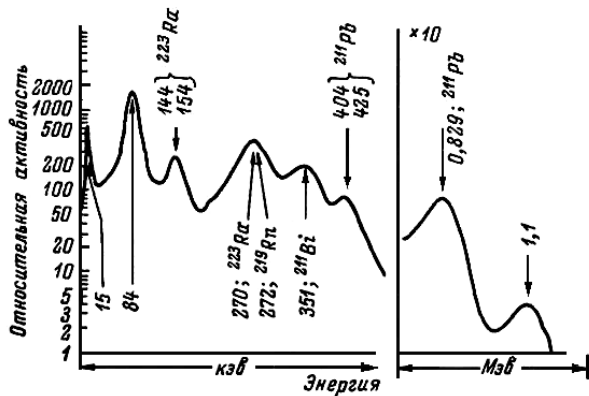


Рис. 1. γ -Спектр радия-223 и продуктов его распада (Масштаб правой ординаты увеличен в 10 раз).

2.1 Изотопы радия

Радий стабильных изотопов не имеет. Известно 25 изотопов радия с массовыми числами от 213 до 230. В природе как члены естественных радиоактивных рядов встречаются 4 изотопа: ^{226}Ra ($T=1617$ лет, ряд ^{238}U), ^{224}Ra (торий-икс, ThX, ^{224}Ra , $T = 3,66$ суток, ряд ^{232}Th), ^{226}Ra и ^{228}Ra (мезоторий-I, MsThI, ($T = 5,76$ лет), ^{223}Ra , асктий-икс, AcX, $T=11,43$ сут, ряд

^{235}U). Непосредственный продукт распада радия – радиоактивный газ радон, конечные продукты распада – изотопы свинца и висмута. Радий вместе с продуктами своего распада излучает все три вида радиации – α -, β - и γ -лучи, ^{228}Ra – достаточно мощный природный β -излучатель. Гамма-спектры природных изотопов радия (в равновесии с продуктами распада) приведены на **Рис. 1 - 4**, α - спектр радия-226 – на **Рис.11**.

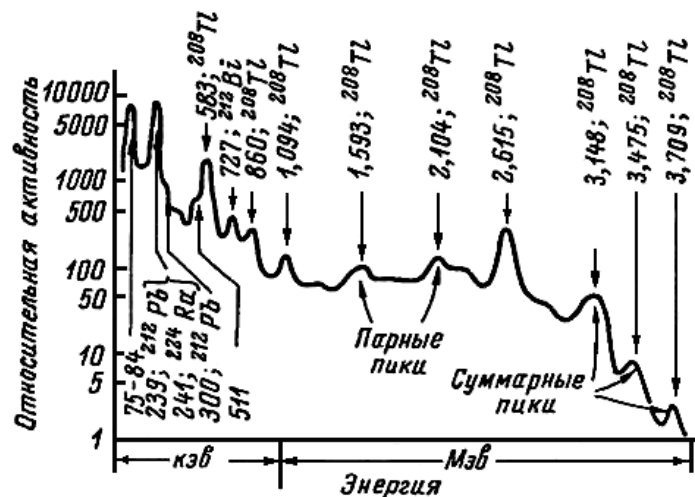


Рис. 2. γ -Спектр радия-224 и продуктов его распада (Составляющие для суммарных пиков ^{208}Tl : $3,148=2,615+0,583$; $3,475=2,615+0,860$; $3,709=2,615+1,094$)

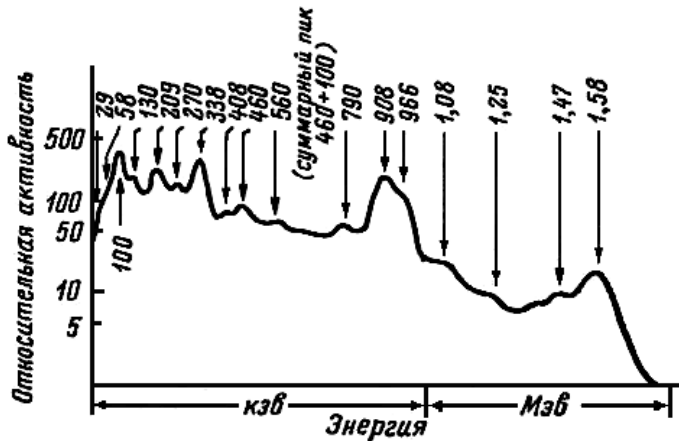
Табл. 3. Некоторые изотопы радия

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
^{222}Ra	38 с	α	$9,15 \cdot 10^{-3}$	$8,48 \cdot 10^{-4}$	^{218}Rn радиоакт.
^{223}Ra	11,434 сут	α	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$7,46 \cdot 10^{-2}$	^{219}Rn радиоакт.
^{224}Ra	3,66 сут	α	$9,89 \cdot 10^{-3}$	$2,21 \cdot 10^{-3}$	^{220}Rn радиоакт.
^{225}Ra	14,8 сут	β^-	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	^{225}Ac радиоакт.
^{226}Ra	1600 лет	α	$6,74 \cdot 10^{-3}$	$3,59 \cdot 10^{-3}$	^{222}Rn радиоакт.
^{227}Ra	42,2 мин	β^-	$1,66 \cdot 10^{-1}$	$4,28 \cdot 10^{-1}$	^{227}Ac радиоакт.
^{228}Ra	5,75 года	β^-	$4,14 \cdot 10^{-9}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$	^{228}Ac радиоакт.

Ядра ^{226}Ra испускают α -частицы с энергией 4,777 МэВ и γ -кванты с энергией 0,188 МэВ.

Пробег α -частиц ^{226}Ra в воздухе составляет 3,9 см. Средняя энергия α -излучения ^{222}Ra , ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra равна соответственно 6,67; 5,75; 5,78; 4,86 МэВ/(Бк·с).

Рис.3. γ -Спектр радия-228 и актиния-228.



За счет радиоактивного распада ядер ^{226}Ra и дочерних продуктов распада 1 г Ra выделяет 550 Дж/ч теплоты. Радиоактивность 1 г радия составляет около $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в 1 с ($3,7 \cdot 10^{10}$ беккерелей или 1 Кюри). При радиоактивном распаде ^{226}Ra превращается в радон-222. За 1 сутки из 1 г ^{226}Ra образуется около 1 мм³ Rn. Сечение захвата тепловых нейтронов ^{226}Ra 20 барн.

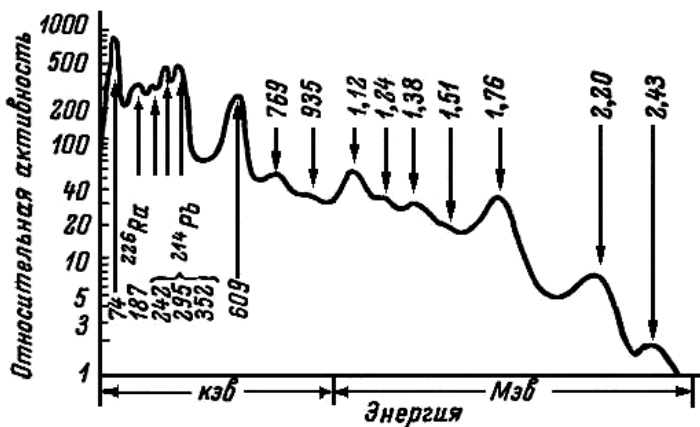


Рис. 4. γ -Спектр радия-226 и продуктов его распада (Все пики, кроме указанных для ^{226}Ra и ^{214}Pb , относятся к ^{212}Bi).

Радий(Ra)	
Атомный номер	88
Внешний вид	
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	226,0254 а.е.м. (г/моль)
Энергия ионизации (первый электрон)	509,0(5,28) кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Rn] 7s ²
Химические свойства	
Радиус иона	(+2e) 143 пм

<u>Электроотрицательность</u> (по Полингу)	0,9
<u>Электродный потенциал</u>	$Ra \leftarrow Ra^{2+} -2,916V$
<u>Степени окисления</u>	2
Термодинамические свойства	
<u>Плотность</u>	(5,5) <u>г/см³</u>
<u>Удельная теплоёмкость</u>	0,120 <u>Дж/(К·моль)</u>
<u>Теплопроводность</u>	(18,6) <u>Вт/(м·К)</u>
<u>Температура плавления</u>	973 <u>К</u>
<u>Теплота плавления</u>	(9,6) <u>кДж/моль</u>
<u>Температура кипения</u>	1413 <u>К</u>
<u>Теплота испарения</u>	(113) <u>кДж/моль</u>
<u>Молярный объём</u>	45,0 <u>см³/моль</u>

2.2 Радий в окружающей среде

Радий и его соединения широко распространены в природе и являются одним из основных источников естественного радиоактивного фона. Существуют геохимические провинции с повышенным содержанием радия. Радий обнаружен в травянистых и цветочных растениях, кофе, древесине, морских водорослях и т. д.

До самого последнего времени не были найдены сколь либо значительные месторождения радия, хотя и установлено, что дно океанов богаче радием, чем суша. В урановых рудах, являющихся главным его источником, на 1 т U приходится не более 0,34 г Ra. В верхнем слое земной коры толщиной 1,6 км содержится $1,8 \cdot 10^7$ т ^{226}Ra . Радий принадлежит к сильно рассеянным элементам и в очень малых концентрациях обнаружен в самых различных объектах. Содержание в земной коре $1 \cdot 10^{-10}\%$ по массе. Радионуклиды радия входят в состав природных радиоактивных рядов урана-238, урана-235 и тория-232. Содержание радия в водах океана 20000 т; в верхнем слое земной коры толщиной 1,6 км – $1,8 \cdot 10^7$ т. Чем меньше период полураспада данного радионуклида, тем меньше его содержание в минералах, даже самый долгоживущий, ^{226}Ra , содержится в земной коре в количестве всего одной десятиллиардной доли процента, обычно в тех же породах, в которых содержится уран.

В природные воды радий переходит за счёт процессов адсорбционного обмена, диффузионного выщелачивания пород и извлечения из некоторых растительных остатков (дело в том, что некоторые растения способны накапливать радий в повышенных количествах). Содержание радия в водах колеблется от 10^{-14} до 10^{-8} г/л, самые высокие его концентрации обнаружены в водах урановых месторождений.

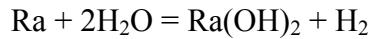
2.3 Физические и химические свойства

Нейтральный атом радия в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $[\text{Rn}]7s^2$. В соответствии с этим единственной степенью окисления радия является +2.

Радий — серебристо-белый блестящий металл, быстро тускнеющий на воздухе из-за образования на его поверхности оксида и нитрида. Решётка кубическая объёмноцентрированная, расчётная плотность 5,5 г/см³. По разным источникам, $t_{\text{пл.}} = 969$ °С, $t_{\text{кип}}$ около 1500 °С. Электронная конфигурация нейтрального атома радия $4f^{14}5s^2p^6d^{10}6s^2p^67s^2$ аналогична конфигурациям других щелочноземельных элементов. На внешней электронной оболочке атома радия находятся 2 электрона (конфигурация $7s^2$). Энергии последовательной ионизации 5,279; 10,147; 34,3 эВ. Металлический радиус атома радия 0,235 нм, радиус иона Ra^{2+} 0,144 нм. Значение электроотрицательности 0,97. Расчётное значение потенциала выделения радия из раствора его солей -1,718 В по отношению к нормальному каломельному электроду. Удельная теплота плавления 37 кДж/кг, теплопроводность 18,6 Вт/(м·К) (при 293К). В соответствии с этим радий имеет только одну степень окисления +2 (валентность II). Более летуч, чем барий, обладает слабыми парамагнитными свойствами: удельная магнитная восприимчивость $+1,05 \cdot 10^{-6}$ (при 20°). Так как барий диамагнитен, то загрязнение радия барием приводит к искажению результатов при определении магнитной восприимчивости. Все соединения радия на воздухе обладают бледно-голубоватым свечением за счёт собственного излучения.

Любые физические и химические свойства радия изучать трудно из-за его очень высокой радиоактивности. Радий непрерывно выделяет теплоту (каждый грамм ^{226}Ra выделяет около 550 дж (130 кал) теплоты в час), и если нет условий для теплоотвода, металл быстро нагревается и может даже расплавиться. Из-за самопоглощения α - и β -частиц, испускаемых при радиоактивном распаде ^{226}Ra и его дочерних продуктов, температура препаратов радия всегда немного выше окружающей среды. Из-за высокой радиоактивности радий и его соединения светятся в темноте. Все соли радия белого цвета, но под действием

собственного излучения быстро желтеют, а затем приобретают коричневую, вплоть до черной, окраску; водные растворы солей радия высокой удельной активности разлагают воду, выделяя из нее водород и кислород.



По химическим свойствам радий больше всего похож на барий, но более активен.

Впервые металлический радий был получен М. Кюри и А. Дебьерном выделением на ртутном катоде при электролизе раствора RaCl_2 с последующим разложением амальгамы радия в токе водорода при нагревании до 700°C .

Амальгама радия может быть получена при взаимодействии амальгамы бария или натрия с водными растворами солей радия. Металлический радий получается также разложением его азидов в вакууме при $180\text{--}250^\circ$, восстановлением в вакууме оксида радия алюминием при $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ и др. методами. При восстановлении смеси AgCl , RaSO_4 и CaCO_3 углеродом при высокой температуре образуется сплав радия с серебром. Свежеприготовленный радий серебристо-белого цвета, однако под действием воздуха металл темнеет. В чистом виде радий сохраняется только в вакууме, но воздухе покрывается черной пленкой Ra_3N_2 . Металлический радий энергично разлагает воду с образованием гидроксида $\text{Ra}(\text{OH})_2$ (теплота реакции 90 ккал/моль) и выделением водорода.

При комнатной температуре радий соединяется с кислородом, давая окисел RaO , и с азотом, давая нитрид Ra_3N_2 . С водой радий бурно реагирует, выделяя H_2 , причём образуется сильное основание $\text{Ra}(\text{OH})_2$. Хорошо растворимы в воде хлорид, бромид, иодид, нитрат и сульфид радия, плохо растворимы карбонат, сульфат, хромат, оксалат. Гидроксид $\text{Ra}(\text{OH})_2$ – сильная щелочь. Оксид радия RaO – типичный основной оксид. При сгорании его на воздухе или в кислороде образуется смесь оксида RaO и пероксида RaO_2 . Синтезированы сульфид RaS , нитрид Ra_3N_2 , гидрид RaH_2 , карбид RaC_2 . Хлорид RaCl_2 , бромид RaBr_2 и иодид RaI_2 , нитрат $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ – хорошо растворимые соли. Плохо растворимы сульфат RaSO_4 , карбонат RaCO_3 и фторид RaF_2 . По сравнению с другими щелочноземельными металлами радий (ион Ra^{2+}) обладает более слабой склонностью к комплексообразованию.

Наиболее важными соединениями радия являются его галогениды: хлорид и бромид.

Хлорид RaCl_2 получается нагреванием сульфата радия в смеси паров соляной кислоты и CCl_4 при температуре красного каления; плотность безводной соли $4,9$; т.пл. 900° ; между 830 и 920° , по-видимому, происходит фазовое превращение. Теплота образования RaCl_2 $\Delta H_{298}^\circ = -4,9$ ккал/моль. Растворимость в воде меньше, чем BaCl_2 , и составляет $24,5$ г в 100 г воды. Дигидрат $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получается растворением карбоната радия в HCl и последующей кристаллизации соли; кристаллизационная вода удаляется при 100° . Бромид RaBr_2 получается нагреванием хлорида радия в газообразном HBr при температуре красного каления; плотность безводной соли $5,78$; т.пл. 728° , при более высокой температуре образуется стекловидная масса, нерастворимая в соляной кислоте; при 900° возгоняется. Известны два кристаллогидрата бромидра радия: $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Фторид RaF_2 получается растворением RaCO_3 в HF с последующим упариванием раствора досуха. RaF_2 имеет решётку типа флюорита с периодом $a = 6,369\text{Å}$, плотность $6,75$. При добавлении раствора K_2BeF_4 к горячему раствору RaF_2 в $0,2$ н. HCl образуется белый осадок состава RaBeF_4 . Это одна из немногих солей радия, для которой производился анализ с целью определения состава.

Наименее растворимыми солями радия являются сульфат и карбонат. Сульфат RaSO_4 получается при осаждении из растворов солей радия серной кислотой. Растворимость RaSO_4 в воде $2,1 \cdot 10^{-4}$ г в 100 г воды (при 20°). Значительно лучше RaSO_4 растворяется в щелочных растворах этилендиаминтетрауксусной кислоты. Карбонат RaCO_3 получается осаждением из нейтральных солей радия при действии на них карбоната аммония. Оксид радия может быть получен разложением нитрата и карбоната радия при 1200°C . Сульфид радия получается восстановлением сульфата радия древесным углем при высокой температуре, водородом, оксидом углерода и другими восстановителями. Растворимость сульфида радия в HCl использовалась в различных технологических схемах для перевода радия в раствор.

К труднорастворимым соединениям радия относятся сульфат, фторид, хромат, оксалат, карбонат, фосфат и др. Все соли радия и бария изоморфны. Существенно отметить, что растворимость соединений радия (за исключением гидроксида и нитрата) меньше растворимости соответствующих производных бария. Радий в растворах в основном находится в виде ионов Ra^{2+} . В ряду щелочно-земельных элементов радий проявляет наименьшую склонность к комплексообразованию и гидролизу. По аналогии с барием можно допустить, что ионы радия в растворах не гидролизуются, хотя соответствующие литературные данные отсутствуют.

Известны нерастворимые комплексные соединения радия с алкилендиаминтетрауксусными кислотами ($\text{C}_2\text{--C}_6$), с трилоном Б, с лимонной, яблочной и винными кислотами, а также с анионом нитрилтриуксусной кислоты. Комплекс радона с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты $[\text{RaA}]^{2-}$ образуется при pH $5,5\text{--}5,9$ и имеет $pK_{7,12}$. Состав комплекса радия с нитрилтриуксусной кислотой отвечает формуле $[\text{RaX}]^+$, где X –

анион нитрилтриуксусной кислоты; рК этого комплекса 5,75. Как правило, комплексные соединения радия менее устойчивы по сравнению с аналогичными соединениями бария.

2.4 Выделение и производство радия

Радий выделяют из отходов переработки урановых руд осаднением, дробной кристаллизацией и ионным обменом. Металлический радий получают электролизом раствора $RaCl_2$ с использованием ртутного катода или восстановлением оксида радия RaO металлическим алюминием.

Основная проблема при выделении радия из урановых руд состоит в отделении его от больших количеств урана и продуктов распада радия. Как в производстве, так и в аналитической химии для этого используется сокристаллизация радия с изоморфными солями бария или свинца. При получении препаратов чистого радия необходимо также решать проблему отделения радия от этих двух элементов. Наиболее широко распространенным методом выделения радия из урановых руд является сокристаллизация его с трудно растворимыми солями бария (в основном сульфатом и фторидом). Отделение радия от бария осуществляется методом дробной кристаллизации. Именно на основе этого метода В.Г.Хлопиным была разработана технология выделения радия из бедных урановых руд. При выделении радия из богатых урановых руд более выгодно в качестве специфического носителя использовать нитрат свинца, труднорастворимый в холодных сильноокислых растворах. Свинец и радий остаются в водном растворе после кислотного вскрытия руды кипящей азотной кислотой и экстракции урана и тория трибутилфосфатом. Отделение радия от свинца значительно легче, чем от бария, и основано на различной растворимости хлоридов и сульфидов радия и свинца.

Для выделения радия из природных минералов сульфатные остатки от переработки урановой смоляной руды, после добавления в них в качестве носителя соли бария, превращают в карбонаты кипячением с концентрированным раствором соды и полученный продукт растворяют в разбавленной HCl . Полоний висмут осаждают сероводородом, после чего, добавляя NH_4OH , осаждают актиний и редкоземельные элементы. Затем растворы обрабатывают разбавленной серной кислотой с целью осаждения радия и бария в виде сульфатов, которые вновь переводят в растворимые хлориды.

Одним из удобных и более простых методов выделения радия является следующий: щелочной раствор, полученный после разложения минерала сплавлением с перекисью натрия или смесью $Na_2CO_3 + NaOH$ в железном тигле, вливают в большой объем соляной кислоты, содержащей H_2O_2 . Далее $Ba(Ra)$ осаждают серной кислотой, большую часть раствора декантируют, после чего $Ba(Ra)SO_4$ растворяют в щелочном растворе трилона Б. Для связывания $Fe(III)$ в растворимый комплекс применяется манит или соли винной кислоты. Большим преимуществом этого метода является то, что в нём исключены все операции фильтрования. Большую ценность представляют методы выделения радия, не включающие операций осаждения сульфатов радия и бария. Присутствующий в пробе сульфат-ион может быть удалён превращением его в карбонат.

Отделение радия от бария связано с большими трудностями, поскольку оба этих элемента обладают близкими химическими свойствами. Основные методы разделения радия и бария: 1) дробная кристаллизация или дробное осаждение, основанные на различии растворимости солей обоих элементов, особенно их хлоридов, бромидов, хроматов и йодатов; 2) ионообменные методы, используемые для окончательного отделения радия от бария после предварительного обогащения дробным осаждением или дробной кристаллизацией. Лучшим ионообменным способом отделения радия от других щелочноземельных элементов является поглощение их на сульфостирольных катионитах с последующим элюированием раствором цитрата или ацетата аммония возрастающей концентрации. Вымывание катионов происходит в следующей последовательности: Ca , Ba , Ra . Радий вымывается лишь при концентрации аммония, равной 4М. Использование этого метода затруднительно при работе с большими количествами радия из-за разложения смолы и выделения газа под действием излучения.

При сорбировании бария и радия смолой КУ-2 не из солянокислых растворов, а из 5%-го раствора цитрата аммония (молярное соотношение бария к цитрат-иону отпадает необходимость проводить элюирование раствором переменной концентрации (нарастающей от 0 до 5%). Для разделения бария и радия на смоле КУ-2 оптимальные условия следующие: 5%-й раствор цитрата аммония с рН 8 и скорость элюирования 2 см/мин. Кривые вымывания радия и бария в этих условиях представлены на **Рис. 5**.

В аналитических и препаративных целях, так же как и технологических, с успехом применяется ионообменный метод разделения на катионитах с использованием растворов солей ЭДТА в качестве элюента. Следует отметить высокую стабильность комплексов радия и бария с ЭДТА, что позволяет вымывать их из колонки сравнительно разбавленными растворами ЭДТА.

В качестве элюента используется двуаммонийная соль ЭДТА, которая может быть полностью удалена с подложки в результате прокаливании. Разделение проводят на катионите Дауэкс-50 X8, заполняющем колонку объемом 0,85 мл). При низких значениях рН барий и радий сильно сорбируются смолой. Коэффициент распределения обоих элементов быстро уменьшается с увеличением рН раствора. Барий может

быть легко десорбирован при pH 8,8, в то время как радий прочно удерживается смолой. Коэффициенты распределения (объемные) при этих условиях составляют 1,2 для бария и 9 для радия. Радий может быть удален из колонки при pH = 10, когда его коэффициент распределения становится меньше 1. Хроматограмма смеси бария и радия показана на **Рис.6**.

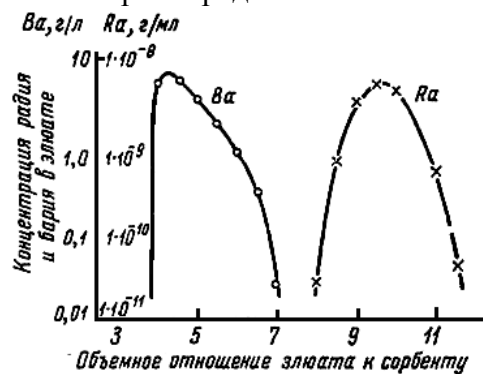


Рис. 5. Разделение радия и бария на ионно-обменной смоле (катионит КУ-2, элюирование цитратом аммония).

Менее распространены методы отделения радия от бария, основанные на адсорбции на силикагеле, целлюлозе и др. адсорбентах; на электролизе растворов галогенидов радия и бария и др.

От своих дочерних продуктов радий может быть отделён с помощью бумажной электрорадиохроматографии, основанной на различии в миграции элементов в электрическом поле. Радий обладает наибольшей скоростью миграции ($Ra > Pb > Bi > Po$). Эффективное разделение достигается также бумажной хроматографией: 80% ацетона – 10% соляной кислоты – 10% азотной кислоты. Возможны и чисто химические методы отделения радия от дочерних продуктов. Отделение радия от долгоживущего осадка $RaD(^{210}Pb)$ - $RaE(^{210}Bi)$ - $RaF(^{210}Po)$ основано на способности свинца, висмута и полония образовывать прочные комплексы с комплексоном III. Из солянокислого раствора в присутствии ацетатного буфера с pH 4,5-5 и комплексона III сульфат аммония осаждает только радий в форме сульфата (в присутствии в качестве носителя бария). Осадок растворяется в 3-5%-ном аммиачном растворе ЭДТА.

Металлический радий впервые получен М.Кюри и А.Дебьерном в 1910 электролитическим восстановлением 0,1 г хлорида радия с применением ртутного анода и платиново-иридиевого анода. Из образовавшейся при этом амальгамы ртуть удалялась перегонкой в атмосфере водорода при 700°.

Первая полупромышленная установка по производству радия (для медицинских целей), если не считать прибор М. Кюри, была построена Арме де Лилем в 1904 г. вблизи Парижа. Сначала на ней перерабатывались концентраты смоляной руды месторождения Яхимова, затем руды Португалии, карнотитовые концентраты из США, позднее — руды с Мадагаскара. Вообще же началом радиевой промышленности считается 1906 г. — год, когда Яхимовский завод был впервые переведен на производство радия. Производительность его в первые годы была около 1 г/год и к 1940 г. достигла 4 г/год. При содержании в смоляной руде 50% U_3O_8 для получения 1 г радия требуется переработать 7 т руды. Полный цикл операций, начиная с добывания руды и кончая получением очищенного хлорида радия, длился 9 месяцев.

В США в 1914 г. в Денвере начал работать завод, перерабатывающий карнотитовые руды месторождения штатов Колорадо и Юта. Несмотря на то что США давали 80% всего мирового производства радия, в 1923 г. все предприятия были закрыты, так как не выдержали конкуренции с крупным заводом в Бельгии. Бельгийский завод (Оолен вблизи Антверпена) с 1923 г. перерабатывал концентраты смоляной руды из месторождения в Катанге и к 1925 давал около 95% всей мировой продукции радия. Бельгийский радий доминировал на мировом рынке до 1936 г., т. е. до тех пор, пока в Канаде на базе руды, добываемой в районе Большого Медвежьего озера, не был построен в Порт Хоуп завод. Его производительность к 1939 достигла 86 г/год. Несмотря на то что завод в Порт Хоуп находился на расстоянии около 4000 миль от месторождения и не был связан с ним железной дорогой, радий, производимый в Канаде, оказался дешевле бельгийского, вследствие чего канадская фирма начала завоевывать мировой рынок. В 1939 г. обе фирмы заключили соглашение об объеме производства каждой из них и совместном установлении цен. С 1934 г. США возобновили производство радия. Однако с этого момента нет данных о производстве радия в Бельгии (можно полагать, что около 60 г/год).

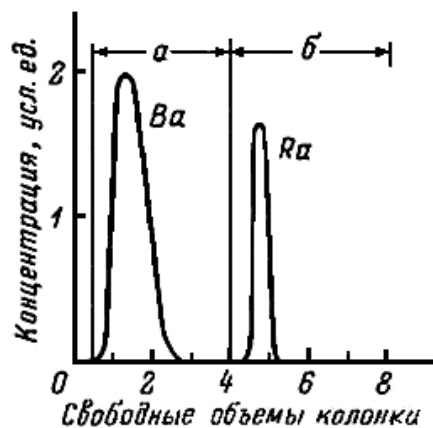


Рис. 6. Хроматограмма смеси радия и бария, полученная на смоле Дауэкс 50x8 при элюировании 0,01 М раствором аммониевой соли. (Объем колонки 0,28x3 см²; t=25°, а – pH=8,8; б – pH 10,5).

В СССР первые препараты радия получены в 1921 В. Г. Хлопиным и И. Я. Башиловым.

Мировой запас радия к 1954 г. составлял 2,5 кг (2500 кюри).

2.5 Качественный и количественный анализы

Среди методов определения радия следует отметить α - и γ -спектрометрические методы эманационный, радиометрический, автордиографический, а также методы изотопного разбавления и активационного анализа.

Самым чувствительным и наиболее распространенным является эманационный метод определения радия по его дочернему продукту - радону. Этот метод целесообразно использовать для определения малых количеств радия в растворах. В тех случаях, когда объемная активность радона меньше чувствительности метода, осуществляют предварительное концентрирование радия. Высокой чувствительностью обладают также сцинтилляционные и γ -спектрометрические методы определения ^{226}Ra (10^{-4} Бк). Предел обнаружения обычных радиохимических методик, оканчивающихся радиометрическим измерением ^{226}Ra , ограничивается величиной 10^{-2} Бк. При определении радия методом изотопного разбавления в качестве носителя используется свинец, а в качестве радиоактивного индикатора ^{223}Ra .

Идентификация радия, и в особенности его изотопов, проводится радиометрическими и радиохимическими методами, отличающимися от химических методов в первую очередь использованием радиоактивного излучения, учетом периодов полураспада радиоэлементов и производных их радиоактивного распада. Для быстрого обнаружения ^{226}Ra в различных объектах, а также в растворах используются α - и γ -спектрометры, с помощью которых можно определять до $10^{-6}\%$ радия без его предварительного выделения.



Рис. 7. Изменение во времени α -активности радона-222 после отделения его от радия.

Естественные, а также некоторые искусственные изотопы радия могут быть обнаружены и надежно идентифицированы почти в любой смеси тяжелых радиоактивных элементов по энергетическому спектру излучения радия или продуктов его распада. γ -Спектры естественных изотопов радия (радия-226, 223, 228 и 224 и продуктов их распада) приведены на Рис. 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Идентификация и обнаружение изотопов радия, как правило, проводится не по их собственному γ -излучению, которое лежит в энергетической области, наиболее плотно заполненной излучением других радиоактивных ядер, а по γ -излучениям короткоживущих продуктов распада, поскольку спектры последних являются более специфическими.

Характерной особенностью α -активных изотопов радия является существование у них газообразного продукта распада — радона. От других естественных радиоактивных элементов радон отличается тем, что он единственный среди них является газообразным. В отличие же от искусственных радиоактивных изотопов благородных газов радон обладает α -активностью. Эти свойства радона позволяют с высокой степенью надежности производить его обнаружение и, следовательно, обнаружение его предшественника — радия. По нарастанию и уменьшению α -активности радоновой фракции, выделенной из образцов в герметичный сосуд, можно установить присутствие того или иного изотопа радия. В первые часы после выделения ^{222}Rn из образца его активность растет до момента наступления равновесия между короткоживущими продуктами распада и радоном. Затем происходит уменьшение активности, определяемое распадом ^{222}Rn ($T=3,823$ дня). Изменение α -активности ^{222}Rn показано на Рис. 7.

Активность ^{220}Rn (торон) и ^{219}Rn (актинон), находящихся в запаянной ампуле, в первый момент времени уменьшается в соответствии с периодом полураспада торона $T=55,3$ сек. и актинона $T=3,92$ сек. По прошествии времени, соответствующего десяти периодам полураспада указанных изотопов радона, активность препаратов спадает в соответствии с $T=10,64$ часа (цепочка ^{224}Ra) и $T=36,1$ мин. (цепочка ^{223}Ra) — периодами полураспада ^{212}Pb и ^{211}Pb соответственно. Активность ^{212}Pb составляет 0,13% от начальной активности ^{220}Rn , а активность ^{211}Pb 0,2% от начальной активности ^{219}Rn .

В тех случаях, когда анализируемая проба содержит смесь изотопов радия, их идентификацию производят, наблюдая за изменением активности газовой компоненты, выделенной из образца, с последующим разложением полученной кривой на ее составляющие в соответствии с постоянными радиоактивного распада λ . По форме кривой изменения активности выделенной порции газа можно определить, содержится ли здесь один изотоп радона, или их несколько. При этом следует иметь в виду, что ^{219}Rn практически полностью распадается менее чем за 1 мин., а ^{220}Rn распадается с $T\sim 1$ мин., так что его активность примерно постоянна только в течение первых минут после выделения.

Несколько сложнее обстоит дело с идентификацией ^{228}Ra , когда он находится в смеси с другими изотопами радия, ввиду того что γ -спектр препаратов ^{228}Ra , полностью относящийся к дочернему ^{228}Ac ($T=6,13$ ч), не имеет видимых отличий и совпадает со спектрами продуктов распада ^{226}Ra и ^{224}Ra . В таких случаях получающийся спектр смеси может быть расшифрован методом разложения, с вычитанием спектра

^{224}Ra , нормированного к пику ^{208}Tl с энергией 2,62 Мэв, и затем спектра ^{226}Ra , нормированного к пику ^{214}Bi с $E=1,76$ Мэв.

В качестве дополнительного приёма при идентификации радиевых изотопов можно рекомендовать выделение радия или дочерних продуктов его распада с последующим наблюдением за γ -спектром, качественно меняющимся во времени.

Изотопы радия могут быть идентифицированы в результате наблюдения за изменением активности радиохимически чистых радия или его продуктов распада. Для выделения радия могут быть использованы широко известные методы соосаждения с сульфатом бария, и в частности из растворов ЭДТА, или соосаждения с хлористым барием из концентрированных растворов соляной кислоты. Для α -излучающих изотопов ^{226}Ra , ^{224}Ra , и ^{223}Ra лучше всего следить за изменением α -активности. Нарастание α -активности радиохимически чистых препаратов ^{226}Ra , ^{224}Ra и ^{223}Ra показано на **Рис. 8**.

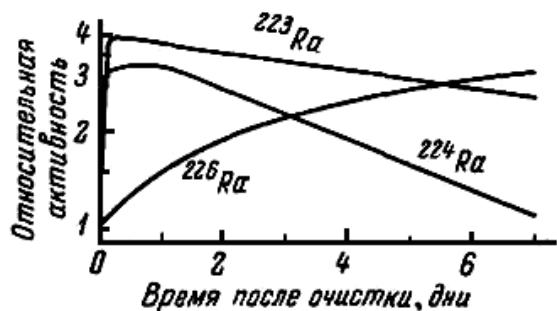


Рис. 8. Изменение во времени α -активности в препаратах радия-223, -224 и -226, полученных в чистом виде.

Обработка подобной кривой методом наименьших квадратов (с учётом известных постоянных распада и вида соответствующих радиоактивных рядов) позволяет определить содержание изотопов радия в смеси. Наблюдение за β -активностью радиевых препаратов не является столь эффективным способом идентификации, поскольку (β -активность, характеризующая распад некоторых дочерних продуктов, по мере их накопления быстро растёт и наличие небольших количеств β -излучающих примесей сильно искажает форму начальной части кривой накопления.

Активность образцов должна измеряться сразу после выделения и затем в такие моменты, чтобы относительная активность одного момента наступления равновесия, после чего начнется уменьшение активности, определяемое распадом ^{212}Pb . Распад ^{214}Pb и ^{214}Bi после их отделения от ^{226}Ra , находящегося в равновесии с ними, показан на **Рис. 9**. Соответствующие кривые распада для ^{212}Pb и ^{212}Bi (дочерних продуктов ^{224}Ra) даны на **Рис. 10**.

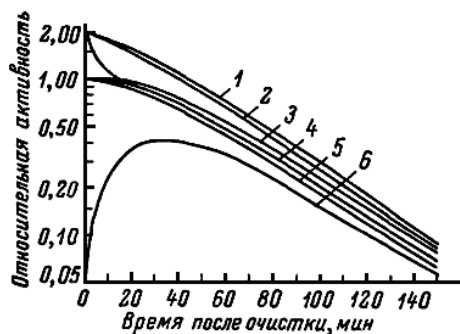


Рис. 9. Накопление и распад полония -218, свинца-214 – продуктов распада радия-226 – после их выделения из равновесного препарата радия. Активность относится к начальной активности радия-226. 1 – общая β -активность; 2 - β -активность свинца-214 и висмута-214; 3 - β -активность свинца-214; 4 – общая α -активность; 5 - α -активность полония-218 и 214; 6 - α -активность полония-214.

Изотопы радия также могут быть обнаружены и идентифицированы γ -спектрометрическим методом или в результате наблюдения за изменением γ -активности продуктов распада. В радиоактивной цепочке ^{226}Ra γ -кванты с энергиями 1,76 и 0,609 Мэв являются наиболее характерными, так как они менее всего перекрываются излучением других γ -активных веществ. γ -Кванты с энергией 2,62 Мэв, испускаемые ^{208}Tl , относящимся к генетической цепочке ^{224}Ra , наиболее жесткие среди всех γ -излучений естественных радиоэлементов и потому являются надежным индикатором присутствия родоначальника данной цепочки. Для идентификации ^{223}Ra может быть использовано γ -излучение ^{211}Pb с энергиями 0,404, 0,425 и 0,829 Мэв. Энергии и квантовые выходы γ -излучения изотопов радия и продуктов их распада даны в работе.

Наилучшим способом идентификации ^{228}Ra является отделение дочернего продукта — ^{228}Ac ($T=6,13$ ч), с регистрацией β -излучения актиниевой фракции. Метод такого разделения основан на соосаждении актиния с несколькими миллиграммами гидроксида лантана или железа.

Присутствие радия в исследуемом образце подтверждается наличием короткоживущих продуктов распада только в том случае, если они распадаются в исходном образце в соответствии с периодом полураспада материнского элемента. В остальных случаях либо отсутствует материнское вещество, либо дочернее присутствует в количествах, превышающих равновесные.

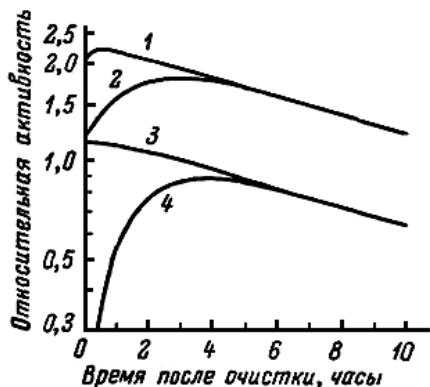


Рис.10. Накопление и распад свинца-212, висмута-212, полония-212 и таллия-208 – продуктов распада радия-224 – после их выделения из равновесного препарата радия. Активность относится к начальной активности радия-224. 1 – общая β -активность; 2 - β -активность свинца-212; 3 – общая α -активность; 4 - α -активность висмута-212.

α -Излучающие изотопы радия могут быть идентифицированы в смеси многих α -излучателей по энергетическому спектру испускаемых ими и продуктами их распада α -частиц. В экспериментальном отношении получение α -спектра представляет по сравнению с γ -спектроскопией более серьезную задачу. α -Спектр может быть получен с помощью импульсной ионизационной сеточной камеры, пропорционального счетчика, а также с помощью полупроводниковых детекторов, позволяющих получить спектр высокого разрешения. Полученные α -спектры в целях идентификации радиевых изотопов могут быть сопоставлены со спектрами, представленными на **Рис. 11**.

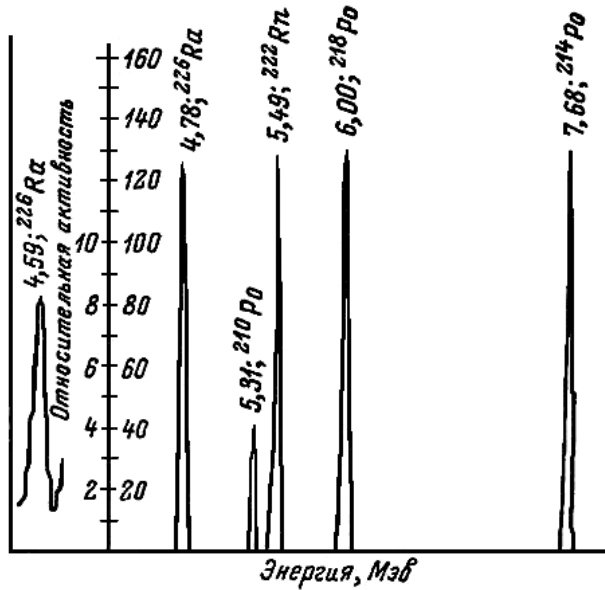
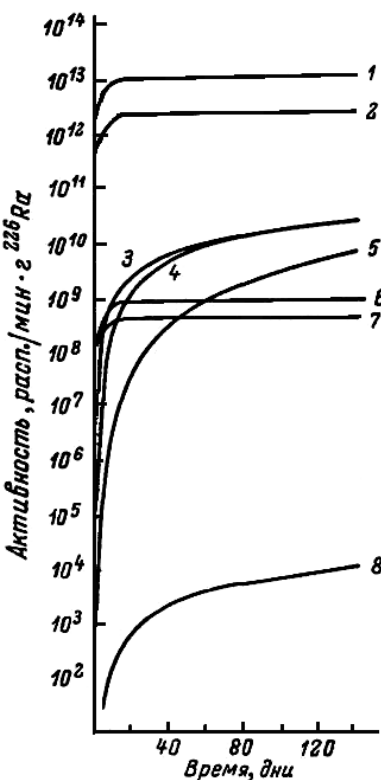


Рис.11. α -Спектр радия-226 и продуктов его распада.

Для количественного определения радия применяются α -счётчики, предназначенные для измерения твёрдых препаратов, например, сцинтилляционный детектор в виде майларовой плёнки с нанесённым на неё слоем сернистого цинка. Чувствительным слоем данный детектор накладывают на подготовленные к измерению радийсодержащий α -препарат, а возникающие сцинтилляции регистрируют через светопроводящую плёнку фотоумножителем.

Изотопы ^{226}Ra , ^{224}Ra и ^{223}Ra имеют большие радиоактивные цепочки распада, в результате чего после выделения этих изотопов в полученных препаратах происходит увеличение активности, которое следует учитывать. В течение первого месяца нарастание α -активности определяется накоплением ^{222}Rn , так как короткоживущие продукты распада радона сравнительно быстро приходят в равновесие с ним (**Рис.12**). Активность ^{210}Po вследствие большого периода полураспада его предшественника ^{210}Pb (19,4 года) возрастает в первые три месяца медленно и, так как она на три порядка меньше общей α -активности, то её можно не учитывать. ^{210}Po приходит в равновесие с радием более чем через 50 лет (**Рис.13**). Через 30 дней после выделения ^{226}Ra общая α -активность в 4 раза превышает начальную.

В случае ^{224}Ra (3,64 дня) α -активность возрастает уже значительно быстрее, так как продукты распада радия являются сравнительно короткоживущими. В результате этого через 15 час после отделения продукты распада ^{224}Ra приходят с ним в равновесие (момент максимальной активности), и затем эта равновесная смесь распадается с периодом полураспада ^{224}Ra . Через 15 час общая α -активность в 3,2 раза больше начальной.



В случае ^{223}Ra равновесие достигается ещё быстрее – через 4 часа после отделения радия, что обусловлено малыми периодами полураспада дочерних веществ ^{223}Ra . Максимальная активность в момент наступления равновесия примерно в 4 раза больше первоначальной и после этого уменьшается с периодом полураспада 11,435. Кривые, характеризующие изменения активности в первые несколько дней после отделения ^{226}Ra , ^{224}Ra и ^{223}Ra от своих дочерних продуктов распада, рассматривались ранее и приведены на **Рис.8**.

Рис.12. Изменение активности радия-226 в первые месяцы после выделения. 1 – общая активность; 2 – ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Po , ^{214}Bi , ^{214}Pb ; 3 – ^{210}Pb ; 4 – ^{210}Bi ; 5 – ^{210}Po ; 210Ti; 7 – ^{218}At ; 8 – ^{204}Tl .

2.6 Применение

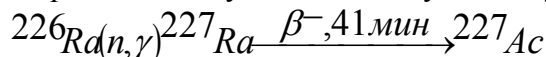
Изучение свойств радия сыграло огромную роль в развитии научного познания, т.к. позволило выяснить многие вопросы, связанные с явлением радиоактивности. В первой половине 20 в. препараты радия были единственными источниками излучения для аппликационного (поверхностного, внутрисполостного) и внутритканевого облучения злокачественных новообразований. Дочерний продукт распада радия газ радон (^{222}Rn) нашел применение в бальнеологии. В конце 40-х гг. был создан образец терапевтического аппарата с набором источников радия, дающих кольцевой сходящийся пучок γ -излучения, используемый для близко дистанционного облучения поверхностных опухолей. Однако сейчас в большинстве случаев

выгоднее использовать не радий, а более дешёвые искусственные радиоактивные изотопы др. элементов.

Радий служит источником радона при лечении радоновыми ваннами. В медицине радий применяют для кратковременного облучения при лечении злокачественных заболеваний кожи, слизистой оболочки носа, мочевого пузыря.

В небольших количествах радий расходуется на приготовление нейтронных источников (в смеси с бериллием) и при производстве светосоставов – светящихся красок (в смеси с сульфидом цинка). Радием пользуются в метрологии (радий-226 является одним из основных γ -радиоактивных стандартов, представляющих широкий набор энергий γ -квантов, а также в качестве γ -источника при просвечивании металлических изделий).

^{226}Ra используется как стартовый материал для получения ^{227}Ac путем облучения в реакторе по схеме



с сечением захвата нейтронов радием-226 ~ 20 барн. Актиний-227 используется для изготовления изотопных источников тока. Основные области применения радия обусловлены его проникающим γ -излучением (определение дефектов литья, использование в толщиномерам, при разведке месторождений урана и т. д.). α -излучение радия позволяет использовать этот элемент для снятия статических зарядов

Установлено положительное влияние малых количеств радия на развитие, плодоношение и урожайность многих растений (хлопчатника, подсолнечника, свеклы, моркови, огурцов и др.). Под влиянием малых концентраций радия усиливается ферментативное образование сахарозы в листьях.

2.7 Поступление, распределение и выведение из организма

Радий относится к нуклидам с высокой радиотоксичностью; накапливается преимущественно в костной ткани (около 80% поступившего в организм радия накапливается в костной ткани). Первооткрыватель радия - Пьер Кюри - добровольно подверг себя эксперименту. Он привязывал ампулу с солью радия к руке и убедился в способности вещества вызывать долго не заживающие язвы.

Из естественных радиоактивных изотопов наибольшее биологическое значение имеет долгоживущий ^{226}Ra . Радий неравномерно распределён в различных участках биосферы. Существуют геохимические провинции с повышенным содержанием радия. Накопление радия в органах и тканях растений подчиняется общим закономерностям поглощения минеральных веществ и зависит от вида растения и условий его произрастания. Как правило, в корнях и листьях травянистых растений радия больше, чем в стеблях и органах размножения; больше всего радия в коре и древесине. Среднее содержание радия в цветковых растениях $0,3\text{—}9,0 \cdot 10^{-11}$ кюри/кг, в морских водорослях $0,2\text{—}3,2 \cdot 10^{-11}$ кюри/кг.

Радий поступает в организм через органы дыхания, ЖКТ и неповрежденную кожу. Поступление радия в организм человека с воздухом составляет примерно $1 \text{ фг} \cdot \text{сут}^{-1}$. (1 фг (фемто-г) = 10^{-15} г.) Содержание ^{226}Ra в отдельных компонентах рациона колеблется от 0,1 до 5 пг-кг $^{-1}$. ^{226}Ra обнаружен в большинстве исследованных проб питьевой воды. Его содержание составляет $0,3\text{—}8,0 \text{ пг-л}^{-1}$ в разных районах мира, за исключением небольшого числа районов с высоким содержанием радия в воде. 90% этого элемента поступает в организм с пищей и 10 % с водой.

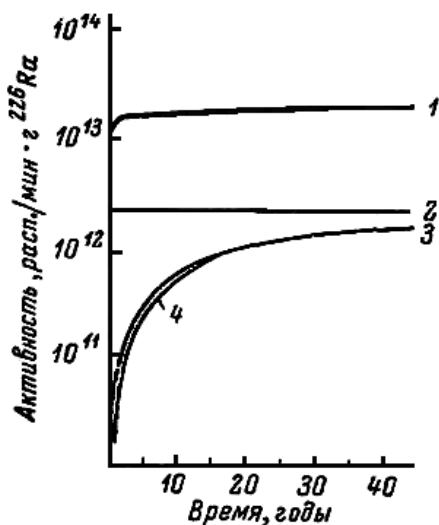


Рис.13. Изменение активности радия-226 в течение многих лет после выделения 1 – общая активность; 2 – ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{216}Po , ^{214}Po , ^{218}Bi , ^{214}Pb ; 3 – ^{210}Pb , ^{210}Bi ; 4 – ^{210}Po .

Среднее поступление ^{226}Ra с жидкостями и пищей $2,3 \text{ пг-сут}^{-1}$. В ЖКТ радий может попадать с загрязненных рук, при курении, приеме пищи (в пшенице $20\text{--}26 \cdot 10^{-15} \text{ г/г}$, в картофеле $67\text{--}125 \cdot 10^{-15} \text{ г/г}$, в мясе $8 \cdot 10^{-15} \text{ г/г}$), а также с питьевой водой. Суточное поступление в организм человека ^{226}Ra с пищей и водой составляет $2,3 \cdot 10^{-12}$ кюри, а потери с мочой и калом $0,8 \cdot 10^{-13}$ и $2,2 \cdot 10^{-12}$ кюри. Содержание радия в организме человека зависит от района проживания и характера питания.

Данные по условному человеку (в пг): содержание радия в организме человека - 31, в скелете - 27; суточное поступление - 2,3. Радий быстро покидает кровеносное русло, но небольшие количества его длительно циркулируют в крови: через 14 лет после поступления радия в крови циркулировало около 0,03 % элемента, содержащегося в организме. Независимо от химической формы соединения радия при поступлении в организме депонируются в костной ткани. Наблюдения на людях свидетельствуют о том, что 80 % его находится в скелете, по экспериментальным данным на животных — 95—99 %.

В ранние сроки после введения заметные количества этого элемента находятся в мягких тканях. Через 1 ч после инъекции содержание радия в почках крысы 3,45% на 1 г сырой ткани, в подчелюстной слюнной железе 2,02%, в эпифизе бедренной кости 4,82%, в диафизе 1,42%. Однако уже через 1 сут

концентрация радия в костях на 1—2 порядка выше, чем в мягких тканях. Концентрация в костях молодых крыс в 10—20 раз выше, чем у старых животных. При поступлении радия в организм он подобно кальцию отлагается на поверхности костей и в областях костной ткани с интенсивным обменом веществ. В ранние сроки (первые 8 сут) концентрация радия в эпифизе и метафизе бедра в 2,5 - 4 раза выше, чем в диафизе. ^{226}Ra и ^{228}Ra распределяются по всему объему минеральной кости, а ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra и ^{227}Ra — по поверхности кости во все периоды времени после отложения их в скелете. Выявлено два типа распределения радия: образование участков интенсивного отложения — «горячих пятен» и сравнительно равномерное диффузное распределение. «Горячие пятна» содержат в 16 - 218 раз больше радия на единицу костной массы, чем участки диффузного распределения.

^{226}Ra выводится из скелета человека с $T_6=17$ лет, из легких - 180 сут. Выведение радия из организма происходит через ЖКТ. В течение 24—48 ч большая часть принятого с пищей радий выводится с калом, с мочой (5-6%). Выведение радия через почки ограничено из-за реабсорбции его в канальцах.

2.8 Токсическое действие

Большие концентрации радия в организме вредно действуют на животных и человека, вызывая болезненные изменения в виде остеопороза, самопроизвольных переломов, злокачественных опухолей. Содержание радия в почве свыше $10 \cdot 10^{-7}$ — 10^{-8} кюри/кг заметно угнетает рост и развитие растений.

Для животных среднесмертельные количества ^{226}Ra собраны в Табл. 4.

В литературе описано несколько случаев острых поражений человека радием. Одним из признаков радиевой интоксикации является лучевое поражение костной ткани - её деструкция, развитие радиационного остейта, который приводит к повышенной хрупкости и патологическим переломам кости. Радиационный остейт челюстных костей, как правило, осложняется инфекцией и протекает как хронический остеомиелит.

Характерным для поражения радия является патология костного мозга. На вскрытии костный мозг темно-красного цвета, с большим скоплением незрелых стволовых клеток. Такая патология расценивается как первая стадия лучевого остейта. Вторая стадия представляет собою «замещающий фиброз», когда ткань костного мозга замещается фиброзной тканью. Нарушение миелоидной пролиферации наблюдалось у больных, содержащих в организме большие количества радия (10—180 г.) и погибших в течение 3—8 лет после окончания работы с радием. При опустошении костного мозга в селезенке и печени развиваются очаги экстрамедулярного кроветворения. Наряду с изменениями гемопоэза у работниц радиевых производств нарушается овариально-менструальная функция. Отмечены случаи поражения кожи, ломкости ногтей, выпадения волос у людей, проработавших в контакте с радием 1—2 года. Может развиваться макроцитарная гипохромная анемия, лейкопения, тромбоцитопения. Наряду с жалобами на общую слабость, головную боль, головокружение, боли в сердце у лиц, контактирующих с радием, возникают специфические боли в костях рук и ног, грудине, ребрах, иногда позвоночнике. У таких больных наблюдаются изменения в нервной, сердечно-сосудистой и эндокринной системах, ЖКТ, нарушается обмен веществ.

Табл. 4. Смертельные концентрации радия-226 для мышей и крыс.

Животные	Путь введения	Введенное количество радионуклида, КБк/г	Срок гибели, сут
Мыши	В/в	1,85	360
	»	14,8	120
	»	25,9	30
	»	111,0	10
Крысы	В/б	37,0	30
	В/в	11,1	360
	»	18,5	100
	»	74,0	20
	»	296,0	10
	В/б	37,0	30

Описан случай хронического поражения работницы, занимающейся окраской циферблатов часов. На протяжении 14 мес. в ее организм поступали соли радия. Содержание ^{226}Ra в организме составило 455 КБк. Одиннадцать лет работница была практически здорова. Затем появилась повышенная ломкость костей, через 2,9 и 12 лет она перенесла переломы, через 26 лет наступила полная слепота, имелся перелом ключицы. Через 40 лет после поражения больная скончалась от карциномы сфеноидального

синуса, в организме было обнаружено 281,2 КБк ^{226}Ra .

В отдаленные сроки после поражения радия развиваются злокачественные новообразования, наиболее часто остеосаркомы. При исследовании 1933 красильщиц циферблатов обнаружено 56 случаев остеосарком, 29 - карцином параназальных синусов и воздушных клеток сосцевидного отростка; у 5 человек развились оба типа опухолей. Остеосаркомы наблюдались при кумулятивных дозах от 8,88 (один случай) до 444,4 Гр, а карциномы при дозах от 6,05 до 257 Гр. Необходимо отметить, что карциномы синусов отсутствовали у пациентов, подвергшихся воздействию ^{224}Ra , хотя остеосаркомы были обнаружены.

Минимальная средняя доза в скелете, приводящая к гибели людей от остеосарком при инкорпорации ^{226}Ra и ^{228}Ra , равна или больше 11,6 Гр; ^{224}Ra - 0,9 Гр. Для ^{224}Ra средняя доза в скелете составляет 0,72 Гр, средняя эндо-стальная доза - 6,4 Гр. Остеосаркомы чаще всего возникают из эндостальных клеток, находящихся на расстоянии 10 мкм от поверхности кости. ^{224}Ra практически всю энергию распада отдает на поверхности костных структур, куда первоначально поступают все остеоотропные радионуклиды. При инкорпорации

²²⁶Ra значительные количества проникают в минеральные структуры костной ткани, где отсутствуют эндостальные клетки, вследствие чего основная доля энергии α-излучения этого нуклида из-за малого пробега α-частиц в тканях (40 мкм) не реализуется. Доза ²²⁴Ra на эндостальные клетки в 9 раз больше, чем средняя доза на всю кость, в то время как при инкорпорации она составляет приблизительно 2/3 среднего значения. Риск индукции остеосарком при облучении эндостальных клеток при продолжительной инъекции ²²⁴Ra у молодых составляет 25·10⁻⁶ сГр⁻¹, у взрослых — 20·10⁻⁶ сГр⁻¹. Скорость индукции остеосарком радиоактивным ²²⁴Ra у мужчин и женщин одинакова.

При инкорпорации ²²⁶Ra остеосаркомы отсутствовали у людей, в скелете которых аккумуляровались дозы, равные и ниже 7 Гр. Минимальный период развития остеосарком при инкорпорации ²²⁶Ra при средних кумулятивных дозах 8,88 Гр для женщин и мужчин составляет 7 и 4 года соответственно.

Радий разрушает не только здоровые ткани, но убивает и злокачественные новообразования, излечивая поверхностный рак кожи. Такие свойства давали надежду на успешную борьбу с болезнью, против которой человек не имел еще действенных средств.

2.9 Санитарно-гигиенические аспекты

Для ²²³Ra, ²²⁴Ra группа радиационной опасности Б, МЗА = 3,7·10⁴ Бк; для ²²⁶Ra, ²²⁸Ra группа радиационной опасности А, минимально значимая активность = 3,7·10³ Бк.

Табл. 5. Нормативы по радю-226 для работников категории А:

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДСА, Бк	ПДК Бк/год	ДКА, Бк/л
²²³ Ra	Р	Кость	7,4·10 ²	8,1·10 ⁴	—
		Почки	1,6·10 ¹	9,2·10 ⁶	—
²²⁴ Ra	НР	Легкие	5,2·10 ¹	9,9·10 ³	4,1·10 ⁻³
	Р	Кость	7,4·10 ²	2,6·10 ⁵	—
²²⁶ Ra	НР	Почки	1,6·10 ¹	1,8·10 ⁶	—
	Р	Легкие	5,2·10 ¹	3,0·10 ⁴	1,2·10 ⁻²
²²⁸ Ra	НР	Кость	1,9·10 ³	1,4·10 ⁴	—
	Р	Почки	4,1·10 ¹	1,3·10 ⁶	—
²²⁸ Ra	НР	Легкие	1,3·10 ²	2,3·10 ³	9,2·10 ⁻⁴
		Кость	1,1·10 ³	2,0·10 ⁴	—
	Р	Почки	1,3·10 ⁴	4·10 ⁸	—
	НР	Легкие	9,2·10 ¹	1,5·10 ³	6,2·10 ⁻⁴

Содержание радия в питьевой воде строго лимитируется. Так Агентство по Охране Окружающей Среды США (USEPA) установило норму суммарного содержания в воде радия-228 и радия-226 на уровне 5 пКи/л (пикокюри на литр), что соответствует 0.185 Бк/л. Такой уровень активности радионуклида примерно соответствует концентрации в воде на уровне 4.5·10⁻¹¹ г/л.

В российских Нормах Радиационной Безопасности (НРБ - 99) установлены

следующие ограничения по содержанию изотопов радия в воде:

Изотоп	Предельный уровень поступления, Бк/год	Уровень вмешательства, Бк/л
Радий-226	6.7·10 ²	0.5
Радий-228	1.9·10 ²	0.2

В организме заражение радием диагностируется по γ-излучению от тела, выдыхаемому радону, а также α- и β-излучению от крови. Определение ²²⁶Ra в почве, растительности и пищевых продуктах проводят эманационным методом или радиометрическим методом, основанным на выделении суммы изотопов радия в виде сульфата радия—бария и непосредственном измерении α-активности препарата ²²⁸Ra после полного распада ²²⁴Ra. Определение ²²⁸Ra в объектах внешней среды основано на осаждении дочернего актиния ²²⁸Ac и измерении излучения.

Неотложная помощь включает дезактивацию открытых участков кожи водой с мылом, каолиновой пастой с 20% цитратом натрия. Внутрь адсорбар или серноокислый барий 25:200. Рвотные средства (апоморфин 1% — 0,5 мл подкожно) или обильное промывание желудка раствором (3—5%) серноокислого натрия или магния. После очистки желудка назначение слабительных средств: серноокислый натрий или магний 30:200 с указанными адсорбентами.