

## 2. ТОРИЙ

90

Th

ТОРИЙ

(232,038)

6d<sup>2</sup>7s<sup>2</sup>

2  
10  
18  
32  
18  
8  
2

**Торий** (Thorium), Th, - химический элемент III группы периодической системы, первый член группы актинидов; порядковый номер 90, атомный вес 232.038.

В 1828 году, анализируя редкий минерал, найденный в Швеции, Йенс Якоб Берцелиус обнаружил в нем окись нового элемента. Этот элемент был назван торием в честь всемогущего скандинавского божества Тора (Тор - коллега Марса и Юпитера: – бог войны, грома и молнии.). Получить чистый металлический торий Берцелиусу не удалось. Чистый препарат тория был получен лишь в 1882 другим шведским химиком - первооткрывателем скандия - Ларсом Нильсоном. Радиоактивность тория открыта в 1898 году независимо друг от друга одновременно Марией Склодовской-Кюри и

Гербертом Шмидтом.

### 2.1 Изотопы тория

Природные радиоактивные изотопы: <sup>227</sup>Th, <sup>228</sup>Th (1,37-100 %), <sup>230</sup>Th, <sup>231</sup>Th, <sup>232</sup>Th (~100%), <sup>234</sup>Th. Известно девять искусственных радиоактивных изотопов тория. <sup>228</sup>Th — α-, γ-излучатель. Средняя энергия α-излучения <sup>226</sup>Th, <sup>227</sup>Th, <sup>228</sup>Th, <sup>229</sup>Th, <sup>230</sup>Th, <sup>232</sup>Th равна соответственно 6,42; 5,95; 5,49; 4,95; 1,38·10<sup>-2</sup>; 4,07 МэВ/(Бк·с).

Торий – природный радиоактивный элемент, родоначальник семейства тория. Известны 12 изотопов, однако природный торий практически состоит из одного изотопа <sup>232</sup>Th (T<sub>1/2</sub>=1,4·10<sup>10</sup> лет, α-распад). Его удельная радиоактивность 0.109 микрокюри/г. Распад тория приводит к образованию радиоактивного газа – торона (радон-220), который представляет опасность при вдыхании. С <sup>232</sup>Th в равновесии находится <sup>238</sup>Th (RdTh, T<sub>1/2</sub>=1,91 лет). Четыре изотопа тория образуются в процессах распада <sup>238</sup>U (<sup>230</sup>Th (ионий, Io, T=75.380 лет) и <sup>234</sup>Th (уранX1, UX1, T=24.1 дня)) и <sup>235</sup>U (<sup>227</sup>Th (радиоактиний, RdAc, T=18.72 дн. и <sup>231</sup>Th (уран Y, UY, T=1.063 дня). Для практических применений, единственными изотопами, присутствующими в заметных количествах в очищенном тории - <sup>228</sup>Th и <sup>230</sup>Th, т.к. остальные имеют очень короткий период полураспада, и <sup>228</sup>Th распадается после нескольких лет хранения. Искусственные изотопы тория большей частью короткоживущие; из них большой период полураспада имеет только <sup>229</sup>Th (T<sub>1/2</sub>=7340 лет), принадлежащий к искусственному радиоактивному семейству нептуния.

Сечение захвата тепловых нейтронов изотопом <sup>232</sup>Th 7,31 барн/атом.

Радиоактивные изотопы тория получают из монацитовых руд, используя чаще всего сернокислотный метод разложения. Образуются при нейтронной бомбардировке <sup>227</sup>Th, <sup>228</sup>Th, <sup>230</sup>Th, <sup>231</sup>Th, <sup>232</sup>Th и <sup>234</sup>Th, либо являются членами искусственно образованных цепочек распада.

Табл. 2. Некоторые изотопы тория

### 2.2 Торий в природе

Торий, как радиоактивный элемент, является одним из источников радиоактивного фона Земли. Содержание тория в минерале торияните составляет от 45 до 88 %, в минерале торите — до 62%. Содержание тория в речной воде 8,1·10<sup>-4</sup> Бк/л. Это на порядок ниже, чем урана, и на два порядка ниже, чем <sup>40</sup>K (3,7·10<sup>-2</sup> Бк/л).

Тория в природе значительно больше урана. В ничтожных количествах он

встречается даже в гранитах. Содержание тория в земной коре 8·10<sup>-4</sup> вес.%, примерно столько же, сколько свинца. В природных соединениях торий связан с ураном, редкоземельными элементами и цирконием, относится к типично литосферным элементам и концентрируется преимущественно в верхних слоях литосферы. Торий обнаружен более чем в 100 минералах, представляющих собой кислородные соединения, преимущественно оксиды и значительно реже – фосфаты и карбонаты. Более 40 минералов являются соединениями тория или же торий входит в них в качестве одного из главных компонентов. Основными промышленными минералами тория являются монацит (Ce, La, Th...)PO<sub>4</sub>, торит ThSiO<sub>4</sub> и торианит (Th,U)O<sub>2</sub>. Торит очень богат торием (45 до 93% ThO<sub>2</sub>), но редок, так же как и другой богатый ториевый минерал - торианит (Th, U)O<sub>2</sub>, содержащий от 45 до 93% ThO<sub>2</sub>. Важный минерал тория - монацитовый песок. В общем виде его формулу записывают в виде (Ce, Th)PO<sub>4</sub>, но он содержит кроме церия еще лантан, празеодим,

Радио-нуклид	T <sub>1/2</sub>	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ- и аннигиляционное излучение	β-излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
<sup>226</sup> Th	30,9 мин	α	8,75·10 <sup>-3</sup>	2,11·10 <sup>-2</sup>	<sup>222</sup> Ra радиоакт.
<sup>227</sup> Th	18,718 сут	α	1,06·10 <sup>-1</sup>	4,57·10 <sup>-2</sup>	<sup>223</sup> Ra радиоакт.
<sup>228</sup> Th	1,9131 года	α	3,30·10 <sup>-3</sup>	2,05·10 <sup>-2</sup>	<sup>224</sup> Ra радиоакт.
<sup>229</sup> Th	7340 лет	α	9,54·10 <sup>-2</sup>	1,14·10 <sup>-1</sup>	<sup>225</sup> Ra радиоакт.
<sup>230</sup> Th	7,7·10 <sup>4</sup> лет	α	1,55·10 <sup>-3</sup>	1,46·10 <sup>-2</sup>	<sup>226</sup> Ra радиоакт.
<sup>231</sup> Th	25,52 ч	β <sup>-</sup>	2,55·10 <sup>-2</sup>	1,63·10 <sup>-1</sup>	<sup>231</sup> Pa радиоакт.
<sup>232</sup> Th	1,405·10 <sup>10</sup> лет	α	1,33·10 <sup>-3</sup>	1,52·10 <sup>-2</sup>	<sup>228</sup> Ra радиоакт.
<sup>234</sup> Th	24,1 сут	β <sup>-</sup>	9,34·10 <sup>-3</sup>	5,92·10 <sup>-2</sup>	<sup>234m</sup> Pa радиоакт. (0,998) <sup>234</sup> Pa радиоакт. (0,002)

неодим и другие редкие земли, а также - уран. Тория в монаците - от 2.5 до 12%. Богатые монацитовые россыпи есть в Бразилии, Индии, США, Австралии, Малайзии. Известны и жильные месторождения этого минерала - на юге Африки.

Монацит – минерал прочный, устойчивый против выветривания. При выветривании горных пород, особенно интенсивном в тропической и субтропической зонах, когда почти все минералы разрушаются и растворяются, монацит не изменяется. Ручьи и реки уносят его к морю вместе с другими устойчивыми минералами – цирконом, кварцем, минералами титана. Волны морей и океанов довершают работу по разрушению и сортировке минералов, накопившихся в прибрежной зоне. Под их влиянием происходит концентрирование тяжелых минералов, отчего пески пляжей приобретают темную окраску. Так на пляжах формируются монацитовые россыпи – «чёрные пески».

### 2.3 Физические и химические свойства

Торий – серебристо-белый блестящий металл, пластичный, легко поддающийся механической обработке (легко деформируется на холоду), стойкий к окислению в чистом виде, но обычно медленно тускнеющий до темного цвета с течением времени. Образцы металлического тория с содержанием оксида тория 1,5—2% очень устойчивы к окислению и долгое время не тускнеют. До 1400°C устойчива кубическая гранецентрированная решетка,  $a=0,5086$  нм, выше этой температуры кубическая объемно-центрированная,  $a=0,41$  нм. Атомный диаметр тория в  $\alpha$ -форме 0,359 нм, в  $\beta$ -форме 0,411 нм. Ионные радиусы  $\text{Th}^{3+}$  0,108 нм,  $\text{Th}^{4+}$  0,099 нм.

Основные свойства тория: плотность: 11.724 г/см<sup>3</sup>; температура плавления: 1750°C; температура кипения: 4200 °C. Теплота плавления 4,6 ккал/моль, теплота испарения 130-150 ккал/моль, атомная теплоёмкость 6,53 кал/г-ат.град (25°), теплопроводность 0,090 (20°) кал/см.сек.град, удельное электросопротивление  $15 \cdot 10^{-6}$  ом.см (25°). Работа выхода электронов 3,51 эВ. При температуре 1,3-1,4К торий становится сверхпроводником.

Торий медленно холодной разрушается водой, но в горячей воде скорость коррозии тория и сплавов на его основе в сотни раз выше, чем у алюминия. Порошок металлического тория пирофорен (поэтому его хранят под слоем керосина). При нагреве в воздухе он загорается и горит ярким белым светом. Чистый торий - мягкий, очень гибкий и ковкий, с ним можно работать непосредственно (холодный прокат, горячая штамповка и т.п.), однако его протяжка затруднительна из-за низкого предела прочности на разрыв. Содержание оксида сильно затрагивает механические свойства тория; даже чистые образцы тория обычно содержат несколько десятых процента оксида тория. При сильном нагреве он взаимодействует с водородом, галогенами, серой, азотом, кремнием, алюминием и рядом других элементов. Интересным свойством металлического тория является растворимость в нем водорода, возрастающая с понижением температуры. Он плохо растворяется в основных кислотах, за исключением соляной. Он малорастворим в серной и азотной кислотах. Металлический торий растворим в концентрированных растворах HCl (6—12 моль/л) и HNO<sub>3</sub> (8—16 моль/л) в присутствии иона фтора.

По химическим свойствам торий, с одной стороны, является аналогом церия, а с другой — циркония и гафния. Торий способен проявлять степени окисления +4, +3 и +2, из которых наиболее устойчивой является +4. Она же является единственной степенью окисления тория в растворе. Степени окисления +3 и +2 торий имеет в галогенидах ThΓ<sub>3</sub> и ThΓ<sub>2</sub> (где Γ — Br, I), полученных при действии очень сильных восстановителей только в твердой фазе.

Торий по внешнему виду и температуре плавления напоминает платину, по удельному весу и твердости - свинец. В химическом отношении у тория мало сходства с актинием (хотя его и относят к актинидам), но много сходства с церием и другими элементами второй подгруппы IV группы. Лишь по структуре электронной оболочки атома - он равноправный член семейства актинидов. Электронная конфигурация атома тория  $6d^2 7s^2$  или  $5f 6d 7s^2$ . Энергия ионизации (эВ):  $\text{Th}^0 \rightarrow \text{Th}^+ \rightarrow \text{Th}^{2+} \rightarrow \text{Th}^{3+} \rightarrow \text{Th}^{4+}$  соответственно равны 6,95; 11,5; 20,0 и 28,7.

Хотя торий относится к семейству актинидов, по некоторым свойствам он близок также ко второй подгруппе IV группы периодической системы – Ti, Zr, Hf. Сходство тория с редкоземельными элементами связано с близостью величин их ионных радиусов, которые для всех этих элементов находятся в пределах 0.99 - 1.22 А. В соединениях ионного или ковалентного типа торий почти исключительно четырехвалентен. При образовании полуметаллической связи (например, в сульфидах, карбидах и др.) наблюдаются иногда значительные отклонения от нормальной валентности. Торий примерно так же отрицателен, как Mg. Химические свойства тория определяются большими размерами его атома и ионов, высоким зарядом 4-валентного иона и небольшой суммой ионизационных потенциалов. Ион  $\text{Th}^{4+}$  отличается сильной склонностью к гидролизу и образованию комплексных соединений.

ThO<sub>2</sub> – основной оксид тория (структура флюорита) получается при сжигании тория на воздухе. Прокаленная ThO<sub>2</sub> почти не растворяется в растворах кислот и щелочей; процесс растворения в азотной кислоте резко ускоряется при добавлении незначительных количеств ионов фтора. Окись тория является

довольно тугоплавкой субстанцией - ее температура плавления 3300°C - самая высокая из всех оксидов и выше большинства других материалов, за несколькими исключениями. Это свойство когда-то рассматривалось для основного коммерческого использования тория как огнеупорной керамики - в основном в керамических деталях, огнеупорных литевых формах и тиглях. Но, выдерживая высочайшие температуры, окись тория частично растворяется во многих жидких металлах и загрязняет их. Самое широкое применение окиси было в производстве газокалильных сеток для газовых фонарей.

При взаимодействии растворов солей тория со щелочами или аммиаком выделяется осадок гидроокиси  $\text{Th}(\text{OH})_4$ , причем осаждение начинается при pH 3,5-3,6, в то время как гидроокиси 3-валентных редкоземельных элементов осаждаются при pH 7 - 8, что используется в технике для грубого разделения тория и редких земель. Гидроокись тория отличается основным характером. Гидроокись тория отличается основным характером – растворяется в разбавленных кислотах и не растворяется в щелочах; легко растворима в растворах некоторых солей, например, карбонатов щелочных металлов, оксалатов аммония и др. с образованием комплексных соединений. При нагревании до 470° и выше  $\text{Th}(\text{OH})_4$  теряет воду и превращается в  $\text{ThO}_2$ .

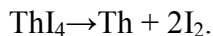
Ион  $\text{Th}^{4+}$  обладает большим зарядом, относительно малым радиусом и большим числом электронных уровней, свободных для образования донорно-акцепторных связей с электронодонорными лигандами. Это объясняет склонность тория к образованию многочисленных интерметаллических (с натрием, медью, ртутью, цинком, алюминием и другими металлами) и комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами.

Из растворимых соединений тория представляют интерес его комплексные соединения с анионами различных кислот, например хлоридами, нитратами, карбонатами, оксалатами, Цитратами и др. При этом с анионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , и  $\text{BrO}_3^-$  торий образует только катионные комплексы состава  $[\text{ThA}]^{4-n}$ , где  $n = 1, 2, 3$ . В присутствии, всех других лигандов торий, в зависимости от условий, может находиться в форме как катионных, так и анионных комплексов. Характерным свойством тория является также его способность образовывать внутрикислотные соединения с такими реагентами, как ТТА, 8-оксихинолином, ацетилацетоном, комплексонами и др.

Для тория в степени окисления +4 характерны координационные числа 6, 8 и реже 10 и 12. Комплексные соединения тория с более низкими координационными числами, например  $\text{ThCl}_4$ , как правило, в растворах сольватированы или гидратированы. В слабокислых растворах  $\text{Th}(+4)$  заметно гидролизуетсся с образованием как моноядерных  $\text{Th}(\text{OH})^{4-n}$  (где  $n = 1\div 3$ ), так и полиядерных продуктов состава  $\text{Th}_2(\text{OH})^{6+}$ ,  $\text{Th}[(\text{OH})_3\text{Th}]_n^{(n+4)+}$ , и др.

Моноокись тория  $\text{ThO}$ , видимо, все-таки существует. В литературе описана ее кристаллическая решетка, аналогичная решетке хлористого натрия. Под действием перекиси водорода образуется перекись тория, которой раньше приписывали формулу  $\text{Th}_2\text{O}_7$ . Начинает выпадать в осадок уже при pH=3,5, в то время как гидроокиси трехвалентных редких земель получают лишь при pH=7...8. Это свойство используют для грубого разделения редкоземельных элементов и тория.

Известно довольно много галогенидов тория: три хлорида, три бромида, три иодида и фторид (валентности тория в этих соединениях: 4+, 3+ и 2+). Хлориды и фторид бесцветны, бромиды и иодиды желтого цвета. Безводный тетрагидрид очень гигроскопичен. Для практики наиболее важны фторид  $\text{ThF}_4$  и иодид  $\text{ThI}_4$ . Первый используют для получения тория электролизом и для растворения его в азотной кислоте: чистый торий в чистой  $\text{HNO}_3$  не растворяется, необходима добавка фторида. Тетраиодид же используют для получения тория высокой чистоты, поскольку при температуре выше 90°C это соединение способно к термической диссоциации:



При нагревании тория в атмосфере водорода до 400...600°C образуется его гидрид  $\text{ThH}_2$ . Если, не меняя условий, начать снижать температуру, то при 250...320°C происходит дальнейшее насыщение тория водородом и образуется гидрид состава  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ . Иногда гидриды тория применяют для получения высокочистого тория.

Нитрат тория известен в виде кристаллогидратов с 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 12 молекулами воды; есть указания на существование безводной соли. Товарный нитрат представляет собой соль состава  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ , хорошо растворим в воде и во многих кислородосодержащих органических растворителях – спиртах, кетонах, эфирах. Это обстоятельство используется в технике для извлечения нитрата тория из водных растворов несмешивающимися с водой органическими растворителями, при содержании в водной фазе так называемых высаливателей – нитратов некоторых металлов первых трёх групп периодической системы. В связи со значительным различием коэффициента распределения нитратов тория и редкоземельных элементов между водной и органической фазами обеспечивается эффективное разделение тория и редких земель.

Фосфаты тория известны в виде средней  $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и кислой  $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  солей, выделяющихся из водных солей тория при добавлении соответственно  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Фосфаты

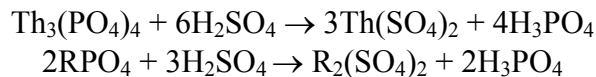
нерастворимы в воде, но растворяются в кислотах. Описан также гипофосфат  $\text{ThP}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , выделяющийся в виде аморфного осадка при взаимодействии раствора нитрата тория с гипофосфатом натрия.

## 2.4 Производство тория

Торий получают переработкой монацитового песка, который перемешан с кварцевым, цирконовым, рутиловым... Поэтому первая стадия производства тория – получение чистого монацитового концентрата. Для отделения монацита используют разные способы и приспособления. Первоначально грубо отделяют его на дезинтеграторах и концентрационных столах, используя разницу в плотности минералов и их смачиваемости различными жидкостями. Тонкого разделения достигают путем электромагнитной и электростатической сепарации. Полученный таким образом концентрат содержит 95...98% монацита. Отделение тория чрезвычайно затруднено, поскольку монацит содержит элементы, по свойствам близкие к торию, – редкоземельные металлы, уран...

Из многочисленных методов вскрытия монацитовых концентратов промышленное значение имеют лишь два:

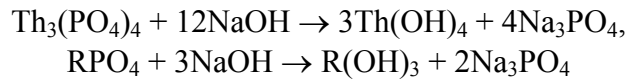
- 1) Обработка крепкой серной кислотой при  $200^\circ\text{C}$  (сульфатизация):



где R – сумма редкоземельных элементов.

Образующиеся сульфаты тория, урана и редких земель растворимы в воде.

- 2) Обработка тонокоизмельчённого концентрата 45%-ным раствором NaOH при  $140^\circ$ :



Здесь ценнейшие компоненты монацита остаются в осадке в виде твердых гидроксидов, которые затем превращают в растворимые соединения.

Отделение урана и тория от редких земель происходит на следующей стадии. Сейчас для этого в основном используют процессы экстракции. Чаще всего из водных растворов торий и уран экстрагируют несмешивающимся с водой трибутилфосфатом. Разделение урана и тория происходит на стадии избирательной реэкстракции. При определенных условиях торий из органического растворителя перетягивается в водный раствор азотной кислоты, а уран остается в органической фазе. После того как торий отделен, нужно превратить его соединения в металл. Распространены два способа: восстановление двуокиси  $\text{ThO}_2$  или тетрафторида  $\text{ThF}_4$  металлическим кальцием и электролиз расплавленных галогенидов тория. Обычно продуктом этих превращений бывает ториевый порошок, который затем спекают в вакууме при  $1100...1350^\circ\text{C}$ .

Многочисленные сложности ториевого производства усугубляются необходимостью надежной радиационной защиты.

Отделение тория от большинства элементов, кроме Y, Sc и лантаноидов, производится в виде оксалата. Широко распространено осаждение тория иодатом калия: при этом соосаждаются Sc, Ti и Zr, а также 4-валентные Ce и U. При предварительном введении перекиси водорода Ce восстанавливается до 3-валентного, а U окисляется до 6-валентного, что предотвращает их осаждения. Для отделения тория применяется также ряд органических реагентов – себациновая, фениларсоновая, и м-нитробензойная кислоты. Методы выделения тория из минералов типа монацита и ортита и отделения его от сопутствующих редкоземельных элементов основаны на экстракции тория ТБФ из азотнокислых растворов после его отделения от основной массы редкоземельных элементов дробным осаждением менее растворимого сульфата тория. Для количественного извлечения тория необходимо проведение многоступенчатого процесса экстракции (5–6 ступеней).

В аналитической химии для экстракционного выделения тория широкое применение нашли хелатообразующие реагенты (ТТА, 8-оксихинолин и др.) и высокомолекулярные амины. Кроме того, для аналитического выделения тория могут быть использованы методы осаждения и соосаждения, а также метод ионообменной хроматографии. Последний основан на том, что  $\text{Th}^{4+}$  очень сильно адсорбируется катионитами и в отличие от  $\text{Me}^{3+}$ ,  $\text{Me}^{2+}$  и  $\text{Me}^+$  не вымывается растворами соляной и азотной кислот любой концентрации. В качестве элюента для тория используются растворы комплексообразующих реагентов (чаще всего раствор щавелевой кислоты концентрацией 0,5 моль/л). Малая устойчивость анионных комплексов тория с хлорид- и нитрат-ионами позволяет отделять его от урана, нептуния и плутония, а также других переходных элементов, образующих комплексы, адсорбируемые анионитами. Методы соосаждения со специфическими (La, Ce) и неспецифическими ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{BiPO}_4$  и др.) носителями используются в основном для получения препаратов  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  и  $^{234}\text{Th}$ , применяемых в качестве радиоактивных индикаторов.

При весовом определении тория чаще всего используется осаждение щавелевой кислотой с прокаливанием оксалата до двуокиси или же осаждение и непосредственное взвешивание двойного иодата тория и калия. Из объемных методов применяют комплексометрическое титрование в присутствии ряда индикаторов. В основу

колориметрических методов положены реакции образования окрашенных соединений тория с органическими реагентами, чаще всего с ТОРОНОМ (красно-фиолетового цвета) и арсеназо III (сине-красного цвета).

В зависимости от поставленной задачи при определении тория используются гравиметрические, объемные, колориметрические и радиометрические методы. Стандартным гравиметрическим методом является осаждение тория растворами аммиака или щавелевой кислоты с последующим прокаливанием до ThO<sub>2</sub>. Объемные методы основаны на титровании трилоном-Б или осаждении тория в виде труднорастворимых соединений постоянного состава и определении его по избытку осадителя. Для определения малых количеств тория применяются колориметрические методы с использованием торона или *n*-арсоновой кислоты, а также радиометрические методы. Непосредственное радиометрическое определение тория (<sup>232</sup>Th) затруднено из-за его очень большого периода полураспада. В связи с этим радиометрическое определение тория производится по продуктам его распада при наличии радиоактивного равновесия. Известен также метод радиометрического титрования тория. Титрование в этом случае производится фосфатом натрия, меченным радиоактивным изотопом фосфора <sup>32</sup>P.

Качественно и полуколичественно торий можно определять методами оптического спектрального рентгеноспектрального анализа. Чувствительность рентгеноспектрального определения тория достигает 0,1%. Радиохимическое определение тория в случае равновесия с его продуктами распада возможно по накоплению торона. Используется также радиометрический метод определения тория по α-излучению продуктов распада.

## 2.5 Применение тория

Сейчас торий используется для легирования некоторых сплавов. Торий заметно повышает прочность и жаростойкость сплавов на железной, никелевой, кобальтовой, медной, магниевой или алюминиевой основе. Большое значение имеют многокомпонентные сплавы на магниевой основе, содержащие торий, а также Zn, Zr, и Mn; сплавы отличаются небольшим удельным весом, хорошей прочностью, высокой стойкостью при повышенных температурах. Эти сплавы применяют для деталей реактивных двигателей, управляемых снарядов, электронной и радарной аппаратуры.

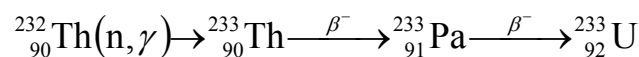
В XIX веке двуокись ThO<sub>2</sub> применяли в производстве газонакалильных сеток - газовое освещение было распространено больше, чем электрическое. Изобретенные австрийским химиком Карлом Ауэром фон Вельсбахом колпачки из окислов церия и тория увеличивали яркость и преобразовывали спектр пламени газовых рожков – свет их становился ярче, ровнее. Из двуокиси тория – соединения весьма тугоплавкого – пробовали делать и тигли для выплавки редких металлов. Но, выдерживая высочайшие температуры, это вещество частично растворялось во многих жидких металлах и загрязняло их. Потому тигли из ThO<sub>2</sub> широкого распространения не получили.

Торий применяется как катализатор - в процессах органического синтеза, крекинга нефти, при синтезе жидкого топлива из каменного угля, гидрирования углеводородов, а так же в реакциях окисления NH<sub>3</sub> до HNO<sub>3</sub> и SO<sub>2</sub> до SO<sub>3</sub>.

В связи со сравнительно малой работой выхода электрона и высокой электронной эмиссией торий применяют как электродный материал для некоторых типов электронных ламп. Торий используется так же как геттер в электронной промышленности.

Важнейшей областью применения тория является ядерная техника. В ряде стран построены атомные реакторы в которых в качестве топлива используется металлический торий, карбид тория, Th<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub> и др., часто в смеси с ураном и его соединениями

Как уже упоминалось, торий-232 не способен делиться тепловыми нейтронами. Тем не менее торий является источником вторичного ядерного горючего (<sup>233</sup>U), получаемого по ядерной реакции на тепловых нейтронах.



<sup>233</sup>U - отличное ядерное горючее, поддерживающее цепное деление и имеющее некоторое преимущество перед <sup>235</sup>U: при делении его ядра выделяется больше нейтронов. Каждый нейтрон, поглощенный ядром <sup>239</sup>Pu или <sup>235</sup>U, дает 2.03 - 2.08 новых нейтронов, а <sup>233</sup>U - намного больше - 2.37.

С точки зрения ядерной индустрии, преимущество тория перед ураном заключается в высокой температуре плавления, в отсутствии фазовых превращений до 1400°C, в высокой механической прочности и радиационной устойчивости металлического тория и ряда его соединений (оксида, карбида, фторида). <sup>233</sup>U отличается высоким значением коэффициента воспроизводства тепловых нейтронов, обеспечивающим высокую степень их использования в ядерных реакторах. К недостаткам тория относится необходимость добавления к нему делящихся материалов для осуществления ядерной реакции.

Применение тория в качестве ядерного горючего затруднено прежде всего тем, что в побочных реакциях образуются изотопы с высокой активностью. Главный из таких загрязнителей <sup>232</sup>U - α- и γ-излучатель с периодом полураспада 73.6 года. Его использованию препятствует и то обстоятельство, что торий дороже урана, поскольку уран легче выделить из смеси с другими элементами. Некоторые урановые минералы

(уранит, урановая смолка) - это простые оксиды урана. У тория таких простых минералов (имеющих промышленное значение) нет. А попутное выделение из редкоземельных минералов осложнено сходством тория с элементами семейства лантана.

Главная проблема получения делящегося материала из тория состоит в том, что он изначально не присутствует в реальном реакторном топливе, в отличие от  $^{238}\text{U}$ . Для использования ториевого воспроизводства высокообогащенный делящийся материал ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ) должен использоваться в качестве топлива реактора с включениями тория только для возможности воспроизводства (т.е. не происходит или происходит незначительное выделение энергии, хотя сгорание  $^{233}\text{U}$ , полученного на месте, может внести вклад в выделение энергии). С другой стороны, тепловые бридерные реакторы (на медленных нейтронах) способны использовать  $^{233}\text{U}$ /торий цикл воспроизводства, особенно если в качестве замедлителя использовать тяжелую воду.

Тем не менее о торцевой ядерной энергетике следует думать всерьез. Запасы этого элемента только в редкоземельных рудах втрое превышают все мировые запасы урана. Это неминуемо приведет к увеличению роли ториевого ядерного горючего в энергетике будущего.

## 2.6 Физиологические свойства тория

Как ни странно, поступление тория в желудочно-кишечный тракт (тяжелый металл, к тому же радиоактивный!) не вызывает отравления. Объясняется это тем, что в желудке – кислая среда, и в этих условиях соединения тория гидролизуются. Конечный продукт – нерастворимая гидроокись тория, которая выводится из организма. Острое отравление способна вызвать лишь нереальная доза в 100 г тория...

Чрезвычайно опасно попадание тория в кровь. В этом, к сожалению, люди убедились не сразу.

В 20...30 годах при заболеваниях печени и селезенки для диагностических целей применяли препарат «торотраст», включавший окись тория. Врачи, уверенные в нетоксичности ториевых препаратов, прописывали торотраст тысячам пациентов. И тут начались неприятности. Несколько человек погибли от заболевания кроветворной системы, у некоторых возникли специфические опухоли. Оказалось, что, попадая в кровь в результате инъекций, торий осаждает протеин и тем способствует закупорке капилляров. Отлагаясь в костях близ кроветворных тканей, природный торий-232 становится источником гораздо более опасных для организма изотопов – мезотория, тория-228, торона. Естественно, что торотраст был спешно изъят из употребления.

При работе с торием и его соединениями возможно поступление в организм как самого тория, так и его дочерних продуктов. Наиболее вероятным путем проникновения аэрозольных частиц или газообразного продукта являются органы дыхания. Торий может поступать в организм также через ЖКТ и кожу, особенно поврежденную, имеющую мелкие ссадины, царапины. Соли тория, попадая в организм, подвергаются гидролизу с образованием труднорастворимого выпадающего в осадок гидроксида. Торий может существовать в ионной форме в исключительно низких концентрациях, в большинстве случаев он находится в виде агрегатов молекул (коллоид). Торий образует прочные комплексы с белками, аминокислотами и органическими кислотами. Очень мелкие частицы тория могут адсорбироваться на поверхности клеток мягких тканей.

Поступление тория в организм в течение суток составляет от 0,05 до 4 мг, а выделение его с мочой и калом — 0,1 и 2,9 мкг соответственно. Величина всасывания Т. из ЖКТ составляет  $1 \cdot 10^{-4}$ . Для растворимых комплексных соединений тория в концентрации 1—200 мг/мл она колеблется от  $7 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$ . Нерастворимые соединения тория могут длительное время задерживаться в легких. Значительные количества тория определяются в пульмональных лимфатических узлах. Так, после ингаляции тория в легких собаки обнаружено 760 мкг/г, в лимфатических узлах — 3700 мкг/г. Распределение в организме тория зависит от пути введения. При внутри венном введении содержание радионуклида в почках, печени, селезенке и крови относительно больше, чем при подкожном или внутриартериальном введении. При введении небольших количеств тория он в основном откладывается в костях. При высоких дозах увеличивается депонирование тория в костном мозге, при более низких — в компактной части кости. Изучение микрораспределения показало, что  $^{228}\text{Th}$  депонируется исключительно на поверхности костей, в то время как продукты распада накапливаются во всем объеме минеральной части кости. При нанесении на неповрежденную кожу нерастворимых соединений тория незначительные количества их обнаруживаются в крови; в случае растворимых соединений — в крови и внутренних органах.

Выведение конгломератов тория осуществляется с калом и через желчные пути печени. Мономерная форма тория выводится из организма преимущественно с мочой. Наибольшее количество тория выделяется в первые дни после поступления в организм. В первые сутки из организма крыс выделяется до 35% введенного тория; в последующие 30 сут радионуклид практически не выводится.

При поступлении тория через органы дыхания в выдыхаемом воздухе определяется торон. Поведение его в организме существенно отличается от других продуктов распада. При вдыхании он смешивается с легочным воздухом, диффундирует из легких в ток крови со скоростью около 20 % в мин и разносится по

организму.  $T_6$  торона из крови составляет 4,5 мин. В опытах на собаках показано, что из крови 0,7 введенного тория перемещается в кость ( $T_6 = 22$  годам), 0,04 депонируется в печени ( $T_6 = 700$  сут), 0,16 равномерно распределяется по всем другим органам и тканям организма ( $T_6 = 700$  сут).

$^{228}\text{Th}$  в количестве  $3,7 \cdot 10^6$ — $3,7 \cdot 10^3$  Бк/кг вызывает гибель у собак в сроки от 5 сут до 3 лет. В отдаленные сроки после поражения радионуклидом происходит развитие злокачественных новообразований в костях.

При внутривенном введении торотраста непосредственная реакция организма заключается в быстро проходящей лихорадке, тошноте, кратковременной анемии, лейкопении или лейкоцитозе. Описаны деструктивные изменения кожи после терапевтического применения Т. Так, длительное использование обычных терапевтических доз Т. вызывает необратимые дегенеративно-атрофические изменения кожи с нарушением эпидермиса, подкожной ткани и кожных капилляров. В тяжелых случаях наблюдаются пузыри на коже с последующей некротизацией и образованием желтых твердых корочек. При лечении кожных поражений у больных через 4 года после терапевтического применения  $^{324}\text{Th}$  наступает атрофия кожи. Торий способствует утолщению хрящей, нарушает рост костей. Может накапливаться в хрящевом скелете плода.

Отдаленные последствия могут возникнуть в результате отложения тория и продуктов его распада в костном мозге, при накоплении его в костях, а также вследствие депонирования в других органах и тканях. Латентный период развития новообразований обычно составляет несколько лет. Описан случай эндотелиальноклеточной саркомы печени у женщины через 12 лет после инъекции торотраста.

Отдаленные результаты обследования пациентов, которым проводили ангиографию с помощью торотраста оказались следующими. Первичные опухоли печени определены у 152 пациентов (35 %) и не обнаружены в контроле. Карциномы преобладали над саркомами. На выход опухолей печени влияла мощность дозы; от возраста пациента он не зависел. Миэлопролиферативные заболевания наблюдали в 10 случаях с латентным периодом 25—39 лет и с поглощенной дозой 0,75—4 Гр. Кроме того, у 887 пациентов, получивших торотраст, выявлены следующие заболевания: лимфогранулематоз — 2 (контроль 0); лимфома — 5 (контроль 1), бронхогенная саркома — 13 (контроль 6), плевральная мезотелиома — 1 (контроль 0), остеосаркома — 1 (контроль 1), саркома на месте инъекции — 1 (контроль 0), цирроз печени — 90 (контроль 6).

Табл. 3. Гигиенические нормативы тория.

	Группа радиационной опасности	МЗА, Бк
$^{227}\text{Th}$	Б	$3,7 \cdot 10^4$
$^{228}\text{Th}, ^{230}\text{Th}$	А	$3,7 \cdot 10^3$
$^{231}\text{Th}$	В	$3,7 \cdot 10^5$
$^{232}\text{Th}, ^{234}\text{Th}$	Г	$3,7 \cdot 10^6$
Торий естественный *	Г	$3,7 \cdot 10^6$ (900 г)

\* При отсутствии операций, связанных с пылеобразованием, допускается МЗА, равная 1 кг. Для категории А:

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДСА <sub>д</sub> , Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
$^{227}\text{Th}$	Р	Кость	$21,1 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^4$	—
	НР	Почки	$7,4 \cdot 10^1$	$9,9 \cdot 10^4$	—
$^{228}\text{Th}$	НР	Легкие	$6,3 \cdot 10^1$	$7,0 \cdot 10^3$	$28,1 \cdot 10^{-4}$
	Р	Кость	$21,5 \cdot 10^1$	$4,4 \cdot 10^2$	—
$^{230}\text{Th}$	НР	Почки	$7,8 \cdot 10^1$	$2,9 \cdot 10^3$	—
	НР	Легкие	$6,3 \cdot 10^1$	$26,6 \cdot 10^1$	$10,5 \cdot 10^{-5}$
$^{231}\text{Th}$	Р	Кость	$85,1 \cdot 10^1$	$10,4 \cdot 10^1$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
	НР	Почки	92,5	$24,4 \cdot 10^1$	—
$^{232}\text{Th}$	НР	Легкие	$3,1 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^2$	—
	Р	ЖКТ (НТК)	—	$5,6 \cdot 10^1$	22,2
$^{234}\text{Th}$	НР	ЖКТ (НТК)	—	$5,6 \cdot 10^1$	—
	Р	Кость	$7,8 \cdot 10^2$	$9,3 \cdot 10^1$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
Торий естественный	НР	Почки	$1,1 \cdot 10^2$	$28,5 \cdot 10^1$	—
	Р	Легкие	$3,21 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^2$	—
Торий естественный	НР	Кость	$9,3 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^2$	—
	Р	Почки	$9,9 \cdot 10^3$	$10,4 \cdot 10^6$	—
Торий естественный	НР	Легкие	$3,3 \cdot 10^4$	$28,1 \cdot 10^3$	1,1
	Р	Кость	—	$15,2 \cdot 10^1$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Торий естественный	Р	Почки	—	19 мг/год	$7,5 \cdot 10^{-6}$ мг/л
	НР	Легкие	$10,4 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^2$	—
Торий естественный	Р	Почки	13 мг	63 мг/год	—
	НР	Легкие	13 мг	329,3	40 мг/год

Определение содержания тория в организме проводят измерением  $\alpha$ -,  $\gamma$ -излучения в выдыхаемом воздухе (тороне), а также в крови, выделениях, промывных водах, рвотных массах; в воздухе — контролируют по уровню  $\gamma$ -излучения.

Определение тория в почве, иле и растительности с реактивом арсеназо III основано на предварительном извлечении тория из пробы путем соосаждения с кальцием в виде оксалата, очистке от примесей на анионите АВ-17 с последующим фотометрическим определением с арсеназо III. Чувствительность метода  $2 \cdot 10^{-6}$  г/проба; погрешность  $\pm 10\%$ . В природных и сточных водах торий определяют фотометрическим методом с арсеназо III. Чувствительность метода  $2 \cdot 10^{-3}$  мг Th/л; погрешность  $\pm 10\%$ . Метод определения тория в почве, золе костей и молоке основан на соосаждении тория с оксалатом и последующем фотометрическом определении с реактивом «Торон». Чувствительность метода  $10^{-5}$  г/проба; погрешность  $\pm 20\%$ . Определение суммы изотопов тория в почве, иле и растительности основано на выделении изотопов на катионаобменной смоле с последующей сорбцией на люминофоре и измерении их  $\alpha$ -активности. Для определения химического выхода изотопов Т. используют радиоактивный индикатор — ( $\beta$ -активный  $^{231}\text{Th}$ , который добавляют в пробу перед проведением анализа. Чувствительность метода  $1,85 \cdot 10^{-3}$  Бк/проба.

Меры профилактики: предупреждение поступления в воздух аэрозолей и газообразных продуктов распада тория, механизация и герметизация всех производственных процессов. При работе с изотопами тория необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ. Неотложная помощь. Дезактивация рук и лица водой с мылом или 2—3 % раствором порошка «Новость». Промывание полости рта и носоглотки. Внутрь противоядие от тяжелых металлов (*antidotum metallorum* 50,0 г) или активированный уголь. Рвотные средства (апоморфин 1 % — 0,5 мл подкожно) или промывание желудка водой. Солевые слабительные, очистительные клизмы. Мочегонные (гипотиазид 0,2 г, фонурит 0,25). При ингаляционном поражении (пыль, аэрозоль) — внутрь отхаркивающие (термописис с содой, терпингидрат). Внутривенно 10 мл 5 % раствора пентацина.