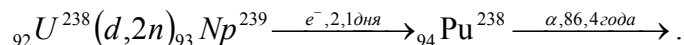


3. ПЛУТОНИЙ

94
Pu
2
8
плутоний
24
32
[244]
18
8
5f ⁶ 7s ²
2

Плутоний (лат. Plutonium), Pu, искусственно полученный радиоактивный химический элемент, атомный номер 94, атомный вес 244; относится к актинидам. Первый искусственный элемент, полученный в доступных для взвешивания количествах (1942.). Плутоний был найден в природе после того, как он был получен искусственно.

Плутоний открыт Г.Сибгоргом, Э.Макмилланом, Дж.Кеннеди и А. Уолхом в декабре 1940 в Беркли при бомбардировки мишени из урана-238 дейтронами, ускоренными на шестидесятидюймовом циклотроне до энергии 22 Мэв. При этом сначала был получен нептуний-239, который путем бета распада перешел в плутоний-238:



В мае 1940 свойства плутония были предсказаны Л.Тернером. Вслед за ураном и нептунием новый элемент получил свое имя в честь открытой в 1930 планеты Плутон. (Плутон, он же Аид, — бог царства мертвых). В 1941 был получен более важный изотоп плутония, ${}^{239}\text{Pu}$, с периодом полураспада ~24 000 лет.

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

3.1 Плутоний в окружающей среде

Величины $T_{1/2}$ всех изотопов Плутоний много меньше возраста Земли, и поэтому весь первичный Плутоний (существовавший на нашей планете при её формировании) полностью распался. Однако ничтожные количества ${}^{239}\text{Pu}$ постоянно образуются при β -распаде ${}^{239}\text{Np}$, который, в свою очередь, возникает при ядерной реакции урана с нейтронами (например, нейтронами космического излучения). Поэтому следы плутония обнаружены в урановых рудах.

Однако плутоний образуется в таких микроскопических количествах (0,4—15 частей Pu на 10^{12} частей U), что о его добыче из урановых руд не может быть и речи. В урановой руде Конго (Африка) один грамм плутония приходится на 4 млн. т урана.

Чрезвычайно малые количества ${}^{244}\text{Pu}$ (самого долгоживущего изотопа плутония, период полураспада 80 миллионов лет) были обнаружены в цериевой руде, по видимому, оставшиеся там со времен формирования Земли. Можно вспомнить и такой природный источник плутония, как ядерный реактор в Окло (Африка), действовавший в естественных условиях многие миллионы лет назад на богатейшем урановом месторождении. Наконец, плутоний образуется из урана при действии всепроникающих космических лучей. Плутоний на нашей планете был всегда, причем раньше его было гораздо больше - значительная часть за прошедшие миллиарды лет распалась. В малых количествах уран рассеян везде: в гранитах, фосфоритах, апатитах, морской воде, почве и т.д., так что говорить об абсолютной чужеродности плутония для биосферы не вполне корректно.

До пуска в 1942 первого ядерного реактора Э.Ферми в г.Чикаго США, во всей Земной коре и растворенном виде в воде Мирового океана находилось менее 50 кг плутония. В ходе развития ядерных технологий, за счет несовершенных технологий переработки плутоний попал в окружающую среду в местах расположения ядерных производств. 5 т суммы изотопов ${}^{239}\text{Pu}$ и ${}^{240}\text{Pu}$ выделилось в атмосферу в результате ядерных испытаний. Почва содержит 2 милликюри (28 мг) плутония на км^2 от выпадения радиоактивных осадков.

Миграция плутония в природной среде связана с растворимостью его соединений в природных средах, что имеет решающее значение в перемещении нуклида в цепи: почва (вода) → растения → животные → человек. При испытаниях ядерного оружия плутоний поступал в природную среду в форме оксидов и отдельных атомов. Тугоплавкие оксиды плутония практически нерастворимы. Плутоний в выбросах атомной энергетики (переработка отработанного топлива) представлен в основном растворимыми формами, а также комплексными соединениями с органическими лигандами.

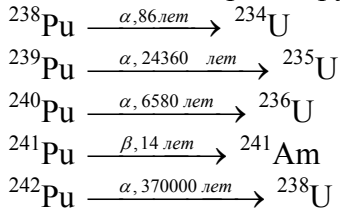
В настоящее время основным резервуаром плутония является почва и донные отложения водоёмов (более 99% количества, поступившего во внешнюю среду). В биологических компонентах экосистем

содержится менее 1%. В зависимости от источника поступления и состава почвы до 10% плутония может находиться в растворимой форме, доступной для усвоения растениями.

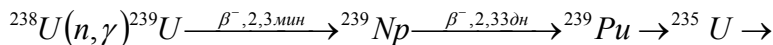
3.2 Изотопы плутония

Из 100 возможных изотопов в настоящее время известно 16 радиоактивных изотопов с массовыми числами от 232 до 246. Самые значимые для проектирования ядерного оружия изотопы приведены в Табл. 9.

Табл. 9. Некоторые «оружейные» изотопы плутония



Наиболее устойчив изотоп ${}^{244}\text{Pu}$ ($8,05 \cdot 10^7$ лет). Практически самый важный - изотоп ${}^{239}\text{Pu}$ с периодом полураспада $T_{1/2} = 2,44 \cdot 10^4$ лет, испускающий α -частицы. Этот изотоп делится под действием медленных нейтронов и используется в ядерных реакторах в качестве горючего, и в атомных бомбах, как ядерное вещество. Он - первый искусственный элемент, производство которого началось в промышленных масштабах. ${}^{239}\text{Pu}$ получается в ядерных реакторах по реакции:



Отделение плутония от урана, проводимое химическими методами, представляет относительно более простую задачу, чем разделение изотопов урана. Вследствие этого стоимость плутония примерно вдвое ниже стоимости урана-235. Другой изотоп - ${}^{238}\text{Pu}$ (α -излучатель, $T = 90$ лет), широко применяется как источник тока в космической технике и в медицине. Легкие изотопы Pu получают бомбардировкой урана α -частицами.

Средняя энергия α -излучения ${}^{234}\text{Pu}$, ${}^{235}\text{Pu}$, ${}^{236}\text{Pu}$, ${}^{237}\text{Pu}$; ${}^{338}\text{Pu}$; ${}^{239}\text{Pu}$, ${}^{240}\text{Pu}$, ${}^{241}\text{Pu}$, ${}^{242}\text{Pu}$, ${}^{244}\text{Pu}$ равна соответственно $3,78 \cdot 10^{-1}$; $1,61 \cdot 10^{-4}$; $5,85$; $2,74 \cdot 10^{-4}$; $5,58$; $5,23$; $5,24$; $1,22 \cdot 10^{-4}$; $4,97$; $4,65$ МэВ/(Бк-с).

В ядерных реакторах за счет комплекса параллельных и последовательных ядерных реакций образуется набор изотопов плутония от 236-го до 246-го. Их химические свойства одинаковы, а ядерные существенно различаются. Изотопы имеют существенно различные периоды полураспада $T_{1/2}$: ${}^{238}\text{Pu}$ — 87,7 л., ${}^{244}\text{Pu}$ — $7,6 \cdot 10^7$ л. Изотопы ${}^{239}\text{Pu}$ и ${}^{241}\text{Pu}$ хорошо делятся тепловыми нейтронами. Однако, ${}^{241}\text{Pu}$ вследствие высокого сечения захвата медленных нейтронов с превращением в ${}^{242}\text{Pu}$ не обладает свойствами цепного деления. «Нечетный» плутоний и образуется, и одновременно «выгорает» в реакторах типа ВВЭР, CANDU, РБМК; четные изотопы при этом накапливаются. Различия в ядерных свойствах изотопов приводят к изменению состава плутония, образующегося в разных реакторах и даже в разных зонах одного реактора. В Табл. 10 приведены периоды полураспада и некоторые характеристики основных изотопов плутония.

Табл. 10. Периоды полураспада и некоторые характеристики основных изотопов плутония, нарабатываемые водо-водяном реакторах (военном и гражданском)

Изотопы плутония	Период полураспада, лет	Активность, Ки/г	Количество плутония, %	оружейного	Количество плутония, % ¹	реакторного
плутоний-238	87,74	17,3	-		1,3	
плутоний-239	24110	0,063	93,0		56,6	
плутоний-240	6537	0,23	6,5		23,2	
плутоний-241	14,4	104	0,5		13,9	
плутоний-242	379000	0,004	-		4,9	

¹Типично для водяного под давлением реактора, наиболее широко распространенного типа действующих реакторов.

Можно ожидать, что принадлежащие к одному радиоактивному семейству ядра ${}^{239}\text{Pu}$ и ${}^{235}\text{U}$, будут близки по характеру протекания процесса деления. Действительно, оба нуклида содержат четное число протонов и нечетное число нейтронов, и, следовательно, оба сильно возбуждаются при присоединении к ним нейтрона. Кроме того, параметр деления $\frac{Z^2}{A}$ для ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ даже больше, чем для ${}_{92}\text{U}^{235}$. Поэтому можно

ожидать, что и для ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ выполняется условие деления тепловыми нейтронами. Изучение свойств ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ подтвердило это предположение и показало, что этот изотоп плутония имеет очень большое сечение деления тепловыми нейтронами (738 барн) и испускает при делении 3 нейтрона. Таким образом открылась возможность использования ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ в качестве ядерного горючего.

Чем дольше работает ядерное топливо в активной зоне реактора типа ВВЭР, тем больше в нем четных изотопов и тем ниже энергетическая ценность этого плутония для использования в качестве вторичного

ядерного топлива. В реакторах на быстрых нейтронах делятся (выгорают) как нечетные, так и четные изотопы. Поэтому состав плутония в топливе «быстрых» реакторов относительно стабилен. В отработавшем топливе реакторов ВВЭР-1000 или PWR содержится ориентировочно от 0,8 до 1 % невыгоревшего ^{235}U и от 0,95 до 1,2 % плутония; примерно 3 — 4 % массы топлива составляют продукты деления, остальные 94 — 95 % — ^{238}U . Плутоний неизбежно нарабатывается, «горит» в топливе АЭС и вырабатывает электроэнергию даже тогда, когда первоначально в реактор загружается только урановое топливо.

Изотопный состав плутония в отработавшем топливе разных реакторов различен. Плутоний из энергетических реакторов обычно называют «гражданским» или «энергетическим»; а наработанный в специальных (промышленных) реакторах, — «оружейным». Как нетрудно заметить, это материалы, существенно различающиеся по изотопному составу. В разных реакторах при разном выгорании топлива образуется плутоний, состав которого значительно варьируется. Кроме того, в мире существуют сотни различных исследовательских реакторов, отработавшее топливо которых может иметь совсем другой состав. Поэтому, если обнаружен, например, контрабандный плутоний, по его изотопному составу можно ориентировочно оценить, из топлива какого реактора он выделен и, что самое важное, имеет ли он отношение к ядерному оружию. Если состав отличается от приведенного, то, вообще говоря, идентифицировать источник такого плутония непросто. Каждый ядерный материал имеет «свое лицо». Он несет в себе отпечаток того завода, на котором получен, и тех задач, для которых предназначается. Дополнительную информацию о происхождении и истории плутония можно получить, измерив количество ^{241}Am , накопившегося в ядерном материале при хранении за счет распада ^{241}Pu : чем больше его превратилось в ^{241}Am , тем дольше лежал материал после переработки. В качестве «отпечатков пальцев» помимо изотопного состава могут быть использованы те свойства ядерного материала, которые меняются в зависимости от его предыстории: из какого соединения и как его получили, какие радиоактивные и нерадиоактивные примеси остались в нем после операций очистки и т.д.

В природе ^{239}Pu встречается в количестве $4 \cdot 10^{-10} - 12 \cdot 10^{-10}\%$ по отношению к урану в урановых и ториевых рудах, где он образуется вследствие захвата ураном нейтронов, источниками которых являются спонтанное деление урана, космическое излучение, а также реакции (α, n) , протекающие при взаимодействии α -частиц с легкими элементами, входящими в состав руд.

Плутоний является родоначальником ряда генетически связанных нуклидов (переходит в ряд актиноурана, ^{235}U). Некоторые продукты его распада приведены в Табл.11.

Табл. 11. Продукты распада некоторых изотопов плутония

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	
^{234}Pu	8,8 ч	$3\beta; \alpha$	$6,84 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	^{230}U радиоакт. ($6,0 \cdot 10^{-2}$) ^{234}Np радиоакт. ($9,4 \cdot 10^{-1}$)
^{235}Pu	25,3 мин	$3\beta; \alpha$	$9,42 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$	^{235}Np радиоакт. ($2,7 \cdot 10^{-5}$) ^{231}U радиоакт. ($5,0 \cdot 10^{-5}$)
^{236}Pu	2,851 года	α	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	^{232}U радиоакт. ($5,0 \cdot 10^{-5}$)
^{237}Pu	45,3 сут	$3\beta; \alpha$	$5,23 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	^{233}U радиоакт. ($5,0 \cdot 10^{-5}$) ^{237}Np радиоакт. ($2,45 \cdot 10^{-5}$)
^{238}Pu	87,74 года	α	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	^{234}U радиоакт. ($9,99 \cdot 10^{-1}$)
^{239}Pu	24 065 лет	α	$7,96 \cdot 10^{-4}$	$6,65 \cdot 10^{-3}$	^{235}U радиоакт. ($9,99 \cdot 10^{-1}$)
^{240}Pu	6537 лет	α	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	^{236}U радиоакт. ($9,99 \cdot 10^{-1}$)
^{241}Pu	14,4 года	$\beta^-; \alpha$	$2,54 \cdot 10^{-6}$	$5,24 \cdot 10^{-3}$	^{237}U радиоакт. ($2,45 \cdot 10^{-5}$) ^{241}Am радиоакт. ($9,99 \cdot 10^{-1}$)
^{242}Pu	$3,763 \cdot 10^5$ лет	$\alpha; \text{СД}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$8,72 \cdot 10^{-3}$	^{238}U радиоакт. ($9,99 \cdot 10^{-1}$)
^{243}Pu	4,956 ч	β^-	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-1}$	^{243}Am радиоакт. ($9,99 \cdot 10^{-1}$)
^{244}Pu	$8,26 \cdot 10^7$ лет	α	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$7,05 \cdot 10^{-3}$	^{240}U радиоакт. ($9,99 \cdot 10^{-1}$)
^{245}Pu	10,5 ч	β^-	$4,08 \cdot 10^{-1}$	$3,39 \cdot 10^{-1}$	^{245}Am радиоакт. ($9,99 \cdot 10^{-1}$)
^{246}Pu	10,85 сут	β^-	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$1,24 \cdot 10^{-1}$	^{246m}Am радиоакт. ($9,99 \cdot 10^{-1}$)

Табл.12 Основные элементы цепи распада ^{239}Pu

Плутоний-239 (период полураспада: 24110 лет) альфа-распад
Уран-235 (период полураспада: 704000000 лет) альфа-распад
Торий-231 (период полураспада: 25,2 ч) бета-распад
Протактиний-231 (период полураспада: 32700 лет) альфа-распад
Актиний-227 (период полураспада: 21,8 лет) бета-распад
Торий-227 (период полураспада: 18,72 дня) альфа-распад
Радий-223 (период полураспада: 11,43 дня) альфа-распад V
Радон-219 (период полураспада: 3,96 с) альфа-распад
Полоний-215 (период полураспада: 1,78 миллисекунды) альфа-распад
Свинец-211 (период полураспада: 36,1 мин) бета-распад
Висмут-211 (период полураспада: 2,15 мин) альфа-распад
Таллий-207 (период полураспада: 4,77 мин) бета-распад
Свинец-207 (период полураспада: стабильный элемент)

Табл. 13. Ядерно-физические свойства основных радиоактивных изотопов плутония.

Радио- нуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/(Бк·с)			Дочерний радио- нуклид (выход)
			характери- стическое, γ - и аннигиля- ционное излучение	β -излучение, конвер- сионные электроны и электроны Оже	α -излу- чение и ядра отдачи	
^{236}Pu	2.851 года	СД, α	$2.09 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$	5.85	^{232}U радиоакт.
^{237}Pu	45.3 сут.	ЗЭ, α	$5.23 \cdot 10^{-2}$	$1.58 \cdot 10^{-2}$	$2.74 \cdot 10^{-4}$	^{233}U (выход $5 \cdot 10^{-5}$); ^{237}Np радиоакт.
^{238}Pu	87.74 года	СД, α	$1.81 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$	5.58	^{234}U радиоакт.
^{239}Pu	24065 лет	α	$7.96 \cdot 10^{-4}$	$6.65 \cdot 10^{-3}$	5.23	^{235}U радиоакт.
^{240}Pu	6537 лет	СД, α	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$	5.24	^{236}U радиоакт.
^{241}Pu	14.4 года	β^-	$2.54 \cdot 10^{-6}$	$5.24 \cdot 10^{-3}$	$1.22 \cdot 10^{-4}$	^{237}U радиоакт. (выход $2.45 \cdot 10^{-5}$); ^{241}Am радиоакт.
^{242}Pu	376300 лет	СД, α	$1.44 \cdot 10^{-3}$	$8.72 \cdot 10^{-3}$	4.974	^{238}U радиоакт.
^{243}Pu	4.956 ч.	β^-	$2.55 \cdot 10^{-2}$	$1.71 \cdot 10^{-1}$	—	^{243}Am радиоакт.

В заключение несколько подробнее обсудим свойства некоторых изотопов плутония.

Pu-238

Этот изотоп имеет интенсивность самопроизвольного деления $1.1 \cdot 10^6$ делений/с·кг (в 2.6 раза больше ^{240}Pu) и очень высокую тепловую мощность: 567 Вт/кг. Он обладает очень сильной α -радиоактивностью (в 283 раза сильнее ^{239}Pu), что делает его много более серьезным источником нейтронов от реакций (α , n). Содержание плутония-238 редко когда превышает 1% от общего состава плутония, однако излучение нейтронов и нагрев делают его очень неудобным для обращения. Удельная радиоактивность 17.5 кюри/г.

Pu-239

^{239}Pu - единственный подходящий изотоп для оружейного использования, остальные изотопы рассматриваются только из-за их вредного действия. ^{239}Pu имеет большие сечения рассеивания и поглощения, чем уран и большее число нейтронов в расчете на одно деление, и, соответственно, меньшую меньшую

критическую массу. Чистый ^{239}Pu имеет среднюю величину испускания нейтронов от спонтанного деления примерно 30 нейтронов/с*кг (~10 делений/с*кг). Принимая во внимание малость критической массы, 6 кг или менее, пушечная плутониевая бомба может быть создана при наличии исключительно чистого плутония-239. Кроме того, из-за сильной α -радиоактивности доля включения легких элементов не должна превышать нескольких частиц к миллиону, для избежания реакций (α , n).

Относительно короткое время полураспада ^{239}Pu (по сравнению с ^{235}U) подразумевает значительное выделение энергии при радиоактивном распаде. ^{239}Pu производит 1.92 Вт/кг. Это выше, чем средняя теплота обмена веществ у взрослого человека. Как следствие, на ощупь плутоний достаточно теплый. Если кусок плутония хорошо теплоизолировать, он разогреется до температуры свыше 100 °C за два часа и вскоре до точки перехода альфа в бета фазу. Такой разогрев представляет проблему для конструирования оружия из-за изменения объема, фазовых переходов нестабилизированного плутония. Удельная активность плутония-239 61.5 милликюри/г.

Pu-240

Плутоний-240 - основной изотоп, загрязняющий оружейный ^{239}Pu . Уровень его содержания главным образом важен из-за интенсивности спонтанного деления - 415000 делений/с*кг, но испускается примерно 1000000 нейтронов/с*кг так как каждое деление рождает примерно 2.2 нейтрона - примерно в 30000 раз больше, чем у ^{239}Pu . Наличие всего 1% этого изотопа производит так много нейтронов, что пушечная схема заряда уже неработоспособна и для производства эффективной бомбы требуется имплозия. В стандартном оружейном плутонии содержание ^{240}Pu не превышает 6.5%. Более высокие уровни приведут к предетонации (и уменьшению заряда) даже с очень быстрой имплозией. ^{240}Pu хорошо делится, несколько лучше ^{235}U . Однако высокие концентрации такого изотопа увеличивают требуемую критическую массу, таким образом ухудшая проблему нейтронного фона. Вследствие короткого времени жизни (1/4 от ^{239}Pu), тепловой выход соответственно выше, 7.1 Вт/кг, обостряя проблему перегрева. Удельная активность плутония-240 227 милликюри/г.

Pu-241

Этот изотоп так же делим, как и ^{239}Pu , имеет низкий нейтронный фон и умеренную тепловую мощность и потому непосредственно не влияет на удобство применения плутония. Он распадается через 14 лет в америций-241, который очень плохо делится и создает много тепла: 106 Вт/кг. Если оружие первоначально содержит ^{241}Pu , через несколько лет или десятилетий его реакционная способность падает, и это должно приниматься в расчет при проектировании, чтобы избежать уменьшения мощности заряда и увеличения самонагрева. Сам ^{241}Pu сильно не нагревается (всего 3.4 Вт/кг) несмотря на свой очень короткий период полураспада благодаря очень слабому бета-распаду. Удельная активность ^{241}Pu 106 кюри/г.

Pu-242 Интенсивность испускания нейтронов ^{242}Pu 840000 делений/с*кг (вдвое выше ^{240}Pu), кроме того, он плохо подвержен делению. При заметной концентрации ^{242}Pu серьезно увеличивает требуемую критическую массу и нейтронный фон. Имея большую продолжительность жизни и маленькое сечение захвата ^{242}Pu накапливается в переработанном реакторном топливе. Удельная активность ^{242}Pu 4 милликюри/г.

3.3 Физические и химические свойства

Электронная оболочка плутония имеет строение $5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$ (возможно $5f^5 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$). Плутоний образует соединения со степенями окисления от +2 до +7.

Плутоний - очень тяжелый серебристо-белый металл, блестящий подобно никелю, когда только что очищен. Это крайне электроотрицательный, химически активный элемент, гораздо в большей степени, чем уран. Он быстро тускнеет, образуя радужную пленку (подобно радужной масляной пленки), вначале светло-желтую, со временем переходящую в темно-пурпурную. Если окисление довольно велико, на его поверхности появляется оливково-зеленый порошок оксида (PuO_2).

Плутоний охотно окисляется, и быстро корродирует даже в присутствии незначительной влажности. Странно, но он покрывается ржавчиной в атмосфере инертного газа с парами воды гораздо быстрее, чем на сухом воздухе или в чистом кислороде. Причина этого - прямое действие кислорода формирует на поверхности плутония слой оксида, мешающий дальнейшему окислению. Воздействие же влаги производит рыхлую смесь из оксида и гидрида. Для предотвращения оксидирования и коррозии требуется сушильная печь.. При нагревании на воздухе быстро окисляется, а при 300 °C самовозгорается. При нагревании плутония в присутствии водорода, углерода азота, кислорода, фосфора, мышьяка, фтора, кремния, теллура образует с этими элементами твердые нерастворимые соединения. Диоксид плутония, полученный при низких температурах, легко растворяется в концентрированной соляной и азотной кислотах. Напротив, прокаленный диоксид плутония трудно растворим. Двойные соли, образуемые фторидами плутония с щелочными металлами, также нерастворимы в воде.

Плотность плутония 19,84 (альфа-фаза), т.пл. 640°C, т.кип. 3235°C. Теплота испарения металлического плутония 80,46 ккал/моль. Давление пара плутония значительно выше давления пара урана (при 1540°C в 300 раз). Плутоний может быть отогнан от расплавленного урана. Известны шесть аллотропных модификаций

металлического плутония. При температурах меньше 120°С стабильна α-модификация с орторомбической структурой и плотностью 19,816. Металлический плутоний может быть получен восстановлением PuF₄ барием при 1550°С, а также термическим разложением галогенидов плутония в вакууме. Известно большое число сплавов и интерметаллических соединений плутония с Al, Be, Co, Fe, Mg, Ni, Ag. Соединение PuBe₁₃ является источником нейтронов с интенсивностью 6,7*10⁷ нейтр/сек·кг.

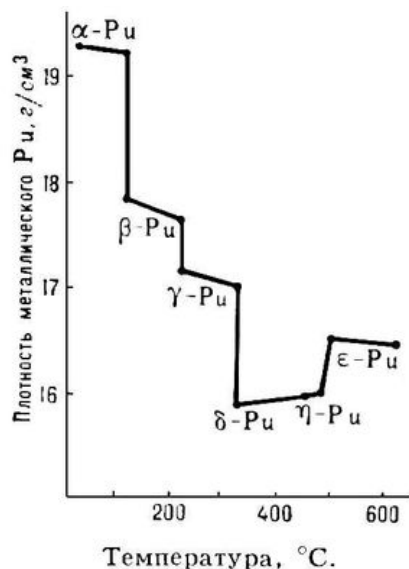
Плутоний(Pu)	
Атомный номер	94
Внешний вид	
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	244,0642 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	151 пм
Энергия ионизации (первый электрон)	491,9(5,10) кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Rn] 5f ⁶ 7s ²
Химические свойства	
Ковалентный радиус	n/a пм
Радиус иона	(+4e) 93 (+3e) 108 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	1,28
Электродный потенциал	Pu←Pu ⁴⁺ -1,25В Pu←Pu ³⁺ -2,0В Pu←Pu ²⁺ -1,2В
Степени окисления	6, 5, 4, 3
Термодинамические свойства	
Плотность	19,84 г/см³
Удельная теплоёмкость	n/a Дж/(К·моль)
Теплопроводность	(6,7) Вт/(м·К)
Температура плавления	914 К
Теплота плавления	2,8 кДж/моль
Температура кипения	3505 К
Теплота испарения	343,5 кДж/моль
Кристаллическая решётка	
Структура решётки	моноклинная

Плутоний имеет множество специфических свойств. Он обладает самой низкой теплопроводностью изо всех металлов, самой низкой электропроводностью, за исключением марганца. В своей жидкой фазе это самый вязкий металл. При изменении температуры плутоний подвергается самым сильным и неестественным изменениям плотности. Плутоний обладает шестью различными фазами (кристаллическими структурами) в твердой форме (**Табл.14**), больше чем любой другой элемент. Некоторые переходы между фазами сопровождаются разительными изменениями объема. В двух из этих фаз - дельта и дельта прим - плутоний обладает уникальным свойством сжиматься при повышении температуры, а в остальных - имеет чрезвычайно большой температурный коэффициент расширения. При расплавлении плутоний сжимается, позволяя нерасплавленному плутонию плавать. В своей максимально плотной форме, альфа фазе, плутоний шестой по плотности элемент (тяжелее его только осмий, иридий, платина, рений и нептуний). В альфа фазе чистый плутоний хрупок, но существуют его гибкие сплавы.

Табл.14. Плотности и температурный диапазон фаз плутония:

Фаза	Плотность	Диапазон существования (°C)
альфа	19.84 (20 °C)	стабильна ниже 122
бета	17.8 (122 °C)	122 - 206
гамма	17.2 (206 °C)	224 - 300
дельта/дельта прим	15.9 (319 °C)	319 - 476
эпсилон	17.0 (476 °C)	476 - 641 (точка плавления)
жидкая	16.65 (641 °C)	641 - до точки кипения

Плутоний имеет четыре валентности, III-VI. Плутониевые соли легко гидролизуются при контакте с нейтральными или щелочными растворами, создавая нерастворимую гидроокись плутония. Концентрированные растворы плутония нестабильны, вследствие радиолитического разложения, ведущего к выпадению осадка. Вследствие своей радиоактивности, плутоний теплый на ощупь. Большой кусок плутония в термоизолированной оболочке разогревается до температуры, превышающей температуру кипения воды.

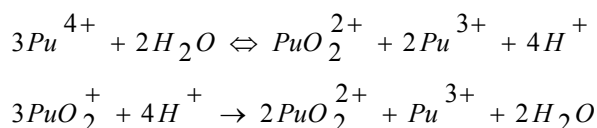
Рис. 1. Аллотропные превращения плутония.

Как уже упоминалось, плутоний – активный металл, при нагревании на воздухе легко окисляется, мелкоизмельченный – пироморфен, при 300°C самовозгорается. Взаимодействует с галогенами и галогеноводородами, образуя галогениды, с водородом – гидриды, с углеродом – карбид, с азотом реагирует при 250°C с образованием нитрида, при действии аммиака также образует нитриды. Восстанавливает CO₂ до CO или C, при этом образуется карбид. Взаимодействует с газообразными соединениями серы. Плутоний легко растворяется в соляной, 85%-ной фосфорной, иодистоводородной, хлорной и концентрированной хлоруксусной кислотах. Разбавленная серная кислота растворяет плутоний медленно, а концентрированная серная и азотная кислота его пассивируют и не реагируют с ним. Щелочи на металлический плутоний не действуют.

Из окислов плутония известны PuO, Pu₂O₃ и PuO₂. Двоокись (плотность 11,44) образуется при прокаливании гидроокиси и перекиси плутония и его солей при 500-1000°C. Это устойчивое соединение используется в качестве весовой формы при определении плутония. Окислов плутония с высокой степенью окисления не получено. Гидрид PuH₃ может быть получен из элементов при 150-200°C. Плутоний образует ряд галогенидов и оксигалогенидов. Известны также карбид PuC, нитрид PuN, дисилицид PuSi₂ и полуторный сульфид PuS_{1,33-1,5}, которые представляют известный интерес ввиду их тугоплавкости.

В соединениях проявляет степени окисления от +2 до +7. В водных растворах плутоний образует ионы, отвечающие степеням окисления от +3 до +7. При этом ионы всех степеней окисления, кроме Pu⁺⁷, могут находиться в растворе одновременно в равновесии. Ионы плутония в растворе подвергаются гидролизу и легко образуют комплексные соединения. Способность образовывать комплексные соединения увеличивается в ряду Pu⁵⁺ < Pu⁶⁺ < Pu⁸⁺ < Pu⁴⁺. Получены металлоорганические соединения плутония состава Pu(C₅H₅)₃ и Pu(C₈H₈)₂.

Химия плутония отличается большой сложностью в связи с тем, что плутоний в растворах проявляет несколько степеней окисления (III, IV, V и VI), которым соответствуют следующие ионные состояния в кислых растворах: Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO₂²⁺ и PuO₅³⁻. Ввиду близости потенциалов окисления ионов плутония друг к другу в растворах могут одновременно существовать в равновесии ионы плутония с разными степенями окисления (единственный подобный случай в химии). Кроме того, наблюдается диспропорционирование PuIV и PuV по схемам:



Скорость диспропорционирования растет с увеличением концентрации плутония и температуры.

Растворы Pu³⁺ имеют сине-фиолетовую окраску. По своим свойствам Pu³⁺ близок к редкоземельным элементам. Нерастворимы его гидроокись, фторид, фосфат и оксалат. Pu^{IV} является наиболее устойчивым состоянием плутония в водных растворах. Pu^{IV} весьма склонен к комплексообразованию, в частности с азотной, серной, соляной, уксусной и др. кислотами. Так, в концентрированной азотной кислоте Pu^{IV} образует комплексы Pu(NO₃)₅⁻ и Pu(NO₃)₆²⁻. В водных растворах Pu^{IV} легко гидролизует. Гидроокись плутония (зеленого цвета) склонна к полимеризации. Нерастворимы фторид, гидроокись, оксалат, иодат Pu^{IV}. Микроколичества Pu^{IV} хорошо соосаждаются с нерастворимыми гидроокисями, фторидом лантана, иодатами

Zr, Th, Ce, фосфатами Zr и Bi, оксалатами Th, U(IV), Bi, La. Pu(IV) образуют двойные фториды и сульфаты с Na, K, Rb, Cs и NH_4^+ . Pu(V) может быть получен в 0,2 М растворе HNO_3 при смешении растворов PuIII и PuVI. Из солей Pu^{VI} интерес представляют натрийплутонилацет $\text{NaPuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ и аммонийплутонилацетат $\text{NH}_4\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, которые сходны по структуре с соответствующими соединениями U, Np и Am.

Как Pu^{IV} , так и Pu^{VI} способны хорошо экстрагироваться из кислых растворов такими растворителями, как этиловый эфир, ТБФ, диизопропилкетон и др. Неполлярными органическими растворителями хорошо экстрагируются клешневидные комплексы, например, с α -теноилтрифторацетоном, β -дикетоном, купфероном. Экстракция комплексов Pu^{IV} с α -теноилтрифторацетон (ТТА) позволяет провести очистку плутония от большинства примесей, включая актинидные и редкоземельные элементы.

3.4 Производство плутония

Изотопы плутония получают в урановых реакторах по реакции (n, γ). Тяжелые изотопы плутония могут быть получены облучением ^{239}Pu нейтронами. Потребность в ^{239}Pu постоянно возрастает. К концу столетия намечено увеличить производство этого важного для ядерной энергетики изотопа в 5 раз, доведя переработку его только в мирных целях до 100 т. Важную роль в получении ^{239}Pu призваны сыграть реакторы-размножители на быстрых нейтронах. Изотопы плутония также образуются при испытаниях ядерного оружия.

При выделении и очистке плутония широко используются различия в химическом поведении его отдельных окислительных состояний, а так же то, что плутоний легче, чем уран и нептуний восстанавливается до 4-валентного и труднее окисляется до 6-валентного состояния. Поэтому обычно при выделении плутония проводят ряд окислительно-восстановительных циклов, в ходе которых плутоний соосаждается с каким-либо носителем, после чего осаждение повторяется, но плутоний, переведенный в другое окислительное состояние, уже не захватывается осадком. Примером может служить лантанфторидный цикл, когда Pu^{IV} , получающийся путем восстановления с SO_2 (причем уран остается шестивалентным), соосаждается с фторидом лантана. После окисления плутония до шестивалентного состояния вновь осаждается LaF_3 ; плутоний остается в растворе.

При промышленном производстве плутония обычно используются экстракционные методы. Сначала PuIV и UVI экстрагируются трибутилфосфатом, после чего органическая фаза приводится в соприкосновение с раствором, содержащим растворитель (например, гидразин). Образующийся при этом PuIII переходит в водную фазу, уран же остается в ТБФ. Цикл очистки повторяется; окончательная очистка и концентрирование плутония достигаются с помощью ионнообменной хроматографии. При весовом определении плутония в качестве весовых форм используются его двуокись, сульфат и иодат. Объемные методы определения основаны на титровании плутония перманганатом и CeIV или на титровании тиосульфатом иода, выделившегося при окислении KJ четырехвалентного плутония. Наиболее точным является радиометрический метод определения плутония по его α -излучению. Точность метода зависит от изотопного состава плутония (главным образом, от соотношения $^{239/240}\text{Pu}$).

3.5 Физиологические характеристики

Хотя плутоний, по-видимому, химически токсичен, как и любой тяжелый металл, этот эффект выражается слабо по сравнению с его радиотоксичностью. Токсические свойства плутония появляются как следствие альфа-радиоактивности. Альфа-частицы представляют серьезную опасность только в том случае, если их источник находится в теле (т.е. плутоний должен быть принят внутрь). Хотя плутоний - металл, он крайне летуч. Стоит пронести открытый его образец через комнату, как допустимое содержание плутония в воздухе будет превышено. Кроме того, он очень склонен к образованию аэрозолей. Поэтому в процессе дыхания он легко проникает в легкие и бронхи. Хотя плутоний излучает еще и гамма-лучи и нейтроны, которые могут проникать в тело снаружи, уровень их слишком мал, чтобы причинить сильный вред. Альфа-частицы повреждают только ткани, содержащие плутоний или находящиеся в непосредственном контакте с ним. Значимы два типа действия: острое и хроническое отравления. Если уровень облучения достаточно высок, ткани могут страдать острым отравлением, токсическое действие проявляется быстро. Если уровень низок, создается накапливающийся канцерогенный эффект.

Плутоний очень плохо всасывается желудочно-кишечным трактом, даже когда попадает в виде растворимой соли, впоследствии она все равно связывается содержимым желудка и кишечника. Загрязненная вода, из-за предрасположенности плутония к осаждению из водных растворов и к формированию нерастворимых комплексов с другими веществами, имеет тенденцию к самоочищению.

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДС _А , Бк	ПДП, Бк/год	ДК _А , Бк/л
²³⁸ Pu	P	Кость	7,4·10 ²	88,8	3,7·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	2,6·10 ²	1,6·10 ³	—
²³⁹ Pu	P	Кость	7,4·10 ²	77,7	3,3·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	2,9·10 ²	1,7·10 ³	—
²⁴⁰ Pu	P	Кость	7,4·10 ²	77,7	3,3·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	2,9·10 ²	1,7·10 ³	—
²⁴¹ Pu	P	Кость	1,4·10 ⁴	4,7·10 ³	1,7·10 ⁻³
	НР	Легкие	2,9·10 ³	1,8·10 ³	—
²⁴² Pu	P	Кость	8,1·10 ²	81,4	3,3·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	2,9·10 ²	1,7·10 ³	—
²⁴³ Pu	P	ЖКТ (ВТК)	—	1,6·10 ³	66,6
	НР	ЖКТ (ВТК)	—	2,0·10 ³	—
²⁴⁴ Pu	P	Кость	1,7·10 ³	1,5·10 ³	5,9·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	6,3·10 ²	2,9·10 ³	—

Табл. 15. Физиологические характеристики изотопов плутония.

Поглощение 500 мг плутония как мелкоизмельченного или растворенного материала может привести к смерти от острого облучения пищеварительной системы за несколько дней или недель. Вдыхание 100 мг плутония в виде частиц оптимального для удержания в легких размера ведет к смерти от отека легких за 1-10 дней. Вдыхание дозы в 20 мг ведет к смерти от фиброза примерно за 1 месяц. Для доз много меньших этих

величин проявляется хронический канцерогенный эффект. Для хронического действия, плутоний должен долгое время присутствовать в организме человека. Вдыхание частиц подходящего для удержания в легких размера (1-3 микрона) весьма вероятно ведет к постоянному нахождению их там (детонация взрывчатки, не повлекшая за собой ядерный взрыв, может превратить 20-50% плутония в такую форму). Самая вероятная химическая форма, попадающая в тело, это оксид плутония. Оксид используется в реакторном топливе и частицы металлического плутония быстро окисляются на воздухе. Оксид почти нерастворим в воде.

На протяжении всей жизни человека риск развития рака легких для взрослого примерно зависит от количества попавшего в тело плутония. Прием внутрь 1 микрограмма плутония представляет риск в 1% развития рака (нормальная вероятность рака 20%). Соответственно 10 микрограмм увеличивают риск рака с 20% до 30%. Попадание 100 микрограмм или более виртуально гарантируют развитие рака легких (обычно через несколько десятилетий), хотя свидетельства повреждения легких могут появиться в течении нескольких месяцев.

Плутоний обычно содержится в биологических системах в степени окисления +4, имея химическое сходство с Fe³⁺. Если он проникнет в систему кровообращения, то с большой вероятностью начнет концентрироваться в тканях, содержащих железо: костном мозге, печени, селезенке. Если 1.4 микрограмма разместятся в костях взрослого человека, в результате ухудшится иммунитет и через несколько лет может развиваться рак. Международная комиссия по радиологической защите установила норму ежегодного поглощения на уровне 280 нанограмм. Это значит, что для профессионального облучения концентрация плутония в воздухе не должна превышать 7 пикокюри/м³. Максимально допустимая концентрация ²³⁹Pu (для профессионального персонала) 40 нанокури (0.56 микрограмма) и 16 нанокури (0.23 микрограмма) для легочной ткани. Токсичность этого элемента сильно зависит от пути его поступления в организм. Плутоний, попавший в желудочно-кишечный тракт, менее ядовит, чем хорошо известные яды цианид или стрихнин. Для получения летальной дозы необходимо проглотить 0,5 г Pu (цианида хватило бы 0.1 г). При вдыхании его химическая токсичность сопоставима с парами ртути или кадмия.

Для ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴²Pu, ²⁴⁴Pu группа радиационной опасности А, МЗА = 3,7·10³ Бк; для ²⁴¹Pu, ²⁴³Pu группа радиационной опасности Б, МЗА = 3,7·10⁴ Бк.

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ПДП, Бк/год		ДК _Б , Бк/л	
			через органы дыхания	через ЖКТ	в атмосфере	в воде
²³⁸ Pu	P	Кость	8,9	7,4·10 ⁴	1,2·10 ⁻⁶	92,5
	НР	Легкие	1,6·10 ²	—	—	—
		ЖКТ (НТК)	—	4,1·10 ⁵	—	—
²³⁹ Pu	P	Кость	7,8	6,7·10 ⁴	1,1·10 ⁻⁶	81,4
	НР	ЖКТ (НТК)	—	4,4·10 ⁵	—	—
		Легкие	1,7·10 ²	—	—	—
²⁴⁰ Pu	P	Кость	7,8	6,7·10 ⁴	1,1·10 ⁻⁶	81,4
	НР	Легкие	1,7·10 ²	—	—	—
		ЖКТ (НТК)	—	4,4·10 ⁵	—	—
²⁴¹ Pu	P	Кость	4,1·10 ²	—	5,9·10 ⁻⁵	—
	НР	Легкие	1,8·10 ²	—	—	4,1·10 ³
		ЖКТ (НТК)	—	2,04·10 ⁷	—	—
²⁴² Pu	P	Кость	8,1	7,0·10 ⁵	1,1·10 ⁻⁶	88,8
	НР	Легкие	1,7·10 ²	—	—	—
		ЖКТ (НТК)	—	4,4·10 ⁵	—	—
²⁴³ Pu	P	ЖКТ (ВТК)	1,6·10 ⁷	9,9·10 ⁶	2,2	1,3·10 ⁴
	НР	ЖКТ (ВТК)	2,0·10 ⁷	9,9·10 ⁶	—	—
²⁴⁴ Pu	P	Кость	15,2	1,3·10 ⁵	2,1·10 ⁻⁶	1,6·10 ³
	НР	Легкие	2,9·10 ²	—	—	—
		ЖКТ (НТК)	—	3,3·10 ⁵	—	—

Табл. 16. Гигиенические нормативы плутония (Категория А)

Период биологического полувыведения плутония из печени - 30 лет, а из скелета - 50 лет, т.о. концентрация его в организме человека практически постоянна. Хелатные добавки могут ускорить выведение плутония.

Если радиологическую токсичность ²³⁸U принять за единицу, этот же показатель для плутония и некоторых других элементов образует ряд:
²³⁵U 1,6 — ²³⁹Pu 5,0 — ²⁴¹Am 3,2 — ⁹⁰Sr 4,8 — ²²⁶Ra 3,0

Критерием выбрана предельно допустимая массовая концентрация элемента в воде, установленная нормами по радиационной безопасности.

допустимая массовая концентрация элемента в воде, установленная нормами по радиационной безопасности.

Можно видеть, что плутоний отнюдь не самый «самый» среди радионуклидов в отношении радиологической угрозы. Повышенные меры предосторожности при работе с плутонием и постоянный контроль персонала плутониевых производств связаны со способностью этого элемента задерживаться в организме, прежде всего в печени и скелете, что ведет к его переоблучению.

Большое количество экспериментальных данных получено по поведению Pu в природе. Так, например, выяснено, что во многих случаях он очень плохо (с коэффициентами 10^{-5} — 10^{-8}) переходит из почвы в растения. Этот элемент быстро и прочно фиксируется частицами почвы, а затем очень медленно мигрирует с водными потоками. Попавший в моря и океаны плутоний постепенно осаждается и закрепляется в донных слоях.

3.6 Применение

^{239}Pu наряду с обогащенным ураном является ядерным горючим реакторов атомных электро- и тепловых станций. Находит широкое применение в качестве взрывчатого вещества для атомных и термоядерных бомб.

^{238}Pu применяется для изготовления атомных электрических батарей и нейтронных источников, в качестве источников питания для электрокардиостимуляторов, получения тепловой энергии в космических аппаратах, в составе радиоизотопных дымовых детекторов. ^{241}Pu способен делиться на медленных нейтронах; является основным источником получения ^{241}Am .