

## 2. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

### 2.1 Краткая история радиоактивности

История развития идей радиоактивности тесно связана с обнаружением сложного строения атома (и, в какой-то степени, ядра) и развитием Периодической системы элементов.

Перечислим этапы развития.

Начало экспериментов с трубкой Крукса и газовым разрядом (В. Крукс, 1890). Исследование люминесценции флуоресценции (в частности, дед, отец и сын Беккерели). Открытие X-лучей (рентгеновского излучения), проникающих через бумагу, листы фольги и т.п. и заставляющих светиться в темноте картон, покрытый флуоресцирующим веществом – платиносинеродистым барием (К. Рентген, 1895). Явление радиоактивности соли урана –  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (А. Беккерель, 1896). Руды, содержащие уран, обладают радиоактивностью, большей, чем чистый уран. (То же справедливо для руд тория). Открытие электрона и определение его массы (Дж. Томсон, 1897). Создание камеры Вильсона (Ч. Вильсон, 1897). Радиоактивность тория (Г. Шмидт, 1898). Выделение полония и радия (М. Склодовская-Кюри, П. Кюри, Ж. Демон, 1898), обнаружение изотопов радона (Э. Резерфорд, август 1899 – торон, т.е. радон-220; основной изотоп радона, радон-222, Дорн, 1900; актинон, А. Дебьерн, 1904), актиний (октябрь, 1899). Состав радиоактивных лучей – альфа- и бета-лучи (Э. Резерфорд, М. и П. Кюри, П. Виллар (1898-1900). Обнаружение способности излучения от солей радия преобразовывать кислород в озон, вызывать потемнение стекла, а также изменять цвет кристаллов платиносинеродистого и хлористого бария (П. и М. Кюри, 1899). Открытие гамма-лучей (П. Вийяр, 1900). Понятие радиоактивности (М. Кюри, 1901).

Квантовая теория излучения (М. Планк, 1900). Механизм радиоактивного процесса как явления самопроизвольного распада химических элементов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1902). Модель атома: положительный заряд равномерно распределен по всему объему атома; внутри этого положительно заряженного облака находятся электроны, группирующиеся (если их больше одного) в определенные устойчивые конфигурации (В. Томсон, 1902). Открытие эманации тория (торона) и доказательство, что он – инертный газ (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1902). Образование гелия при  $\alpha$ -распаде (В. Рамзай и Ф. Содди, 1903). Измерение коэффициента диффузии эманации радия в воздухе (П. Кюри, Ж. Данн, 1903). Идея радиоактивных рядов – продуктов распада урана и тория (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1903). Слоистая теория строения атома (В. Томсон, 1903). Понятие кванта света (фотона) и фундаментальный закон, связывающий массу с полной внутренней энергией (А. Эйнштейн, 1905). Статистический характер радиоактивных превращений (Э. Швейдлер, 1905). Открытие радиотория ( $^{228}\text{Th}$ ) (О. Хан).  $\beta$ -активность калия и рубидия (Н. Кэмпбелл, А. Вуд, 1906). Изучение рассеяния альфа частиц на тонких фольгах (Г. Гейгер, 1908). Характеристическое рентгеновское излучение, как фундаментальное свойство атома (Ч. Баркла, Ч. Сандлер, 1908). Только свинец может быть конечным продуктом уранового ряда (Дж. Грэй, 1909). Измерение заряда электрона (Р. Милликен, 1910). Получение чистого металлического радия (М. Кюри, А. Дебьерн, 1910). Ядерная модель строения атома (Э. Резерфорд, 1911). Постоянные распада  $\alpha$ -излучателей связаны с длиной пробега  $\alpha$ -частиц (Г. Гейгер, Дж. Нэтол). Дифракция рентгеновских лучей на кристалле сульфида цинка (М. Лауэ, 1912). Понятие изотопа и изотопия у радиоактивных элементов (Ф. Содди, 1913). Порядковый номер элемента в Периодической системе равен заряду ядра его атомов (Ван-ден-Брук, 1913). Свойства элементов суть периодической функции зарядов ядер их атомов (Н. Бор, 1912, Г. Мозли, 1914). Теория атома: условие существования стационарных состояний атома; условие частот излучения (Н. Бор, 1913). Закон Мозли: длина волны рентгеновского характеристического излучения элемента определяется зарядом его ядра; зависимость квадратного корня из частоты характеристического излучения от порядкового номера элементов (Г. Мозли, 1913). Правило сдвига (Ф. Содди, К. Фаянс 1913-14). Разделение химически неделимых радиоэлементов с помощью метода диффузии (Г. Хевеши, 1914). Дифракция гамма-лучей на кристалле (Э. Резерфорд, 1914). Эффект упаковки (В. Гаркинс, Э. Вильсон). Определение понятия химического элемента (Ф. Панет, 1916). Статистическая электронная теория строения атомов и молекул (В. Коссель, Г. Льюис, 1916). Движение электронов в атоме по эллиптическим орбитам, квантовые числа (А. Зоммерфельд, 1916). Изотопы высшего порядка – ядерные изомеры (Ф. Содди, 1917).

Искусственная трансмутация элементов (Э. Резерфорд, 1919). Явление изотопного обмена (Г. Хевеши, 1920). Строение атомов – связь периодичности их химических и спектральных свойств с характером формирования электронных конфигураций по мере роста заряда ядра (Н. Бор, 1921). Относительная распространенность изотопов данного элемента (Дж. Томсон, 1921). Согласование корпускулярных и волновых свойств излучений в рамках единой теории – корпускулярно-волновой дуализм, идея дифракции электрона (Л. Де Бройль, 1922). Принцип запрета Паули (В. Паули, 1923). Эффект Комптона (А. Комптон, 1923). Магнитный момент ядер (В. Паули, 1923). Экспериментальные доказательства механизма расщепления ядер  $\alpha$ -частицами (П. Блэккетт, 1925). Ядерные реакции под действием ускоренных протонов (Дж. Коккфорд, Э. Уолтон). Волновое уравнение (Э. Шредингер, 1926). Квантовая статистика, описывающая поведение

частиц с полуцелым спином (Э. Ферми, П. Дирак, 1926). Соотношение неопределенности (В. Гейзенберг, 1926). Статистическая модель атома (Э. Ферми, Л. Томсон, 1926). Связь квантовой механики с теорией относительности, вывод волнового уравнения, составляющего основу релятивистской квантовой механики (П. Дирак, 1926). Кривая зависимости упаковочных коэффициентов от массовых чисел (Ф. Астон, 1927). Теория  $\alpha$ -распада (Г. Гамов, 1928). Предсказание существования позитрона, П. Дирак, Р. Оппенгеймер, 1930). «Азотная катастрофа», Ф. Розетти, 1930. Гипотеза об отсутствии в ядре электронов, В.А. Амбарцумян, Д.Д. Иваненко, 1930). Возникновение сильнопроникающего излучения при бомбардировке  $\alpha$ -частицами бериллия (нейтроны, В. Боте, Г. Беккер, 1930). Первое предположение существования позитрона (В. Паули, 1930). Постройка циклотрона (Э. Лоуренс, 1931). Открытие дейтерия (Г. Юри, 1932). Доказательство существования нейтрона (Дж. Чэдвик, 1932). Протонно-нейтронная модель ядра (Д.Д. Иваненко, В. Гейзенберг, 1932). Название нейтрино для нейтральной частицы В. Паули (Э. Ферми, 1932). Возможность существования позитрона (К. Андерсон, 1932). Схема образования нейтрона при облучении бериллия  $\alpha$ -альфа-частицами (И. и Ф. Жолио-Кюри, 1933). Свойства нейтрино (В. Паули, 1933). Медленные нейтроны (П. Оже). Теория бета-распада с учетом нейтрино (Э. Ферми, 1933). Образование электрон-позитронных пар из жесткого гамма-кванта (И. и Ф. Жолио-Кюри, 1933). Искусственная радиоактивность (И. и Ф. Жолио-Кюри, 1934). Ядерная изомерия (Г. Гамов, 1934). Возможность осуществления цепной ядерной реакции (Л. Сциллард, 1934). Расчет по уравнению Шредингера последовательности заполнения ядерных уровней (В. Эльзассер, 1934, М. Гепперт-Майер, 1958). Сущность ядерных сил (Х. Юкава, 1935). Радиоактивность калия связана с изотопом  $^{40}\text{K}$  (Г. Хевеши, 1935). Захват орбитального электрона (Х. Юкава, 1935). Ядерная изомерия у естественных (О. Хан, 1921) и искусственных (И.В. Курчатов, 1935) изотопов. Причина ядерной изомерии (Г. Ван-Вургис, 1936). Позитронный ( $\beta^+$  - распад) (И.Ф. Жолио-Кюри, 1934), К-захват (Л. Альварец, 1938), L- захват (Б. Пунтекорво, 1949). Ядерные реакции под действием нейтрона (Э. Ферми, 1934). Открытие урана-235 (А. Демпстер, 1935) и франция (М. Перей, 1939). Синтез технеция (К. Перрье, Э. Сегре, 1937). Вынужденное деление урана (О. Хан, Ф. Штрассман, 1938) – распад урана на два осколка примерно равной массы (Л. Мейтнер, О. Фриш, 1939). Конверсионное излучение ядерных изомеров (Л. Русинов, Б. Понтекорво, 1938). Капельная модель ядра - качественная теория деления ядер (Н. Бор, 1939), количественная теория деления ядер (Н. Бор, Дж. Уиллер, 1939). Испускание запаздывающих нейтронов (Р. Робертс, 1939). Синтез нептуния (Э. Макмиллан, П. Абельсон) и плутония (Г. Сиборг, Э. Макмиллан, 1940). Спонтанное деление урана (К.А. Петржак, Г.Н. Флеров, 1940). Количественный анализ цепной реакции деления урана на медленных нейтронах и формулировка условий ядерного взрыва (Я.Б. Зельдович и Ю.Б. Харитон, 1940). Деление плутония (Дж. Кеннеди, Г. Сиборг, 1941). Идея ряда актинидов (Г. Сиборг, 1945). Открытие прометия (Дж. Маринский) и америция (Г. Сиборг, 1945). Выделение плутония из природного объекта (Г. Сиборг, 1948). Обоснование существования «магических ядер» (М. Гепперт-Майер, 1948). Формулировка актиноидной гипотезы (Г. Сиборг). Синтез берклия (С. Томсон, Г. Сиборг, 1949). Зависимость скорости электронного захвата от химического состояния (Э. Сегре, 1949). Синтез калифорния (С. Томсон, Г. Сиборг, 1950). Синтез в нашу эпоху технеция в некоторых звездах (П. Мерил, 1952). Синтез менделевия (А. Гиорсо, 1955). Экспериментальное подтверждение существования нейтрино (Ч. Коэн). Синтез элементов 100 – 114 с использованием пучков ускоренных ионов (Г. Сиборг, А. Гиорсо, Г.Н. Флеров, 1955 – 1995). Точное определение периода полураспада свободного нейтрона, 11,7 мин (П.Е.Спивак, 1959). Протонный распад (В.А. Карнаузов, 1962, Дж. Черны, 1970). Соединения семивалентных нептуния и плутония (Н.Н. Крот, 1967). «Островки стабильности» (Г. Сиборг, 1971).

## **2.1 Краткая история радиохимии**

Первый этап (1898-1913) начат исследованиями М. Кюри и П. Кюри, вызвавшими большое число работ, посвященных открытию, изучению свойств, установлению местоположения в периодической системе и генетических связей естественных радиоактивных элементов и изотопов. В этот период было открыто около 40 естественных радиоактивных элементов и изотопов и 5 новых радиоактивных элементов (полоний, радий, радон, актиний, протактиний). Большое значение имело установление правила сдвига Содди-Фаянса. Все обнаруженные и изученные в этот период радиоактивные вещества оказались изотопами таллия, свинца, висмута, полония, радия, актиния, тория, протактиния и урана. Были установлены закономерности изменения химической природы элементов в результате радиоактивного распада, опубликованы первые работы по влиянию температуры на эманирование твердых тел (А.С. Коловрат-Червинский, 1906). Термин «радиохимия» введен в науку в 1910 году А. Камероном в его книге «Радиохимия».

Началом второго этапа (1913-1934) можно считать исследования К. Фаянса и Ф. Панета, выполненные в 1913 г., и посвященные изучению общих закономерностей поведения ничтожно малых количеств естественных радиоактивных элементов и их изотопов в процессах соосаждения. В результате этих исследований были сформулированы правила соосаждения адсорбции Фаянса-Панета. и О. Хана, а также закон сокристаллизации В.Г. Хлопина (1924). Разработана термодинамическая теория изоморфной

сокристаллизации и адсорбции радиоактивных нуклидов (А.П. Ратнер, 1933). Г. Хевеши и Ф. Панетом разработали метод радиоактивных индикаторов, с помощью которого были изучены процессы самодиффузии и изотопного обмена в соединениях свинца. На этом этапе развития радиохимии обнаружены явления коллоидообразования радиоактивных изотопов висмута и полония и были проведены первые работы по электрохимии радиоактивных элементов. О. Ханом и Ф. Штрассманом продолжалось подробное изучение процессов влияния термических воздействий на процессы эманирования.

Начало третьего этапа развития радиохимии (с 1933) совпадает с открытием нейтрона (Дж. Чедвиг, 1932) и искусственной радиоактивности (И. Кюри и Ф. Жолио-Кюри, 1934). В этот период устанавливается возможность искусственного получения радиоактивных изотопов почти всех известных стабильных элементов, открываются ядерные реакции, имеющие исключительно важное значение для получения радиоактивных изотопов и синтеза новых элементов, в том числе и трансурановых. В 1939 О. Ханом, Ф. Штрассманом и Л. Майтнер открываются и тщательно изучается процесс деления ядер урана, имевший решающее значение для создания ядерного оружия и ядерной энергетики. В 1934 Л. Сциллардом и Т. Чалмерсом обнаруживаются своеобразные химические эффекты при процессах захвата атомными ядрами медленных нейтронов. Проведена идентификация элементов, вплоть до 114-го элемента (Г. Сиборг, А. Гиорсо, Г.Н. Флеров). Изучены химические последствия при изомерных переходах,  $\beta$ - распаде и К-захвате. Широкое развитие исследований в этой области привело к созданию новых направлений в радиохимии, например химии «горячих» и многократноионизированных атомов, а также к созданию ядерной химии и химии процессов, индуцированных ядерными превращениями. Возникает ядерная индустрия, включающая в себя ядерное материаловедение, производство компонентов ядерного оружия и топлива для АЭС.

Современное состояние радиохимии характеризуется бурным развитием химии процессов деления и осколочных продуктов, а также химии и технологии ядерного горючего. Широкое развитие получают исследования ядерных превращений на частицах высокой энергии (реакции глубокого расщепления). Необычайно бурно развивается прикладная радиохимия, т.е. применение радиоактивных элементов во всех областях химических исследований. Некоторые из них: геохронология, определение возраста горных пород и датировка геологических событий, радиоуглеродный метод, метод радиоактивного диффузионного газового зонда, диффузионно-структурный анализ, мессбуаэровские диамагнитные зонды, активационный анализ, химия позитрония и мюония. Радиохимия находит применение в экологии и медицине (новые методы переработки отходов (мембраны – полимерные и керамические), планарные адсорбенты и аппараты регулярной структуры, новые методы отверждения отходов, процессы диффузии радионуклидов, миграция радионуклидов в природных средах, состояние радионуклидов в воде, воздухе и почве, фармпрепараты, и др.

В настоящее время радиохимия занимается такими проблемами, как получение урана из очень разбавленных растворов (например, выделение его из морской воды), выделение трансплутониевых элементов в условиях высоких радиационных нагрузок, выделение ценных компонентов из отработанного топлива, глубокая очистка контурных вод энергетических ядерных установок, локальный неразрушающий анализ элементов и т.д. Решение этих задач связано с дальнейшим исследованием состояния и поведения радиоактивных нуклидов при процессах соосаждения, хроматографии, при электрохимических процессах. Чрезвычайно важные задачи ядерная технология ставит перед радиохимическим анализом (контроль чистоты ядерных материалов, определение степени выгорания, изотопного состава и содержания делящихся материалов в ядерном топливе и др).

Радиоактивные нуклиды и радиоактивные излучения находят применение в самых различных областях науки, техники. Сельского хозяйства и медицины.