

Профессор
И.Н.Бекман

ТОРИЙ

Курс лекций

Лекция 7. ОПАСНОСТЬ ТОРИЯ

Возможную опасность для персонала, работающего с металлическим торием и соединениями тория, представляют химическая и радиологическая токсичность и возможность воспламенения и взрыва тория и его соединений. Поскольку степень опасности зависит от вида химического соединения и физического состояния тория, многообразие ториевых соединений усложняет проблему безопасности в металлургии тория.

В данной лекции мы остановимся на биологической роли тория, обсудим особенности работы с торием и приведём нормы, которыми управляется работа с торием.

1. ТОКСИЧНОСТЬ ТОРИЯ

Торий не играет никакой биологической роли, хотя постоянно присутствует в тканях растений и животных. Коэффициент накопления тория (т. е. отношение его концентрации в организме к концентрации в окружающей среде) в морском планктоне - 1250, в донных водорослях - 10, в мягких тканях беспозвоночных - 50-300, рыб - 100. В пресноводных моллюсках (*Unio mancus*) его концентрация колеблется от 3×10^{-7} до $1 \times 10^{-5}\%$, в морских животных от 3×10^{-7} до $3 \times 10^{-6}\%$.

Торий – мало токсичен, однако как природный радиоактивный элемент вносит свой вклад в естественный фон облучения организмов. Считается, что присутствие аэрозолей тория увеличивает риск рака лёгких, поджелудочной железы и крови.

1.1 Химическая токсичность

Торий способен проникать в тело человека при ингаляции, при приёме пищи, при контакте с кожей, однако по всем этим путям только незначительно количество тория проникает в кровь. Основное количество вдохнутого или проглоченного тория извергается естественным путём. Торий, поступивший в кровь, обычно отлагается на поверхности кости.

Торий поглощается главным образом печенью и селезёнкой, а также костным мозгом, лимфатическими железами и надпочечниками; плохо всасывается из желудочно-кишечного тракта. Поступление тория в организм человека 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 тория 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.

Можно было бы ожидать, что попадание больших доз соединений тория (тяжелый металл, к тому же радиоактивный!) внутрь живого организма вызовет острое отравление; однако проведенные на животных эксперименты показали, что соли тория не очень токсичны. Пищеварительный тракт усваивает очень малую долю растворимых солей тория - 0,01% или меньше. Причина такого низкого поглощения состоит в том, что при pH пищеварительного тракта (кислая среда) соединения тория гидролизуются и торий выпадает в осадок в виде гидроксида, который выводится из организма естественным путем. В опытах на крысах при введении нитрата тория в органы пищеварения не наблюдалось случаев острого отравления, если дозы составляли менее 1-2 г на килограмм веса животного. Это значит, что для отравления человека потребовались бы дозы в 100 г; попадание же такого количества тория в организм человека естественным путем маловероятно. 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.

Попадание растворимых солей тория в кровеносную систему или под кожу (через порезы и ссадины) может привести к более серьезному поражению. Введение растворимых солей тория в кровеносную систему может вызвать гемолиз (разрушение красных кровяных телец). При pH крови торий или окись тория осаждают содержащийся в ней протеин, что приводит к закупорке капилляров кровеносной системы.

Инъекция раствора нитрата тория под кожу вызывает некроз и шелушение, сопровождающееся очень сильным раздражением. Введение кристаллов растворимых солей через порезы переносится довольно легко.

Введение в организм нерастворимых солей через рот или порезы, по-видимому, не приводит к серьезному поражению, так как они не переходят в состав жидкостей организма. Наиболее вероятным путем попадания чужеродного материала внутрь организма при металлургических операциях является вдыхание.

В опытах по изучению острого отравления при вдыхании соединений тория при значительных концентрациях пылевидных продуктов, содержащих растворимые и нерастворимые соединения тория, наблюдались только легкие случаи отравления. Не наблюдалось ни случаев смертельного исхода, ни нарушения большинства изученных биологических реакций. Наблюдалось уменьшение скорости роста крыс, вдыхавших двуокись тория, были случаи рвоты у собак, вдыхавших нитрат тория, но единственным наиболее значительным эффектом было изменение белых кровяных телец и костного мозга.

Пероральное поступление солей тория даже при больших дозах не сопровождается химическим отравлением. Однако указанные ниже концентрации соединений тория в воздухе приводят к отравлениям (признаками которых являются удушье, рвота): $80 \text{ мг/м}^3 \text{ Th}(\text{NO}_3)_4$, $50 \text{ мг/м}^3 \text{ ThO}_2$, $11 \text{ мг/м}^3 \text{ ThF}_4$ и $26 \text{ мг/м}^3 \text{ Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

У рабочих, имеющих дело с торием, обнаружено большее число хромосомных aberrаций. Они раньше умирают, больше болеют панкреатитом и раком лёгких, легче подвергаются респираторным заболеваниям. Возможны ли репродуктивные эффекты от ^{232}Th в настоящее время неизвестно.

Вероятно, радиологическая токсичность тория приводит к более серьезным последствиям, чем его продолжительное химическое действие, но разделить эти два эффекта трудно.

1.2 Радиологическая токсичность

Радиоактивный ряд тория. Радиологическая токсичность определяется главным образом не самим торием, а элементами его радиоактивного ряда. Следовательно, чтобы оценить радиоактивность тория и выработать обоснованные нормы техники безопасности в металлургии тория, необходимо знать состав этого ряда и радиоактивность каждого элемента.

Члены радиоактивного ряда тория имеют самые различные периоды полураспада, что приводит к сложной картине накопления и распада после выделения тория.

Для каждого из 11 членов радиоактивного ряда тория (См. лек. 1) можно провести расчет и определить количество его атомов в любой момент времени после выделения тория.

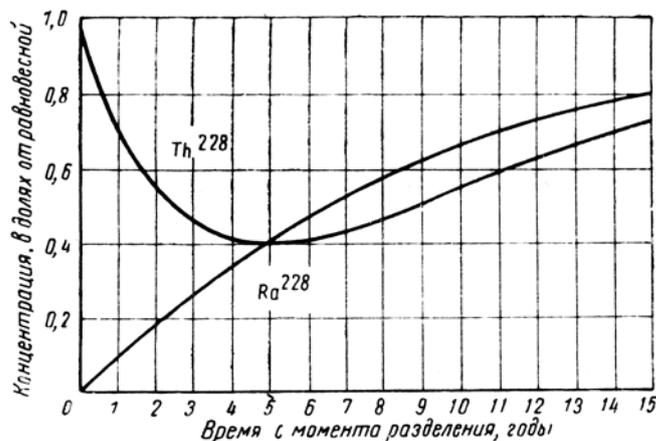


Рис 1. Накопление и распад ^{228}Th и ^{228}Ra в ториевой фракции после разделения тория и радия.

Торий обычно содержит два изотопа, ^{232}Th и ^{228}Th , причем количество последнего (радиоторий) составляет незначительную долю (10^{-10} количества первого). Такая относительная распространенность определяется тем, что при равновесии скорость распада A для обоих изотопов одинакова, а периоды полураспада и постоянные распада различаются множителем порядка 10^{-10} . $A_1=A_2$; $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$; следовательно, $N_1/N_2 = \lambda_2/\lambda_1$.

Непосредственно за ^{232}Th и ^{228}Th в радиоактивном ряду тория следуют ^{228}Ra (мезоторий 1) и ^{224}Ra (торий X) соответственно. Эти ядра распадаются различными путями; ^{228}Ra - β -активное ядро с периодом полураспада 6,7 года, дающее ^{228}Ac (мезоторий-2), который в свою очередь путем β -распада переходит в ^{228}Th . Радий-224 является α -активным ядром с периодом полураспада 3,64 дня, дающим изотоп ^{220}Rn (торон), испытывающий α -распад с периодом полураспада около 1 мин, а за ним следуют изотопы полония, свинца, висмута и таллия с относительно короткими периодами полураспада.

По истечении нескольких недель во всех процессах образования и распада, кроме распада ^{228}Ra и ^{228}Th , установится равновесие. Члены ряда, следующего за ^{228}Th , окажутся в вековом равновесии с ним, и их вклады в полную радиоактивность будут равны. Так как главное проникающее γ -излучение этого ряда происходит от одного из этих изотопов (^{208}Tl), то γ -активность образца тория через неделю после приготовления будет определяться имеющимся в нем количеством ^{228}Th . После разделения радия и тория содержание ^{228}Th в тории меняется во времени. При таком разделении отделяется ^{228}Ra и тем самым прерывается образование ^{228}Th из ^{232}Th . Следовательно, содержание ^{228}Th через 5 лет упадет до 40% (**Рис. 1**)

от равновесного значения и затем начнет вновь постепенно увеличиваться до равновесного значения, к которому приблизится через 20 лет. Повторное отделение радия от тория через интервалы в несколько лет могло бы значительно уменьшить содержание ^{228}Th и следующих за ним членов ряда - радона, свинца, висмута и таллия. Однако в настоящее время имеется мало материала, обработанного таким образом.

Изменение активности тория в первые две недели после его выделения представляет меньший интерес для металлурга, чем изменение за большой промежуток времени, но его все-таки следует рассмотреть. В течение нескольких дней полная активность только что очищенного образца тория будет расти от малой величины до некоторого устойчивого значения, определяемого содержанием ^{228}Th . Так как γ -активный ^{208}Tl является одним из изотопов, дающих вклад в эту активность, то измеряемая γ -активность образца тория изменяется таким же образом.

Представляет интерес также поведение радиевой фракции после отделения радия от тория (Рис. 2). Если не рассматривать изменений активности с малым периодом, происходящих в первый день, можно считать, что в этой фракции идет распад последних шести членов ряда с периодом полураспада 3,6 дня и его интенсивность постепенно нарастает в течение нескольких лет. В конечном итоге распад всего ряда определяется распадом мезотория с периодом полураспада 6,7 лет.

Опасность внешнего излучения. Опасность тория и отходов, содержащих торий, как внешних источников излучения определяется главным образом γ -излучением высокой энергии ^{208}Tl . Поскольку содержание ^{208}Tl зависит от происхождения образца, уровень внешнего излучения для различных образцов тория будет различным. При установлении общих правил работы с торием можно исходить из того, что содержание γ -активного изотопа равно его максимальному или равновесному значению. Это γ -излучение имеет большую энергию, поэтому самопоглощения недостаточно для уменьшения интенсивности излучения толстого источника ниже максимально допустимого уровня. Следовательно, работа с большими количествами тория связана с облучением γ -лучами и может привести к серьезным последствиям. Уровень радиации на рабочем месте не должен превышать допустимые пределы.

Следовательно, необходимо, чтобы место хранения материала, даже временное, находилось на определенном расстоянии от рабочих мест или было защищено. Уровень радиации на рабочих местах в процессе работы необходимо систематически измерять, для чего персонал должен иметь карманные дозиметры или кассеты с фотопленкой.

Отходы производства и обработки тория также могут содержать γ -активный изотоп ^{208}Tl , поэтому их хранение должно производиться так же, как хранение металла и его соединений. Более того, происходящие химические процессы могут концентрировать этот γ -активный изотоп в некоторых отходах, делая их более интенсивными источниками γ -излучения, чем сам торий. Перед отправкой на хранение или уничтожение следует измерить уровень радиации тех отходов, в которых наиболее вероятна концентрация γ -активных элементов, и, согласно этим измерениям, выбрать место хранения или способ уничтожения. Интенсивность γ -излучения таких отходов может увеличиваться со временем, поэтому необходимо повторно проводить выборочные измерения активности сохраняемых отходов.

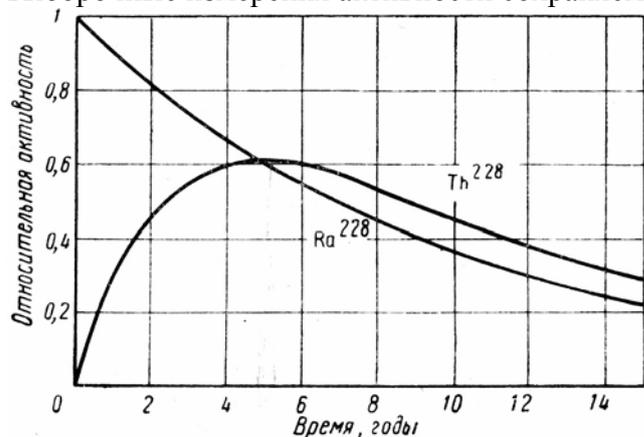


Рис. 2. Накопление и распад ^{228}Th и ^{228}Ra в радиевой фракции после разделения радия и тория.

Опасность внутреннего излучения. Степень опасности радиоактивных веществ при попадании их внутрь организма зависит от многих величин. Энергия излучения, поглощаемая тканью, определяет число ионизированных, разрушенных и возбужденных молекул ткани, что обуславливает биологическое поражение. Большое значение имеет также плотность этого молекулярного поражения (число таких случаев в единице объема).

Альфа-частицы теряют свою энергию на очень коротком расстоянии, β -частицы - на значительно большем. Следовательно, в результате локализации молекулярного поражения α -излучение приводит к более серьезному поражению, чем эквивалентное по количеству энергии β -излучение. Таким образом, при оценке радиологической токсичности различных членов ряда тория нужно исходить из энергии α -частиц.

При определении токсичности радиоактивных веществ, главное значение имеет их поведение внутри организма, а именно область, в которой откладываются доля введенной дозы, которая достигает этой области, и скорость выведения из организма этих веществ после того, как они отложились. В наиболее

мягких тканях скорость обмена веществ относительно велика, однако в костях скорость выведения может быть очень малой. Таким образом, элементы, откладывающиеся в костях, более опасны, чем те, которые откладываются в мягких тканях.

Степень опасности при попадании внутрь организма тория, его соединений и членов его радиоактивного ряда определяется в значительной мере их поведением внутри организма. Наиболее серьезная опасность состоит в загрязнении воздуха, так как именно при вдыхании происходит в основном попадание радиоактивных веществ внутрь организма. Проникшие в легкие растворимые соединения тория будут подхватываться потоком крови и частично выводиться из тела, а частично отлагаться в нем, главным образом в костях, выведение из которых происходит очень медленно. Нерастворимые соединения могут остаться в легких, образуя местный источник излучения. Скорость выведения нерастворимых соединений из легких также очень мала. Различия поведения растворимых и нерастворимых соединений тория внутри организма и определяет различия норм их концентрации в воздухе.

Излучение в основном происходит в результате распада членов радиоактивного ряда тория, а не самого тория, поэтому необходимо рассмотреть поведение именно этих членов ряда. Установлено, например, что если изотоп тория попадает внутрь организма и проникает в кровеносную систему, то он откладывается в костях вблизи кроветворных тканей или в других чувствительных к излучению местах, что может вызвать большое физиологическое поражение. В этом отношении торий похож на плутоний. Радий, наоборот, отлагается в кристаллической части кости, в которой не происходит быстрого роста клеток и которая, следовательно, менее чувствительна к излучению. Считается, что излучение тория или плутония, отложившихся в костях, более вредно, чем эквивалентное по энергии излучение радия. Очень существенно также поведение изотопа радия-мезотория-1 и остальных членов радиоактивного ряда тория после отложения тория в костных тканях: останутся ли они в этих чувствительных к излучению местах или перейдут в район отложения радия.

Исследования показали, что большая часть дочернего ^{224}Ra , происходящего от ^{228}Th , попавшего в кровь и отложившегося в костной ткани, уносится потоком крови. Часть этого радия выводится из организма, а часть откладывается в менее чувствительных кристаллических областях кости. Таким образом, токсичность радиоактивного ряда тория не так велика, как следует из расчетов, проведенных без учета перемещения дочернего радия.

Табл. 1. Максимально допустимые концентрации тория.

Форма	Содержание в организме		Концентрация в воздухе			Концентрация в воде		Характер облучения
	мкг/л	мг	мкг/мл	рас-пад/мл·м ³	мкг/м ³	мкг/мл	мг/л	
Растворимая	—	—	$1 \cdot 10^{-11}$	110	30	$3 \cdot 10^{-7}$	2,7	а
Нерастворимая	—	—	$1 \cdot 10^{-11}$	110	30	—	—	а
Растворимая	—	—	$3 \cdot 10^{-13}$	4	3	10^{-8}	0,1	б
Нерастворимая	—	—	$3 \cdot 10^{-13}$	4	3	—	—	б
Растворимая	0,01	90	$3 \cdot 10^{-11}$	330	270	$5 \cdot 10^{-7}$	4	в
Нерастворимая	0,002	18	$3 \cdot 10^{-11}$	330	270	—	—	в
	0,0015	13	$1 \cdot 10^{-13}$	1	1	—	—	в
			$3 \cdot 10^{-13}$	4	3	—	—	в
Растворимая	0,007	63	$3 \cdot 10^{-13}$	4	3	—	—	в
Нерастворимая	0,001	9	$1 \cdot 10^{-12}$	11	9	—	—	в

В то же время, если в состав вещества, попавшего в организм, входит один из изотопов радия из ряда тория, ^{228}Ra или ^{224}Ra , он сразу будет откладываться в кристаллических областях кости. Было найдено, что перемещение дочерних изотопов из этих областей происходит в значительно меньшей степени.

Распределение в организме тория зависит от пути введения. При внутривенном 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}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.

Если в организм попадает мезоторий и откладывается в костной ткани, то образующийся ^{228}Th остается в той области организма, в которой он рождается, а именно в кристаллической части кости. В этих областях α -излучение ^{228}Th производит меньшее поражение, чем в тех областях, где он обычно откладывается, попадая внутрь организма. Следующий член ряда, ^{224}Ra , по-видимому, также не освобождается и не выводится, а остается в той области, в которой образовался. ^{228}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.

Остальные члены ряда являются слишком короткоживущими и не успевают диффундировать из кости. В кости удерживается большая часть изотопа инертного газа – торона (^{220}Rn). С этой точки зрения он отличается от ^{222}Rn - изотопа редкого газа из ряда радия, 50 - 70% которого выводится из организма. Это различие обусловлено разными периодами полураспада этих изотопов - 55 сек для торона и 3,8 дня для радона. Таким образом, последний имеет значительно больше времени для диффузии из кости.

В экспериментах было установлено, что через год после введения собакам небольших доз ^{228}Th около 15% торона, образовавшегося в костях, поступило в кровь. Около половины этого количества выдыхалось, тогда как другая половина распадалась, переходя в ^{212}Pb , содержащийся главным образом в красных кровяных тельцах. В человеческом организме на переход торона от костей до органов дыхания требуется большее время и поэтому количество выдыхаемого торона было бы меньше.

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).

В **Табл. 1** приведены установленные нормы (США) на максимально допустимые концентрации тория в воздухе.

Следует дать некоторые разъяснения относительно значений, взятых из инструкции. В этом документе нормы концентрации представлены в единицах полной α -активности тория и его дочерних продуктов в микроюри. Поскольку в ряду тория имеется шесть α -активных ядер, то в том случае, если в нем устанавливается полное равновесие, нормы, выраженные таким образом, отличаются множителем 6 от норм, выраженных обычным образом - в единицах активности ^{232}Th . В общем случае полное равновесие не наступает, поэтому значения, были разделены на 5, чтобы они выражались в тех же единицах, что и другие значения, стоящие в четвертом столбце. В пятом столбце, однако, эти значения даны так же, как и в инструкции, и только умножены на значение микроюри в распадах в минуту. Таким образом, в этом столбце приведена максимально допустимая концентрация тория и его дочерних продуктов, находящихся в равновесии с ним, выраженная через полное число α -распадов в минуту в 1 м^3 воздуха.

При анализе воздействия облучений подразделяют случаи, когда оно не связано с работой, и случаи, когда оно не связано с работой, а является постоянным. Нормы допустимых концентраций при постоянном облучении устанавливаются равными 1/10 норм при профессиональном облучении.

При всех работах с торием главная радиологическая опасность обусловлена возможностью вдыхания или заглатывания его дочерних продуктов, находящихся в больших количествах в отходах обработки и плавки тория. Допустимые нормы концентрации отделяющихся от тория элементов ториевого ряда приведены в **Табл. 2** (США).

Табл. 2. Максимально допустимые концентрации дочерних продуктов тория.

Дочерний продукт	Форма	Содержание в организме		Концентрация в воздухе			Концентрация в воде, мкг/л	Характер облучения
		мккюри	мкг	мккюри/мл	расп./млн. лб	мккюри/мл		
Ra ²²³	Растворимая	0,04	1,7·10 ⁻⁴	1·10 ⁻¹¹	22	8·10 ⁻⁸	3·10 ⁻⁷	а
	Нерастворимая	0,002	8·10 ⁻⁶	2·10 ⁻¹²	4	8·10 ⁻⁸	—	—
	Растворимая	0,05	2·10 ⁻⁴	5·10 ⁻¹²	11	5·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁷	—
Ra ²²⁴	То же	0,06	—	8·10 ⁻⁹	17 000	—	—	—
	Нерастворимая	0,003	—	3·10 ⁻¹⁰	700	—	—	—
	Растворимая	—	—	3·10 ⁻⁹	7 000	5·10 ⁻⁵	—	—
Rn ²²⁰	—	—	—	10 ⁻⁸	22 000	—	—	б
				10 ⁻⁹	2 200	—	—	в
Pb ²¹²	—	—	—	2·10 ⁻⁸	40 000	—	—	—

Мезоторий-1 значительно более токсичен, чем остальные дочерние продукты тория. Радиологическую токсичность мезотория-1 можно оценить путем сравнения с его изотопом ²²⁶Ra, о котором имеется много данных. Общепринятое значение максимально допустимого содержания ²²⁶Ra во всем организме равно 0,1 мккюри. Биологическое действие ²²⁸Ra и ²²⁶Ra одинаково, но они дают разные дочерние продукты, которые по-разному ведут себя внутри организма. Половина ряда радия выводится из организма в виде радона, поэтому полная энергия α-излучения, выделяющаяся в костях вследствие распада отложившегося радия и его дочерних продуктов, оценивается в 14,5 МэВ. В случае мезотория дочерние продукты почти целиком остаются в организме и энергия, выделяющаяся в костях, определяется как сумма всех энергий α-частиц, испускаемых при распадах членов этого ряда, т. е. она равна 32,7 МэВ, что в 2,25 раза больше, чем в случае радия.

Время жизни мезотория меньше, чем время жизни радия (6,17 и 1600 лет соответственно), а это означает, что при попадании мезотория внутрь организма последний будет облучаться в течение меньшего времени, чем при попадании радия. Кроме того, в течение первых нескольких лет костная ткань не подвергается действию α-излучения, так как для этого в отложившемся в ней мезотории должны появиться ²²⁸Th и следующие за ним члены радиоактивного ряда, причем период полураспада ²²⁸Th равен 1,9 года. Поэтому мезотории считается в 1,5-2 раза токсичнее ²²⁸Ra; максимально допустимое содержание его в организме составляет от 0,05 до 0,07 мккюри, а максимально допустимая концентрация в воздухе равна 4·10⁻²² мккюри/мл. Другие оценки этой последней величины меняются от 2·10⁻¹² до 6·10⁻¹² мккюри/мл воздуха. Если выразить эти нормы в весовых единицах, становится очевидной очень высокая токсичность мезотория. 1 мккюри Ra²²⁶ соответствует весу в 1 мг, тогда как в случае мезотория, имеющего значительно меньшее время жизни, 1 мккюри соответствует весу всего лишь в 0,0042 мг. Следовательно, максимально допустимое содержание тория в организме равно 0,05х0,0042, или 2·10⁻⁴ мг. К счастью, распространенность мезотория почти настолько же мала, насколько велика его токсичность. Его концентрация в Th²³², находящемся в равновесии с дочерними продуктами, составляет 4,7 10⁻¹⁰ г на 1 г тория. Максимально допустимое количество мезотория, которое может присутствовать в организме, содержится примерно в 0,5 г тория, находящегося в равновесии с дочерними продуктами.

Если известно происхождение данной партии материала, можно оценить, сколько в нем содержится мезотория. При периоде полураспада мезотория в 6,7 лет содержание последнего будет увеличиваться примерно на 10% в год, или 0,85% в месяц. Если же такую оценку произвести нельзя, количество мезотория можно определить простым химическим анализом.

Чтобы избежать опасности, связанной с мезоторием, лучше всего использовать соединения тория, из которых незадолго до этого был выделен радий. Использование свежего материала имеет преимущества со всех точек зрения; при разделении радия и тория не следует накапливать промежуточный материал, нужно доводить это разделение до конца.

Опасность, связанная с мезоторием, конечно, зависит от характера выполняемой работы. На примере процесса производства тория в лаборатории в Эймсе можно иллюстрировать те опасности, с которыми встречаются при работе с торием. Разделение мезотория и тория облегчает дальнейшую работу с торием, но при этом создается новая проблема - что делать с фракцией мезотория, которая обычно содержится в отходах. При осаждении оксалата или фторида тория из раствора нитрата тория мезотории почти полностью остается в фильтрате. Захоронение этого фильтрата связано с серьезными затруднениями, ибо максимально

допустимая концентрация мезотория в питьевой воде колеблется в пределах $2 \cdot 10^{-8}$ - $8 \cdot 10^{-8}$ мккюри/мл. При равновесии в 0,45 мг тория содержится $5 \cdot 10^8$ мккюри мезотория, а это значит, что для того, чтобы сделать воду годной для питья, мезоторий, содержащийся в 1 г тория, должен быть разведен в 2000 л воды. Это составило бы 2 млрд. л воды на 1 т тория. Кроме того, даже при таком разбавлении воду нельзя считать безвредной, ибо все растения, рыба, микроорганизмы и другие биологические организмы настолько энергично концентрируют этот изотоп радия, что его содержание в пище может оказаться выше допустимых норм. Значительно лучшим способом (по сравнению с разбавлением и сбрасыванием вод в систему канализации) является извлечение мезотория из отходов, например, совместным осаждением с сульфатом бария с последующим фильтрованием.

Поскольку свежеприготовленный нитрат тория, по-видимому, совершенно не содержит мезотория, описанные выше предосторожности не обязательны. Однако в производстве тория всегда следует иметь в виду потенциальную опасность изотопов радия.

Не следует ожидать, что при переводе оксалата в безводный фторид мезоторий будет освобождаться.

В процессе восстановления до металла, особенно если это производится металлотермически, изотопы радия остаются в шлаке в виде соли, смешанной с подобными же солями кальция, магния или цинка. Вдыханию достаточного количества этих солей, содержащих опасное количество мезотория, может помешать их раздражающее действие, но это не исключает вероятности попадания этих солей в органы дыхания. Следовательно, нужно позаботиться о том, чтобы шлак не давал пылящих продуктов, легко проникающих в дыхательные пути.

Нагревание губки для удаления цинка при производстве эймского тория обуславливает необходимость удаления мезотория из конденсата. Конденсат может содержать опасные количества мезотория и нужно любым способом не допустить его распыления. То же, и даже в большей степени, относится к конденсату, получаемому при последующей плавке, так как в этом случае цинк практически отсутствует. Даже если нельзя визуально определить количество конденсата (осадка на колпаке плавильной печи), взаимодействие его с воздухом при вскрытии печи приведет к образованию окислов. Порошкообразное состояние окиси облегчит попадание ее в воздух. Следовательно, внутреннюю поверхность колпака печи после вакуумной плавки и отливки необходимо промывать кислотой, чтобы помешать образованию вредной пыли из осевших активных металлов. Уничтожение получаемых растворов также связано с рядом серьезных затруднений, но все-таки это проще работы с порошкообразным материалом.

Если загрязнение атмосферы установлено, то необходимые меры защиты органов дыхания можно обеспечить только после замера концентрации токсичных веществ в воздухе. Пробы воздуха необходимо брать на любой операции, связанной с образованием пыли, содержащей мезоторий или другие дочерние продукты. Обеспечение соответствующей вентиляции и поддержание чистоты существенно снижают количество пыли в воздухе; при высоких концентрациях следует использовать респираторы.

Если помещения не содержатся в исключительной чистоте, то осевшая токсичная пыль может вновь рассеиваться в воздухе, постоянно создавая опасную концентрацию.

Кроме мезотория ^{228}Ra , освобождающегося на металлургических операциях, другой изотоп радия, ^{224}Ra , и изотоп радона, ^{220}Rn (торон), также будут отделяться от тория и, возможно, поступать в атмосферу. Поскольку ^{224}Ra имеет малый период полураспада, 3,64 дня, при однократном облучении он менее опасен, чем ^{228}Ra . Однако повторное попадание ^{224}Ra в органы дыхания или пищеварения привело бы к повторным облучениям тех тканей, в которых содержался этот изотоп в течение его короткой жизни. Рассматривать максимально допустимое содержание его в организме нелогично, однако максимально допустимые концентрации в воздухе и воде можно рассчитать по методу, изложенному в работе. Рассчитанная на этой основе максимально допустимая концентрация в воздухе составляет $3 \cdot 10^{-9}$ мккюри/мл и в воде - $1,5 \cdot 10^{-5}$ мккюри/мл.

Изотоп радона из радиоактивного ряда тория (^{220}Rn , или торон) имеет очень малый период полураспада, но все же его время жизни достаточно велико для того, чтобы газ из аппаратуры для плавки тория попал в воздух помещения. Последующий распад торона происходит в воздухе, и после этого последние члены радиоактивного ряда тория могут оседать на частицах пыли и с ними попадать в органы дыхания. Пробы воздуха, взятые на ториевом литейном заводе, могут обнаружить очень высокую начальную активность, спадающую с периодом полураспада 10,6 ч, соответствующим ^{212}Pb , наиболее долгоживущему из последних членов ряда. Хотя такое короткое время жизни означает, что организм не будет сохранять этот элемент и накапливать идущее от него излучение, энергия, выделяемая при распаде ^{212}Pb и его дочерних продуктов, все же достаточно велика и многократное вдыхание его опасно. Расчетное значение максимально допустимой концентрации ^{212}Pb составляет $2 \cdot 10^{-8}$ мккюри/мл при постоянном вдыхании.

Выделение торона из различных материалов зависит от природы материала и степени его измельчения. Так, было установлено, что торон диффундирует при комнатной температуре из первых 250 атомных слоев металлического тория. Это малая доля полного количества, и, следовательно, массивный кусок металлического тория не представляет опасности с этой точки зрения. Однако из ториевой стружки и порошка и из кристаллов нитрата тория или порошка окиси тория будет выделяться значительное количество содержащегося в них торона.

Можно ожидать, что содержание торона в тории или в ториевых отходах зависит от предыстории материала. В первую неделю после разделения радия и тория торон будет находиться во фракции радия; в последующие несколько лет большое количество торона появится и во фракции тория, а в радиевой фракции будут находиться значительные, увеличивающиеся со временем количества торона. По истечении 5-10 лет содержание торона вновь будет больше во фракции тория, причем его содержание во фракции радия начнет уменьшаться. Следовательно, такие отходы, как шлак, остающийся после восстановления металла, могут быть интенсивными источниками торона.

Чтобы избежать излишнего накопления торона и его дочерних продуктов в воздухе, помещения, в которых хранятся торий или отходы, следует вентилировать. При этом следует принять меры по улавливанию пылевидных частиц, которые могут оказаться токсичными, из воздуха вентиляционной системы. Пылеулавливание в системе вентиляции, как и правильный выбор типа вентиляции, является важным вопросом.

1.3 Опасности воспламенения и взрыва

Торий и его гидрид, ThH_2 , который может получаться при некоторых металлургических операциях в порошкообразном виде, очень пирофорны. С порошками Th и ThH_2 нужно обращаться очень осторожно еще и потому, что за взрывом или воспламенением могут последовать радиологические действия.

Тонкоизмельченные порошки металлического тория и его гидридов пирофорны и легко самопроизвольно воспламеняются. Облака пыли этих веществ дают сильные взрывы. Особенно активен очень чистый, свободный от поверхностных загрязнений порошок тория. Температура воспламенения облаков пыли металлического тория 270° . Ненарушенные слои металлической пыли загораются на при 280° , в CO_2 - при 450° , в N_2 - при 500° . Порошок гидрида тория воспламеняется при 20° на воздухе, при 340° - в CO_2 , при 330° - в N_2 .

Порошки металлического тория, ThH_2 , в виде клубов или слоев пыли произвольно загораются на воздухе при температуре от 25 до 300° . Весьма возможно, что большие количества любого из этих порошков будут воспламеняться самопроизвольно при комнатной температуре. Взрыв облака или слоя пыли тория и ThH_2 вызывался вспышкой меньшей энергии, чем в случаях других порошков. Установлено, что взрывоопасная концентрация Th и ThH_2 в воздухе равна 80 мг/л , а нижний предел содержания кислорода в аргоне, гелии или азоте, при котором еще может произойти взрыв этих порошков, составляет 2-5 %.

Поскольку пирофорность и взрывоопасность металлических порошков в очень большой степени зависит от дисперсности и предыстории, результаты исследований одной какой-то партии порошка нельзя полностью переносить на порошки других партий. Однако можно сделать вывод, что торий и его гидрид столь же взрывоопасны, как и другие упомянутые выше металлы.

В последнее время произошло несколько случаев взрыва, вызванных окислением порошка тория. Во всех случаях взрывы были очень сильными и нанесли повреждение персоналу и оборудованию. Причина этих взрывов неизвестна. Один произошел во время ротационнойковки ториевого стержня, полученного методом порошковой металлургии. Во времяковки взорвалось незначительное количество порошкообразных поверхностных слоев металла, взрыв был сильным несмотря на то, что в реакцию вступило относительно малое количество материала.

В другом случае большое количество порошка металлического тория, содержащего примеси металлического кальция, окиси или хлорида кальция и, возможно, примеси гидрида и других соединений тория, внезапно загорелось и взорвалось. Это объясняется, видимо, тем, что вблизи места хранения порошка проводилось сжигание малого безопасного количества его, но реакция пошла бурно. Это, по-видимому, вызвало взрыв большой массы материала. Взрыву также могло способствовать наличие влаги. По этой причине, например, произошел взрыв влажных отходов циркония.

Если в процессе металлургического восстановления допускается какое-либо отклонение от проверенного режима и, следовательно, от безопасной технологии, реакция восстановления может пойти более бурно. Изменение порядка смешения или присутствие влаги в компонентах шихты может вызвать преждевременное воспламенение шихты и взрыв реакционной бомбы. Горячие металлы могут вызвать разложение воды, и образующийся водород еще более усугубит реакцию.

В качестве защитного газа используют аргон или гелий, однако они могут содержать только очень небольшие количества O₂ или H₂. Осторожность следует соблюдать и при работе с приготовленной для восстановления шихтой, которая представляет собой смеси галогенидов тория с натрием или кальцием. Такие смеси могут преждевременно воспламеняться, причем горение их подобно взрыву. Особое внимание необходимо обратить на то, чтобы исходные вещества были абсолютно сухими. Влага может способствовать самовозгоранию вследствие реакции натрия или кальция с водой, ведущей к выделению водорода. В результате этого может возникнуть столь высокое избыточное давление, что бомба взорвется. В течение процесса восстановления никому не следует находиться вблизи бомбы.

При организации работы со значительными количествами тория необходимо предусмотреть систему мероприятий по технике безопасности. Такая система должна включать соответствующий контроль радиационной вредности и надежную защиту от физических травм. Только при условии действенности такой системы и неуклонном ее выполнении можно обеспечить безопасность исследований и производства в области атомной энергетики.

2. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ТОРИЕМ

При работе с торием необходимо соблюдать правила радиационной безопасности.

Работа с торием и его соединениями отнюдь не безопасна, так как соединения тория радиационно и химически токсичны, металлический торий и его сплавы нередко пирофорны и могут служить причиной пожаров и взрывов.

Торий, прежде всего в виде растворимых солей, может проникать в организм человека. Он обладает кумулятивным действием, которое проявляется через несколько лет в виде тяжелых заболеваний. Поэтому следует избегать всего, что способно привести к попаданию тория в организм. При работе с большими количествами (порядка килограммов) нужно использовать защитную одежду и противопылевые маски. Необходимо обеспечить в лаборатории хорошую вентиляцию и соблюдение абсолютной чистоты на рабочих столах. Особую опасность представляет выделение торием радиоактивного инертного газа – торона (²²⁰Rn), продукты распада которого достаточно долгоживущи.

Предельно допустимое поступление в организм составляет 10⁻² Тг мкКи (91 мг), для нерастворимых соединений ²³²Th 2х10⁻³ мкКи (1.8 мг).

Табл. 3. Гигиенические нормативы тория (Россия).

	Группа радиационной опасности	МЗА, Бк
²²⁷ Th	Б	3,7 · 10 ⁴
²²⁸ Th, ²³⁰ Th	А	3,7 · 10 ³
²³¹ Th	В	3,7 · 10 ⁵
²³² Th, ²³⁴ Th	Г	3,7 · 10 ⁶
Торий естественный *	Г	3,7 · 10 ⁶ (900 г)

* При отсутствии операций, связанных с пылеобразованием, допускается МЗА (минимально значимая активность), равная 1 кг. Для категории А:

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДСА _А , Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
²²⁷ Th	Р	Кость	21,1 · 10 ¹	1,6 · 10 ⁴	—
	НР	Почки	7,4 · 10 ¹	9,9 · 10 ⁴	—
	НР	Легкие	6,3 · 10 ¹	7,0 · 10 ³	28,1 · 10 ⁻⁴
²²⁸ Th	Р	Кость	21,5 · 10 ¹	4,4 · 10 ²	—
	НР	Почки	7,8 · 10 ¹	2,9 · 10 ³	—
	НР	Легкие	6,3 · 10 ¹	26,6 · 10 ¹	10,5 · 10 ⁻⁵
²³⁰ Th	Р	Кость	85,1 · 10 ¹	10,4 · 10 ¹	4,1 · 10 ⁻⁵
	НР	Почки	92,5	24,4 · 10 ¹	—
	НР	Легкие	3,1 · 10 ²	4,4 · 10 ²	—
²³¹ Th	Р	ЖКТ (НТК)	—	5,6 · 10 ¹	22,2
	НР	ЖКТ (НТК)	—	5,6 · 10 ¹	—
²³² Th	Р	Кость	7,8 · 10 ²	9,3 · 10 ¹	3,7 · 10 ⁻⁵
	НР	Почки	1,1 · 10 ²	28,5 · 10 ¹	—
	НР	Легкие	3,21 · 10 ²	4,4 · 10 ²	—
²³⁴ Th	Р	Кость	9,3 · 10 ⁴	5,6 · 10 ²	—
	НР	Почки	9,9 · 10 ³	10,4 · 10 ⁴	—
	НР	Легкие	3,3 · 10 ⁴	28,1 · 10 ³	1,1
Торий естественный	Р	Кость	—	15,2 · 10 ¹	6,3 · 10 ⁻⁵
				19 мг/год	7,5 · 10 ⁻⁶ мг/л
		Почки		5,2 · 10 ²	—
	НР	Легкие	10,4 · 10 ³	63 мг/год	—
			13 мг	329,3	
				40 мг/год	

ДСА – допустимое содержание активности (в костях); ПДК – предельно допустимая концентрация, ДКА – допустимая концентрация в воздухе

рабочей зоны для категории А.

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 (термопсис с содой, терпингидрат). Внутривенно 10 мл 5 % раствора пентацина.

3. ТОРИЙ В МЕДИЦИНЕ

Коллоидальный препарат диоксида тория, называемый торотрастом, использовался в радиологии и рентгенографии в качестве внутреннего контрастного агента, вводимого в органы пищеварения. Наблюдавшиеся случаи запаздывающего действия торотраста поставили под сомнение возможность использования двуоксида тория для этой цели. Это запаздывающее действие, возможно, обусловлено присутствием остаточной окиси в виде чужеродного тела, вызывающего язвы, но, вероятнее всего, оно вызвано излучением окиси.

В 20...30 годах при заболеваниях печени и селезенки для диагностических целей применяли препарат «торотраст», включавший оксид тория. Торотраст – контрастное вещество для рентгенографии. Он представлял собой коллоид с содержанием 25% тория-232. Врачи, уверенные в нетоксичности ториевых препаратов, прописывали торотраст тысячам пациентов. Однако 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 ^{232}Th становится источником гораздо более опасных для организма изотопов – мезотория, ^{228}Th , торона, ^{220}Rn и др. Естественно, что торотраст был спешно изъят из употребления.

Торотраст опасен как α -излучатель из-за большого периода полураспада тория ($1,39 \cdot 10^{10}$ лет) и вследствие задержки его в органах ретикуло-эндотелиальной системы, являющихся весьма радиочувствительными. Торотраст накапливается в печени (71-73%), селезенке (7-17%) и костном мозгу (6-10%). При введении торотраста в плевральную или брюшную полость основная часть его проникает в лимфатическую систему и откладывается в лимфатических узлах. Некоторое количество торотраста проникает в кровь и достигает печени и селезенки. Даже в течение 20 лет не удалось выявить заметного выделения торотраста из организма. Латентный период в действии этого радиоактивного препарата у людей колеблется в пределах 8 - 24 лет. Накопление торотраста в клетках ретикуло-эндотелиальной системы, а также в местах его выделения в мягкие ткани, создает условия для накопления тканевых доз излучения, превышающих предельно допустимые. Торотраст вначале вызывает выраженную пролиферацию соединительной ткани, а спустя месяцы и годы вокруг скоплений торотраста образуются очень плотные участки склероза - торотрастомы. На основе таких необратимых изменений в дальнейшем возможно развитие опухолевого процесса. Кроме образования локализованных торотрастом, наблюдается поражение печени, селезенки, костной, лимфатической и других систем. Развивающиеся при этом изменения ведут к своеобразному торотрастическому циррозу.

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 тория. Так, длительное использование обычных терапевтических доз тория 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}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. Миелопролиферативные 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 I), саркома на месте инъекции - 1 (контроль 0), цирроз печени - 90 (контроль 6).

В 20-х годах заметно увеличилась смертность среди работниц, выписывавших кисточками цифры на циферблатах. Патологоанатомы констатировали накопление мезотория в костях погибших. Выяснилось, что, как многие рисовальщицы, работницы заостряли концы кисточек губами. При этом они проглатывали за год до 1,75 г краски и с ней почти 10 мг мезотория.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТОРИЯ В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ

Определение содержания тория в организме проводят измерением α -, γ -излучения в выдыхаемом воздухе (тороне), а также в крови, выделениях, промывных водах, рвотных массах; в воздухе - контролируют по уровню γ -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 α -активности. Для определения химического выхода изотопов тория используют радиоактивный индикатор - (β -активный ^{231}Th , который добавляют в пробу перед проведением анализа. Чувствительность метода $1,85 \cdot 10^3$ Бк/проба.