



90 **ТОРИЙ**

Th

232,038

(Rn) 6d<sup>2</sup>7s<sup>2</sup>

Элемент III группы  
таблицы элементов,  
принадлежащий  
к актинидам;  
тяжёлый  
слаборадиоактивный  
металл.



## 1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ТОРИЯ

Йенс Якоб Берцелиус – выдающийся химик первой половины XIX столетия. Человек энциклопедических знаний и превосходный аналитик, Берцелиус работал очень плодотворно и почти никогда не ошибался. В его лаборатории были определены атомные веса большинства известных тогда элементов (около 50), выделены в свободном состоянии церий и кальций, стронций и барий, кремний и цирконий, открыты селен и торий. Но при открытии тория Берцелиус совершил ошибку.



**Рис. 1.** Й.Я. Берцелиус (1779-1848).

В 1815, анализируя редкий минерал, найденный в округе Фалюн (Швеция), Берцелиус обнаружил в нем оксид нового как ему казалось элемента. Этот элемент был назван торием, в честь всемогущего древнескандинавского божества Тора. (По преданию Тор был коллегой Марса и Юпитера - одновременно богом, войны, грома и молнии.) Прошло десять лет, прежде чем Берцелиус обнаружил свою ошибку: вещество, которое он считал оксидом тория, на самом деле оказалось фосфатом уже известного иттрия. “Похоронив” торий, Берцелиус же его “воскресил”. В 1828 известный минеролог, профессор Jens Esmark прислал ему чёрный минерал, найденный на острове Lovon в Норвегии. (Теперь этот минерал называют торитом, ThSiO<sub>4</sub>, класс сиенитов). Торит содержит до 77% оксида тория ThO<sub>2</sub>. Обнаружить столь явный компонент Берцелиусу не составило особого труда. Исследовав выделенную землю, Берцелиус убедился, что это оксид нового элемента, к которому и перешло название “торий”.

Получить чистый металлический торий Берцелиусу не удалось. Правда, он восстановил калием фтористые соединения нового элемента и получил серый металлический порошок, сильно загрязненный примесями. Чистый препарат тория был получен лишь в 1882 году другим шведским химиком - первооткрывателем скандия Ларсом Фредериком Нильсоном. Нильсон получил торий прокаливанием в железном цилиндре (автоклаве) смеси ThCl<sub>4</sub> и 2KCl с натрием.



*L.F. Nilson*

Следующее важное событие в истории элемента № 90 произошло в 1898 году, когда независимо друг от друга и практически одновременно Мария Склодовская-Кюри и немецкий ученый Герберт Шмидт независимо друг от друга обнаружили, что торий радиоактивен. М.Кюри отметила тогда же, что активность чистого тория даже выше активности урана.

**Рис. 2.** Ларс Фредерик Нильсон (1840-1899)

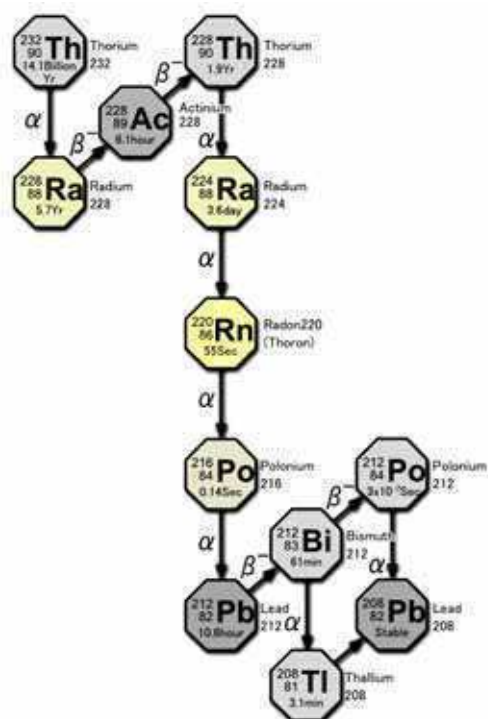
В 1900 - 1903 Э. Резерфорд и Ф. Содди показали, как торий постоянно распадается на ряд радиоактивных элементов, что послужило основой для создания теории радиоактивного распада. Обнаружение в цепи распада  $^{238}\text{U}$  иона и доказательство его химической идентичности с торием, привело к открытию явления изотопии.

## 2. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОРИЯ

### 2.1 Изотопы тория

Природные радиоактивные изотопы:  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$  (1,37-100 %),  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$  (~100%),  $^{234}\text{Th}$ . Известно девять искусственных радиоактивных изотопов тория.  $^{228}\text{Th}$  —  $\alpha$ -,  $\gamma$ -излучатель. Средняя энергия  $\alpha$ -излучения  $^{226}\text{Th}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{229}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$  равна соответственно 6,42; 5,95; 5,49; 4,95;  $1,38 \cdot 10^{-2}$ ; 4,07 МэВ/(Бк-с).

Торий – природный радиоактивный элемент, родоначальник семейства тория. Известны 12 изотопов, однако природный торий практически состоит из одного изотопа  $^{232}\text{Th}$  ( $T_{1/2}=1,4 \cdot 10^{10}$  лет,  $\alpha$ -распад) с незначительной примесью радиотория,  $^{228}\text{Th}$ . Его удельная радиоактивность 0,109 микрокюри/г. Распад тория приводит к образованию радиоактивного газа – торона (радон-220), который с экологической точки зрения представляет определённую опасность. С  $^{232}\text{Th}$  в



равновесии находится в небольших количествах ( $1,37 \cdot 10^{-8}\%$ )  $^{228}\text{Th}$  (RdTh,  $T=1,91$  лет). Четыре изотопа тория образуются в процессах распада  $^{238}\text{U}$  ( $^{230}\text{Th}$  (ионий, Io,  $T=75.380$  лет) и  $^{234}\text{Th}$  (уранX1, UX1,  $T=24.1$  дня)) и  $^{235}\text{U}$  ( $^{227}\text{Th}$  (радиоактиний, RdAc,  $T=18.72$  дн. и  $^{231}\text{Th}$  (уран Y, UY,  $T=1.063$  дня).

Торий и продукты его распада испускают  $\alpha$ - (90%) и  $\beta^-$  (9%) частицы, а также  $\gamma$ -лучи (1%) довольно высокой энергии (до 2,6 МэВ). Активность 4 г тория эквивалентна активности 1 мг  $^{226}\text{Ra}$ .

Радиоактивный ряд нуклидов с массовым числом, представимым в виде  $4n$ , называется рядом тория. Ряд начинается с встречающегося в природе  $^{232}\text{Th}$  и завершается образованием стабильного  $^{208}\text{Pb}$  (Рис. 3).

Рис. 3. Основные члены семейства природного тория.

Для практических применений, единственными изотопами, присутствующими в заметных количествах в очищенном тории -  $^{228}\text{Th}$  и  $^{230}\text{Th}$ , т.к. остальные имеют очень короткий период полураспада, и  $^{228}\text{Th}$  распадается после нескольких лет хранения. Искусственные изотопы тория большей частью короткоживущие; из них большой период полураспада имеет только  $^{229}\text{Th}$  ( $T=7340$  лет), принадлежащий к искусственному радиоактивному семейству нептуния.

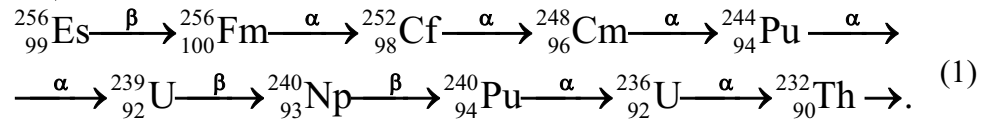
Табл. 1. Радиоактивность природных семейств ( $\Delta t=10^9$  лет)

Ряд	Материнский изотоп	Период установления равновесия	A, Бк/кг (МИ)
4n	$^{232}\text{Th}$	$5 \cdot 10^3$ лет	$4 \cdot 10^7$
4n+1	$^{237}\text{Np}$	$1 \cdot 10^6$ лет	0
4n+2	$^{238}\text{U}$	$1 \cdot 10^7$ лет	$1.6 \cdot 10^8$
4n+3	$^{235}\text{U}$	$5 \cdot 10^6$ лет	$3.7 \cdot 10^8$

Радиоактивные изотопы тория получают из монацитовых руд, используя чаще всего сернокислотный метод разложения. Многочисленные техногенные изотопы тория нарабатывают на ускорителях бомбардировкой мишени из свинца или висмута ускоренными многозарядными ионами или получают на атомных реакторах из лёгких изотопов урана, образовавшихся в результате разнообразных ядерных реакций.

Периоды полураспада "предков" меньше  $10^5$  лет, поэтому в природе они не сохранились. Однако, в атомном реакторе, при облучении урана тепловыми нейтронами, они образуются в

больших количествах. В настоящее время родоначальником ряда тория (4n семейства) считается  $^{256}\text{Es}$ , распадающийся по схеме:



Важным предшественником природного ториевого семейства является  $^{248}\text{Cm}$  ( $T=3.39 \times 10^5$  лет).

Характерная особенность схемы распада тория – дочерние продукты не содержат долгоживущих радионуклидов. В ряду тория состояние равновесия между материнским изотопом и дочерними продуктами распада (сколько распалось материнского изотопа - столько же распалось дочерних изотопов) достигается за 30 лет, а, значит, спустя это время расчет активности можно проводить по материнскому изотопу.

№ элемента	Элемент	Изотопы				
90	Th	$^{232}\text{Th}$ 1.41 · 10 <sup>10</sup> лет			$^{228}\text{Th}$ 1.91 года	
89	Ac			$^{228}\text{Ac}$ 6.13 часа		
88	Ra	$^{228}\text{Ra}$ 5.75 года			$^{224}\text{Ra}$ 3,66 дня	
87	Fr			$^{224}\text{Fr}$ 2,7 мин		
86	Rn				$^{220}\text{Rn}$ 55,6 сек	
85	At					$^{216}\text{At}$ 3 · 10 <sup>-4</sup> сек
84	Po				$^{216}\text{Po}$ 0,145 сек	$^{216}\text{Po}$ 3 · 10 <sup>-7</sup> сек 45,1 сек
83	Bi					$^{216}\text{Bi}$ 60,5 мин 25 мин
82	Pb			$^{212}\text{Pb}$ 10,64 часа		$^{208}\text{Pb}$
81	Tl					$^{208}\text{Tl}$ 3.05 мин

Рис. 4. Природное семейство  $^{232}\text{Th}$ , 4n

№ эле-мента	Эле-мент	И з о т о п ы					
98	Cf	$^{252}\text{Cf}$ 2,64 года		$^{248}\text{Cf}$ 333 сут			
97	Bk	$\alpha$	$^{248}\text{Bk}$ 9 лет 23,5 час	$\beta$	$\alpha$		
96	Cm	$^{248}\text{Cm}$ $3,39 \cdot 10^5$ Sf лет	$\epsilon$ 70%	$^{244}\text{Cm}$ 18,11 лет			
95	Am		$^{244}\text{Am}$ 10,1 час 26 мин				
94	Pu	$^{244}\text{Pu}$ $8,26 \cdot 10^7$ Sf лет	0,04	$^{240}\text{Pu}$ Sf 6570 лет		$^{236}\text{Pu}$ 2,87 лет	
93	Np		$^{240}\text{Np}$ 1,08 час		$^{236}\text{Np}$ $1,15 \cdot 10^5$ лет 22,4 часа		
92	U	$^{240}\text{U}$ 14,1 час		$^{236}\text{U}$ $2,34 \cdot 10^7$ лет		$^{232}\text{U}$ 59,9 лет	
91	Pa		$^{236}\text{Pa}$ 9,1 мин		$^{232}\text{Pa}$ 1,31 сут		
90	Th	$^{236}\text{Th}$ 37,5 мин		$^{232}\text{Th}$ $1,39 \cdot 10^{10}$ лет	0,2%	$^{228}\text{Th}$ 1,9 года	Ряд Th
89	Ac				$^{228}\text{Ac}$ 6,13 час		

Рис. 5. Предшественники ториевого семейства

Табл. 2. Равновесное содержание радиотоксичных изотопов ториевого семейства (мг) на 1 тонну тория

Радиоактивное семейство	Изотоп	Период полураспада, $T$	Содержание
4n ториевое	$^{232}\text{Th}$	$1,41 \cdot 10^{10}$ лет	$10^9$
	$^{226}\text{Ra}$	5,75 лет	0,470
	$^{228}\text{Th}$	1,91 года	0,134
	$^{224}\text{Ra}$	3,66 сут	$6,9 \cdot 10^{-4}$

Скорость распада каждого члена семейства равна скорости распада исходного  $^{232}\text{Th}$  (вековое равновесие). На каждый распад  $^{232}\text{Th}$  все члены ряда испускают 7  $\alpha$ -частиц, 5  $\beta$ -частиц, 7  $\gamma$ -частиц.

На данный момент известны 30 изотопов тория и еще 3 возбужденных изомерных состояний некоторых его нуклидов. Искусственные изотопы тория большей частью короткоживущие; из них большой период полураспада имеет только  $^{229}\text{Th}$  ( $T=7340$  лет), принадлежащий к искусственному семейству нептуния. У одного изотопа, 229-ого, есть ядерный изомер (метастабильное состояние) с удивительно низкой энергией возбуждения 7.6 эВ. Только один из нуклидов тория ( $^{232}\text{Th}$ ) обладает достаточно большим периодом полураспада по отношению к возрасту Земли, поэтому практически весь природный торий состоит только из этого нуклида. Некоторые из его изотопов могут определяться в природных образцах в следовых количествах, так как входят в радиоактивные ряды радия, актиния и тория: радиоактиний  $^{227}\text{Th}$ ; радиоторий  $^{228}\text{Th}$ ; ионий  $^{230}\text{Th}$ ; уран Y  $^{231}\text{Th}$ , уран X1  $^{234}\text{Th}$ .

Табл. 3. Радиоактивный ряд тория

Изотоп	Вид излучения	Энергия, Мэв	Период полураспада	Продукт распада
Торий ( $\text{Th}^{232}$ )	$\alpha$	3,98	$1,389 \times 10^{10}$ лет	Мезоторий I
Мезоторий I ( $\text{Ra}^{228}$ )	$\beta$	0,053	6,7 лет	Мезоторий II
Мезоторий II ( $\text{Ac}^{223}$ )	$\beta$ $\gamma$	1,6 0,914	6,13 час	Радиоторий
Радиоторий ( $\text{Th}^{223}$ )	$\alpha$ $\gamma$	5,42 0,085	1,9 лет	Торий X
Торий X ( $\text{Ra}^{224}$ )	$\alpha$ $\gamma$	5,681 0,226	3,64 дня	Торон
Торон ( $\text{Rn}^{220}$ )	$\alpha$	6,278	54,5 сек	Торий A
Торий A ( $\text{Po}^{216}$ )	$\alpha$	6,774	0,158 сек	Торий B
Торий B ( $\text{Pb}^{212}$ )	$\beta$ $\gamma$	0,36 0,24	10,6 час	Торий C
Торий C ( $\text{Bi}^{212}$ )	$\alpha$ $\gamma$ $\beta$	6,047 0,04 2,25	60,5 мин	Торий C' Торий C''
Торий C' ( $\text{Po}^{212}$ )	$\alpha$	8,776	$3 \times 10^{-7}$ сек	Свинец ( $\text{Pb}^{208}$ )
Торий C'' ( $\text{Tl}^{208}$ )	$\beta$ $\gamma$	1,82 2,62	3,1 мин	$\text{Pb}^{208}$ (стабильный)

Табл. 4. Природные изотопы тория

Символ	M	A	Z	Распростр.	$T_{1/2}$	Един.	Тип.Расп.	Энергия, МэВ	Вклад, %
Th	228.028715	228	90	0.0001%	1.919	Years	alpha	5.520	100.00%
Th	229.031755	229	90	0.0000%	7,300	Years	alpha	5.168	100.00%
Th	230.033127	230	90	0.0001%	75,400	Years	alpha	4.771	100.00%
Th	231.036298	231	90	0.0001%	25.2	Hours	beta -	0.389	100.00%
Th	232.038054	232	90	100.000%	$1.4 \times 10^{10}$	Years	alpha	4.081	100.00%
Th	234.036593	234	90	0.0001%	24.1	Days	beta -	0.270	100.00%

Наиболее стабильными изотопами являются  $^{232}\text{Th}$  (период полураспада составляет 14,05 миллиардов лет),  $^{230}\text{Th}$  (75 380 лет),  $^{229}\text{Th}$  (7 340 лет),  $^{228}\text{Th}$  (1,9116 года). Оставшиеся изотопы имеют периоды полураспада менее 30 дней (большинство из них имеют периоды полураспада менее 10 минут). Один из изотопов,  $^{229}\text{Th}$ , имеет ядерный изомер с чрезвычайно низкой энергией возбуждения, составляющей 7,6 эВ.

Основные линии в  $\gamma$ -спектрах продуктов распада тория: ThC ( $^{212}\text{Bi}$ ) **0,73 (0,19)**, **0,83 (0,19)**, 1,03 (0,06), 1,35 (0,05), 1,61 (0,07), 1,80 (0,07), 2,20 (0,03); ThC'' ( $^{208}\text{Tl}$ ): 0,277 (0,10), **0,511 (0,25)**, **0,583 (0,80)**, 0,860 (0,15), **2,615 (1,0)**; MsTh ( $^{228}\text{Ac}$ ): **0,057 (0,59)**, 0,097 (0,04), 0,127 (0,074), 0,184 (0,06); ThV ( $^{212}\text{Pb}$ ): 0,115(0,02), 0,175 (0,01), **0,239 (0,80)**, 0,299(0,05)

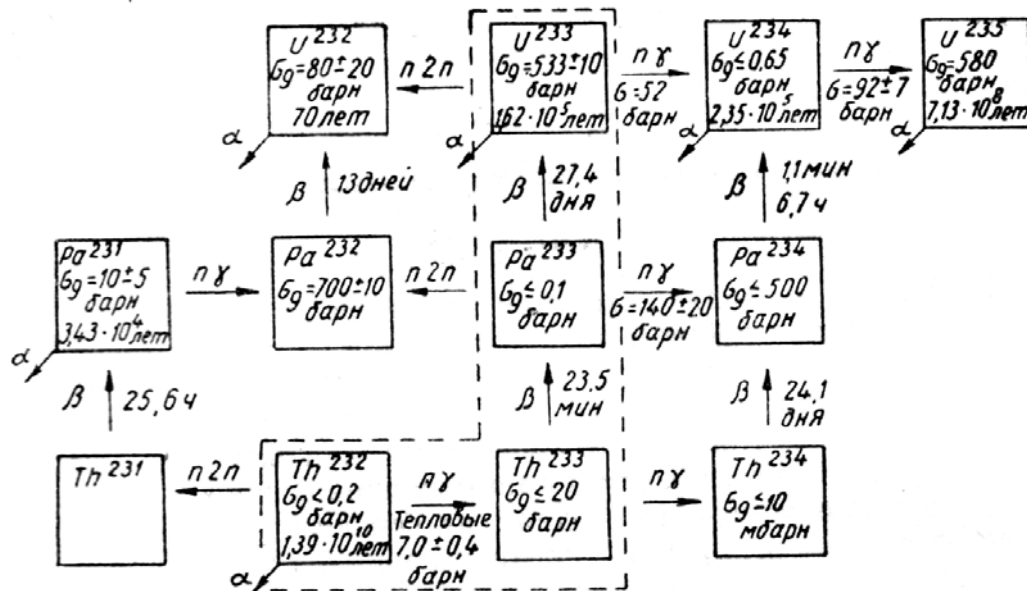


Табл. 5. Количество радиоактивных веществ ряда тория, находящихся в радиоактивном равновесии (по весу)

Изотоп	Для Th=1
Торий ( $\text{Th}^{232}$ )	1,0
Мезоторий I ( $\text{Ra}^{228}$ )	$4,81 \cdot 10^{-10}$
Мезоторий II ( $\text{Ac}^{228}$ )	$5,05 \cdot 10^{-14}$
Радиоторий ( $\text{Th}^{228}$ )	$1,37 \cdot 10^{-10}$
Торий X ( $\text{Ra}^{224}$ )	$7,17 \cdot 10^{-13}$
Торон ( $\text{Rn}^{220}$ )	$1,24 \cdot 10^{-16}$
Торий А ( $\text{Po}^{216}$ )	$3,61 \cdot 10^{-19}$
Торий В ( $\text{Pb}^{212}$ )	$8,72 \cdot 10^{-14}$
Торий С ( $\text{Bi}^{212}$ )	$8,29 \cdot 10^{-15}$
Торий С' ( $\text{Po}^{212}$ )	$4,51 \cdot 10^{-25}$
Торий С'' ( $\text{Tl}^{208}$ )	$1,43 \cdot 10^{-16}$

В настоящее время рассматриваются перспективы использования тория в ядерной энергетике. Схемы важнейших реакций, определяющих возможность использования тория в качестве сырья для получения вторичного ядерного горючего приведены на Рис. 6 (обведены пунктиром). Здесь же показаны реакции, снижающие эффективность цикла воспроизводства (на рисунке справа), а также некоторые реакции, определяющие радиоактивность облученного и регенерированного тория (на рисунке слева). Ряд радиоактивного распада, обуславливающую эту радиоактивность, представлен на Рис. 7.

Табл. 6. Радиоактивные свойства изотопов тория

Массовое число	Период полураспада	Характер распада (энергия, Кэв)	Энергия $\gamma$ -излучения, Кэв	Способ образования
235	< 10 мин	$\beta^-$		Тh <sup>234</sup> (п. $\gamma$ )
234	24,10 суток	$\beta^-$ : 0,192; 0,104	90	Природный
233	23,3 мин	$\beta^-$ : 1,23	98, 172, 350, 448, 662	Тh <sup>232</sup> (п. $\gamma$ ) Тh <sup>232</sup> (д. $\rho$ )
232	$1,39 \times 10^{10}$ лет	$\alpha$ : 3,98	55	Природный
231	$25,6 \pm 0,1$ час	$\beta^-$ : 0,302; 0,216; 0,094	9 энергий	Природный Тh <sup>230</sup> (п. $\gamma$ ) Тh <sup>232</sup> (п. 2п)
230	$8,1 \times 10^4$ лет	$\alpha$ : 4,68; 4,61; 4,47; 4,43	68—255	Природный
229	$7340 \pm 160$ лет	$\alpha$ : 5,02 (10%) 4,94 (20%) 4,85 (70%)	Мягкое	Распад U <sup>233</sup>
228	1,89 лет	$\alpha$ : 5,420 (~75%) 5,335 (~25%)	85	Природный
227	18,6 суток	$\alpha$ : 6,030—5,651	50—300	Природный
226	30,9 мин	$\alpha$ : 6,30 (78%) 6,19 (22%)		Распад U <sup>230</sup>
225	$8,0 \pm 0,5$ мин	электронный захват (10%) $\alpha$ (90%) 6,57		Распад U <sup>233</sup>
224	~1 сек.	$\alpha$ : 7,13		Распад U <sup>228</sup>
223	~0,1 сек.	$\alpha$ : 7,55		Распад U <sup>227</sup>

Табл. 7. Основные члены ториевого семейства.

Нукл. ид	Историческое название (сокр.)	Историческое название (полное)	Вид распада	Период полураспада	Выделяемая энергия, МэВ	Продукт распада
252Cf			$\alpha$	2,645 года	6,1181	248Cm
248Cm			$\alpha$	$3,4 \times 10^5$ лет	6,260	244Pu
244Pu			$\alpha$	$8 \times 10^7$ лет	4,589	240U
240U			$\beta^-$	14,1 ч	0,39	240Np
240Np			$\beta^-$	1,032 ч	2,2	240Pu
240Pu			$\alpha$	6561 год	5,1683	236U
236U			$\alpha$	$2,3 \times 10^7$ лет	4,494	232Th
232Th	Th	Торий	$\alpha$	$1,405 \times 10^{10}$ лет	4,081	228Ra
228Ra	MsTh <sub>1</sub>	Мезоторий 1	$\beta^-$	5,75 лет	0,046	228Ac
228Ac	MsTh <sub>2</sub>	Мезоторий 2	$\beta^-$	6,15 ч	2,124	228Th
228Th	RdTh	Радиоторий	$\alpha$	1,9116 года	5,520	224Ra
224Ra	ThX	Торий X	$\alpha$	3,66 дня	5,789	220Rn
220Rn	Tn (ThEm)	Торон (эманация тория)	$\alpha$	55,6 с	6,404	216Po
216Po	ThA	Торий А	$\alpha$	0,145 с	6,906	212Pb
212Pb	ThB	Торий В	$\beta^-$	10,64 ч	0,570	212Bi
212Bi	ThC	Торий С	$\beta^-$ 64,06 % $\alpha$ 35,94 %	60,55 мин	2,252 6,208	212Po 208Tl
212Po	ThC'	Торий С'	$\alpha$	299 нс	8,955	208Pb
208Tl	ThC''	Торий С''	$\beta^-$	3,053 мин	4,999	208Pb
208Pb	ThD	Торий D, ториевый свинец	стабильный			



Табл. 8. Некоторые изотопы тория

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, $\gamma$ - и аннигиляционное излучение	$\beta$ -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
$^{226}\text{Th}$	30,9 мин	$\alpha$	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	$^{222}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{227}\text{Th}$	18,718 сут	$\alpha$	$1,06 \cdot 10^{-1}$	$4,57 \cdot 10^{-2}$	$^{223}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{228}\text{Th}$	1,9131 года	$\alpha$	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-2}$	$^{224}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{229}\text{Th}$	7340 лет	$\alpha$	$9,54 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-1}$	$^{225}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{230}\text{Th}$	$7,7 \cdot 10^4$ лет	$\alpha$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$^{226}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{231}\text{Th}$	25,52 ч	$\beta^-$	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-1}$	$^{231}\text{Pa}$ радиоакт.
$^{232}\text{Th}$	$1,405 \cdot 10^{10}$ лет	$\alpha$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$^{228}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{234}\text{Th}$	24,1 сут	$\beta^-$	$9,34 \cdot 10^{-3}$	$5,92 \cdot 10^{-2}$	$^{234\text{m}}\text{Pa}$ радиоакт. (0,998) $^{234}\text{Pa}$ радиоакт. (0,002)

Табл. 9. Изотопы тория.

Символ нуклида	Z(p)	N(n)	Масса изотопа (а.е.м.)	Избыток массы (кэВ)	Период полураспада ( $T_{1/2}$ )	Спин и чётность ядра	Распространённость изотопа в природе (%)
			Энергия возбуждения (кэВ)				
$^{209}\text{Th}$	90	119	209,017720(110)	16 500(100)	7(5) мс	$5/2^-$	
$^{210}\text{Th}$	90	120	210,015075(27)	14 043(25)	17(11) мс	$0^+$	
$^{211}\text{Th}$	90	121	211,014930(80)	13 910(70)	48(20) мс	$5/2^-$	
$^{212}\text{Th}$	90	122	212,012980(20)	12 091(18)	36(15) мс	$0^+$	
$^{213}\text{Th}$	90	123	213,013010(80)	12 120(70)	140(25) мс	$5/2^-$	
$^{214}\text{Th}$	90	124	214,011500(18)	10 712(17)	100(25) мс	$0^+$	
$^{215}\text{Th}$	90	125	215,011730(29)	10 927(27)	1,2(2) с	$(1/2^-)$	
$^{216}\text{Th}$	90	126	216,011062(14)	10 304(13)	26,8(3) мс	$0^+$	
$^{216}\text{Th}^{\text{m}}$			2 042(13)	12 346(16)	137(4) мкс	$(8^+)$	
$^{216}\text{Th}^{\text{n}}$			2 637(20)	12 941(24)	615(55) нс	$(11^-)$	
$^{217}\text{Th}$	90	127	217,013114(22)	12 216(21)	240(5) мкс	$(9/2^+)$	
$^{218}\text{Th}$	90	128	218,013284(14)	12 374(13)	109(13) нс	$0^+$	
$^{219}\text{Th}$	90	129	219,015540(50)	14 470(50)	1,05(3) мкс	$9/2^+$	
$^{220}\text{Th}$	90	130	220,015748(24)	14 669(22)	9,7(6) мкс	$0^+$	
$^{221}\text{Th}$	90	131	221,018184(10)	16 938(9)	1,68(6) мс	$(7/2^+)$	
$^{222}\text{Th}$	90	132	222,018468(13)	17 203(12)	2,05(7) мс	$0^+$	
$^{223}\text{Th}$	90	133	223,020811(10)	19 386(9)	600(20) мс	$(5/2^+)$	
$^{224}\text{Th}$	90	134	224,021467(12)	19 996(11)	1,05(2) с	$0^+$	
$^{225}\text{Th}$	90	135	225,023951(5)	22 310(5)	8,72(4) мин	$(3/2^+)$	
$^{226}\text{Th}$	90	136	226,024903(5)	23 197(5)	30,57(10) мин	$0^+$	
$^{227}\text{Th}$	90	137	227,0277041(27)	25 806,2(25)	18,68(9) сут	$1/2^+$	
$^{228}\text{Th}$	90	138	228,0287411(24)	26 772,2(22)	1,9116(16) года	$0^+$	
$^{229}\text{Th}$	90	139	229,031762(3)	29 586,5(28)	$7,34(16) \times 10^3$ лет	$5/2^+$	
$^{229}\text{Th}^{\text{m}}$			0,0076(5)	29 586,5(28)	70(50) ч	$3/2^+$	
$^{230}\text{Th}$	90	140	230,0331338(19)	30 864,0(18)	$7,538(30) \times 10^4$ лет	$0^+$	
$^{231}\text{Th}$	90	141	231,0363043(19)	33 817,3(18)	25,52(1) ч	$5/2^+$	
$^{232}\text{Th}$	90	142	232,0380553(21)	35 448,3(20)	$1,405(6) \times 10^{10}$ лет	$0^+$	100
$^{233}\text{Th}$	90	143	233,0415818(21)	38 733,2(20)	22,3(1) мин	$1/2^+$	

<sup>234</sup> Th	90	144	234,043601(4)	40 614(3)	24,10(3) сут	0 <sup>+</sup>
<sup>235</sup> Th	90	145	235,047510(50)	44 260(50)	7,2(1) мин	1/2 <sup>+</sup> #
<sup>236</sup> Th	90	146	236,049870(210)#	46 450(200)#	37,5(2) мин	0 <sup>+</sup>
<sup>237</sup> Th	90	147	237,053890(390)#	50 200(360)#	4,8(5) мин	5/2 <sup>+</sup> #
<sup>238</sup> Th	90	148	238,056500(300)#	52 630(280)#	9,4(20) мин	0 <sup>+</sup>

**Пояснения к таблице.** Распространённость изотопов приведена для большинства природных образцов. Для других источников значения могут сильно отличаться. Индексами 'm', 'n', 'p' (рядом с символом) обозначены возбужденные изомерные состояния нуклида. Значения, помеченные решёткой (#), получены не из одних лишь экспериментальных данных, а (хотя бы частично) оценены из систематических трендов у соседних нуклидов (с такими же соотношениями Z и N). Неуверенно определённые значения спина и/или его чётности заключены в скобки. Погрешность приводится в виде числа в скобках, выраженного в единицах последней значащей цифры, означает одно стандартное отклонение (за исключением распространённости и стандартной атомной массы изотопа по данным ИЮПАК, для которых используется более сложное определение погрешности). Примеры: 29770,6(5) означает  $29770,6 \pm 0,5$ ; 21,48(15) означает  $21,48 \pm 0,15$ ; -2200,2(18) означает  $-2200,2 \pm 1,8$ .

**Табл. 10. Изотопы тория**

<u>Isotope</u>	<u>Half-life</u>	<u>Spin Parity</u>	<u>Decay Mode(s) or Abundance</u>
<sup>210</sup> Th	9 ms	0+	%A ~ 100
<sup>211</sup> Th	37 ms		%A=?, %EC=?
<sup>212</sup> Th	30 ms	0+	%A=100, %EC+%B+ ~ 0.3
<sup>213</sup> Th	140 ms		%A < 100
<sup>214</sup> Th	100 ms	0+	%A=100
<sup>215</sup> Th	1.2 s	(1/2-)	%A=100
<sup>216</sup> Th	0.028 s	0+	%A=100, %EC+%B+ ~ 0.01 sys
<sup>216m1</sup> Th	180 us	(8+,11-)	
<sup>217</sup> Th	0.252 ms	(9/2+)	%A=100
<sup>218</sup> Th	109 ns	0+	%A=100
<sup>219</sup> Th	1.05 us		%A=100, %EC+%B+ ~ 1E-7
<sup>220</sup> Th	9.7 us	0+	%A=100, %EC=2E-7 sys
<sup>221</sup> Th	1.68 ms	(7/2+)	%A=100
<sup>222</sup> Th	2.8 ms	0+	%A=100
<sup>223</sup> Th	0.60 s	(5/2)+	%A=100
<sup>224</sup> Th	1.05 s	0+	%A=100
<sup>225</sup> Th	8.72 m	(3/2)+	%A ~ 90, %EC ~ 10
<sup>226</sup> Th	30.57 m	0+	%A=100
<sup>227</sup> Th	18.72 d	(1/2+)	%A=100
<sup>228</sup> Th	1.9116 y	0+	%A=100, %20O=1.13E-11 22
<sup>229</sup> Th	7340 y	5/2+	%A=100
<sup>230</sup> Th	7.538e+4 y	0+	%A=100, %24NE=5.6E-11 10, %SF < 3.8E-12
<sup>231</sup> Th	25.52 h	5/2+	%B=100, %A ~ 1E-8
<sup>232</sup> Th	1.405e10 y	0+	%Abundance=100, %A=100, %SF<1.8E-9
<sup>233</sup> Th	22.3 m	1/2+	%B=100
<sup>234</sup> Th	24.10 d	0+	%B=100
<sup>235</sup> Th	7.1 m	(1/2+)	%B=100
<sup>236</sup> Th	37.5 m	0+	%B=100
<sup>237</sup> Th	5.0 m		%B=100

Табл. 11. Характеристика основных  $\gamma$ -излучателей ряда тория.

Изотоп	Энергия $\gamma$ -квантов, Мэв	Число $\gamma$ -квантов на 1 распад	Изотоп	Энергия $\gamma$ -квантов, Мэв	Число $\gamma$ -квантов на 1 распад
Активный-228 (мезоторий II)	0,184	0,06	Висмут-212 (торий С)	2,20	0,03
	0,127	0,074		1,80	0,07
	0,097	0,04		1,61	0,07
	0,078	Очень мало		1,35	0,05
	0,057	0,59		1,03	0,06
Свинец-212 (торий В)	0,299	0,05	Таллий-208 (торий С')	0,83	0,19
	0,250	Очень мало		0,73	0,19
	0,239	0,80		2,615	1,00
	0,175	0,01		0,860	0,15
	0,115	0,02		0,583	0,80
			0,511	0,25	
			0,277	0,10	

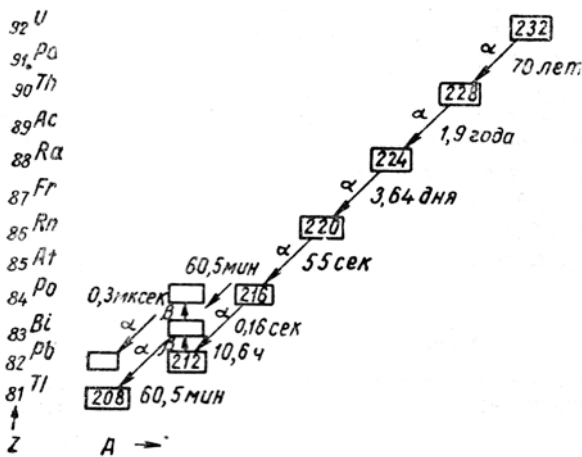


Рис. 7. Цепочки  $\alpha$ -распада облучённого тория после удаления продуктов деления:  $Z$  – порядковый номер,  $A$  – массовое число.

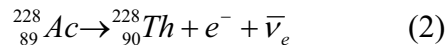
## 2.2 Важные изотопы тория

Остановимся несколько подробнее на ядерных свойствах трёх наиболее важных изотопов тория.

**Торий-228** историческое название **радиоторий** (*Radiothorium*, обозначается символом **RdTh** или **Rt**) – радиоактивный нуклид химического элемента тория с атомным номером 90 и массовым числом 228. Открыт в 1905 Отто Ганом. Принадлежит к радиоактивному

семейству тория-232 (так называемый *ряд тория*).

Торий-228 непосредственно образуется в результате  $\beta^-$ -распада нуклида  $^{228}\text{Ac}$  ( $\text{MsTh}_2$  – дочерний  $\text{MsTh}_1$ , т.е.  $^{228}\text{Ra}$ ;  $T = 6,15$  часа):

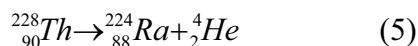


Отделение  $^{228}\text{Th}$  от  $^{228}\text{Ra}$  проводят осаждением в виде гидроксида с носителем торием или цирконием. Освобождение от  $^{228}\text{Ac}$  происходит в результате его распада при хранении. Очистку от примеси осуществляют дробной разгонкой хлоридов в токе хлора при  $500^\circ$ . При этом менее летучий хлорид тория остаётся в остатке.  $^{228}\text{Ra}$  можно осадить в виде  $\text{RaBr}_2$  с носителем  $\text{BaBr}_2$  из 47%-го раствора  $\text{HBr}$  в метиловом спирте.

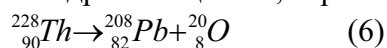
Также торий-228 образуется при  $\beta^+$ -распаде нуклида протактиния  $^{228}\text{Pa}$  и  $\alpha$ -распаде нуклида урана  $^{232}\text{U}$ :



Сам  $^{228}\text{Th}$   $\alpha$ -радиоактивен, в результате распада образуется нуклид  $^{224}\text{Ra}$  (выделяемая энергия 5520,08 кэВ):



энергия испускаемых  $\alpha$ -частиц 5423,15 кэВ (в 72,2% случаев) и 5340,36 кэВ (в 27,2% случаев). Для этого нуклида существует также чрезвычайно низкая вероятность кластерного распада (с испусканием ядра  $^{20}\text{O}$  и образованием ядра свинца-208; вероятность события  $1,13(22) \times 10^{-11}\%$ ):



**Табл. 12.** Свойства тория-238

Общие сведения	
Название, символ	Торий-228, $^{228}\text{Th}$
Альтернативные названия	радиоторий, RdTh
Нейтронов	138
Протонов	90
Свойства нуклида	
Атомная масса	228,0287411 а. е. м.
Избыток массы	26 772,2 кэВ
Удельная энергия связи (на нуклон)	7 645,074 кэВ
Период полураспада	1,9116 года
Продукты распада	$^{224}\text{Ra}$
Родительские изотопы	$^{228}\text{Ac}$ ( $\beta^-$ ) $^{228}\text{Pa}$ ( $\beta^+$ ) $^{232}\text{U}$ ( $\alpha$ )
Спин и чётность ядра	$0^+$
Канал распада	Энергия распада
$\alpha$ -распад	5,52008 МэВ

**Торий-230**, историческое название **и́оний** (*Ionium*, обозначается символом **Jo**) - радиоактивный нуклид химического элемента тория с атомным номером 90 и массовым числом 230. Открыт в 1907 американским радиохимиком Бертрамом Болтвудом.

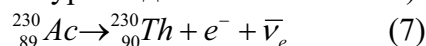
Принадлежит к радиоактивному семейству урана-238 (так называемый *ряд радия*).

**Табл. 13.** Свойства тория-230

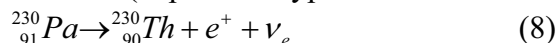
Общие сведения	
Название, символ	Торий-230, $^{230}\text{Th}$
Альтернативные названия	ионий, Io
Нейтронов	140
Протонов	90
Свойства нуклида	
Атомная масса	230,0331338 а. е. м.
Избыток массы	30 864,0 кэВ
Удельная энергия связи (на нуклон)	7 630,990 кэВ
Период полураспада	75 380 лет
Продукты распада	$^{226}\text{Ra}$
Родительские изотопы	$^{230}\text{Ac}$ ( $\beta^-$ ) $^{230}\text{Pa}$ ( $\beta^+$ ) $^{234}\text{U}$ ( $\alpha$ )
Спин и чётность ядра	$0^+$
Канал распада	Энергия распада
$\alpha$ -распад	4,7700(15) МэВ

Торий-230 непосредственно образуется в результате следующих распадов:

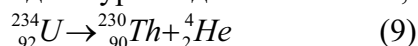
$\beta^-$ -распад нуклида  $^{230}\text{Ac}$  (период полураспада составляет 122 с):



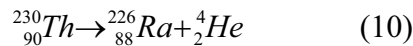
$\beta^+$ -распад нуклида протактиния  $^{230}\text{Pa}$  (период полураспада составляет 17,4 суток):



$\alpha$ -распад нуклида урана  $^{234}\text{U}$  (период полураспада составляет  $2,455 \times 10^5$  лет):



Сам  $^{230}\text{Th}$  также  $\alpha$ -радиоактивен, в результате распада образуется нуклид  $^{226}\text{Ra}$  (выделяемая энергия 4770 кэВ):



энергия испускаемых  $\alpha$ -частиц 4687,0 кэВ (в 76,3% случаев) и 4620,5 кэВ (в 23,4% случаев). Для этого нуклида существует также чрезвычайно низкая вероятность кластерного распада (с испусканием ядра  ${}^{24}\text{Ne}$  и образованием ядра ртути-206; вероятность события  $5,6 \times 10^{-11}$  (10)%). Спонтанное деление нуклида разрешено законами сохранения, но экспериментально не обнаружено (вероятность менее  $5 \times 10^{-11}$ %).

${}^{230}\text{Th}$  – изотоп тория в ряду распада урана может быть выделен из урановых руд с носителем церием в виде оксалата. Оксалат церия смешивают с раствором, содержащим карбонат и гидрокарбонат натрия, при этом большая часть иония переходит в раствор, а церий остаётся в осадке. Ионий вместе с  ${}^{231}\text{Pa}$  извлекают из урановой руды после отделения радиевой фракции и извлечения основной массы урана экстракцией азотнокислых растворов ТБФ, который не извлекает протактиний торий. Протактиний и торий экстрагируется алкилфосфорными кислотами. После промывания экстракта его переводят в раствор карбоната аммония, очищают раствор осаждением сульфидов, разрушают карбонат подкислением и выделяют из раствора гидроксида иония и протактиния. Фтористоводородной кислотой делят протактиний и ионий. Последний переходит в осадок в виде фторида, а протактиний остаётся в растворе.

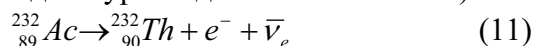
**Торий-232** – природный радиоактивный нуклид химического элемента тория с атомным номером 90 и массовым числом 232. Изотопная распространённость  ${}^{232}\text{Th}$  составляет практически 100%. Является наиболее долгоживущим изотопом тория ( ${}^{232}\text{Th}$   $\alpha$ -радиоактивен с периодом полураспада  $1,405 \times 10^{10}$  лет, что в три раза превышает возраст Земли). Родоначальник радиоактивного семейства тория. Этот радиоактивный ряд заканчивается образованием стабильного нуклида  ${}^{208}\text{Pb}$ . Остальная часть ряда короткоживущая; наибольший период полураспада в 5,75 лет у  ${}^{228}\text{Ra}$  и 1,91 лет у  ${}^{228}\text{Th}$ , а у всех остальных периоды полураспада составляют менее 5 дней. Активность одного грамма этого нуклида составляет 4070 Бк. В процессе распада 1000 тонн тория выделяют 22000 кал в час, то есть мощность тепловыделения составляет около 25 ватт. Вместе с другими природными изотопами тория,  ${}^{232}\text{Th}$  появляется в ничтожных количествах в результате распада изотопов урана.

**Табл. 14.** Свойства тория-232.

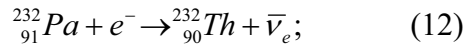
<b>Общие сведения</b>	
Название, символ	Торий-232, ${}^{232}\text{Th}$
Альтернативные названия	Торий, Th
Нейтронов	142
Протонов	90
<b>Свойства нуклида</b>	
Атомная масса	232,0380553 а. е. м.
Избыток массы	35 448,3 кэВ
Удельная энергия связи (на нуклон)	7 615,026 кэВ
Изотопная распространённость	100 %
Период полураспада	$1,405(6) \times 10^{10}$
Продукты распада	${}^{228}\text{Ra}$
Родительские изотопы	${}^{232}\text{Ac} (\beta^-)$
	${}^{232}\text{Pa} (\beta^+)$
	${}^{236}\text{U} (\alpha)$
Спин и чётность ядра	$0^+$
Канал распада	Энергия распада
$\alpha$ -распад	4,0816 МэВ
SF	

Торий-232 образуется в результате следующих распадов:

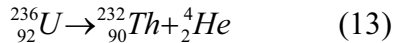
$\beta^-$ -распад нуклида  ${}^{232}\text{Ac}$  (период полураспада составляет 119 с):



K-захват, осуществляемый нуклидом  ${}^{232}\text{Pa}$  (период полураспада составляет 1,31 дня):

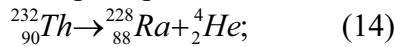


$\alpha$ -распад нуклида  ${}^{236}\text{U}$  (период полураспада составляет  $2,342 \times 10^7$  лет):



Распад тория-232 происходит по следующим направлениям:

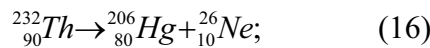
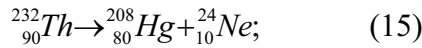
$\alpha$ -распад в  ${}^{228}\text{Ra}$  (вероятность 100%, энергия распада 4081,6 кэВ):



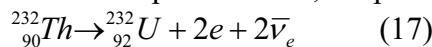
энергия испускаемых  $\alpha$ -частиц 3947,2 кэВ (в 21,7% случаев) и 4012,3 кэВ (в 78,2% случаев).

Спонтанное деление (вероятность  $11 \times 10^{-10}\%$ );

Кластерный распад с образованием нуклидов  ${}^{24}\text{Ne}$  и  ${}^{26}\text{Ne}$  (вероятность распада менее  $2,78 \times 10^{-10}\%$ ):

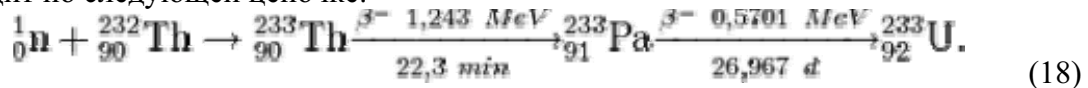


Двойной  $\beta^-$ -распад (с чрезвычайно малой вероятностью, энергия распада 837,6(22) кэВ)

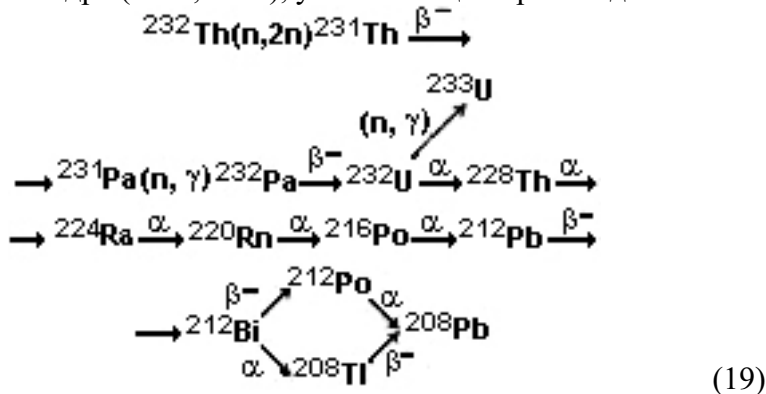


${}^{232}\text{Th}$  подвергается ядерному делению под действием быстрых нейтронов и может использоваться в качестве воспроизводящего материала для получения  ${}^{233}\text{U}$ . Сечение захвата тепловых нейтронов изотопом  ${}^{232}\text{Th}$  7,31 барн/атом.

${}^{232}\text{Th}$  является ядерным топливным сырьём, которое при поглощении нейтронов превращается в  ${}^{233}\text{U}$ , который в свою очередь является основой уран-ториевого топливного цикла. Превращение происходит по следующей цепочке:



${}^{232}\text{Th}$  как сырьевой материал для получения делящихся ядер  ${}^{233}\text{U}$  пока не нашёл применения по ряду причин: 1) Торий не образует богатых месторождений, и технология его извлечения из руд сложнее; 2) наряду с  ${}^{233}\text{U}$  образуется  ${}^{232}\text{U}$ , который, распадаясь, даёт  $\gamma$ -активные ядра ( ${}^{212}\text{Bi}$ ,  ${}^{208}\text{Tl}$ ), усложняющие производство ТВЭЛов:



Сечение захвата тепловых нейтронов изотопом  ${}^{232}\text{Th}$  равно 7,31 барн/атом.

${}^{234}\text{Th}$  ( $\text{UX}_1$ ). Этот изотоп тория накапливается во всех соединениях урана в результате  $\alpha$ -распада  ${}^{238}\text{U}$  в соответствии со своим периодом полураспада, равным 24,1 дня. Из раствора азотнокислого уранила  $\text{UX}_1$  отделяется экстракцией урана диэтиловым эфиром или ТБФ. Отделение от урана проводят также осаждением  $\text{UX}_1$  на гидроксиде железа или осаждением добавленного в качестве носителя церия щавелевой кислотой. Вместе с  ${}^{234}\text{Th}$  выделяется  ${}^{231}\text{Th}$  ( $\text{UY}$ ) – продукт  $\alpha$ -распада  ${}^{235}\text{U}$ .

### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ

Торий – серебристо-белый блестящий металл, пластичный, легко поддающийся механической обработке (легко деформируется на холоду), стойкий к окислению в чистом виде, но обычно медленно тускнеющий до темного цвета с течением времени. Образцы металлического тория с содержанием оксида тория 1,5-2% очень устойчивы к окислению и

долгое время не тускнеют. До 1400° устойчива кубическая гранцентрированная решетка,  $a=0,5086$  нм (25°), выше этой температуры кубическая объемно-центрированная,  $a=0,41$  нм (1450°). Атомный диаметр тория в  $\alpha$ -форме 0,359 нм, в  $\beta$ -форме 0,411 нм. Ионные радиусы  $\text{Th}^{3+}$  0,108 нм,  $\text{Th}^{4+}$  0,099 нм.

Основные свойства тория: рентгенографическая плотность: 11.724 г/см<sup>3</sup> (25°); температура плавления: 1750°; температура кипения: 4200°. Энтальпия плавления 19,2, а энтальпия испарения 513,7 кДж/моль, атомная теплоёмкость 6,53 кал/г-ат.град (25°), теплопроводность 0,090 (20°) кал/см.сек.град, удельное электросопротивление  $15 \cdot 10^{-6}$  ом.см (25°). Работа выхода электронов 3,51 эВ. Энергии ионизации  $M \rightarrow M^+$ ,  $M^+ \rightarrow M^{2+}$ ,  $M^{2+} \rightarrow M^{3+}$ ,  $M^{3+} \rightarrow M^{4+}$  составляют 587, 1110, 1978 и 2780 кДж/моль, соответственно. При температуре 1,3-1,4К торий становится сверхпроводником.

Торий медленно разрушается холодной водой, но в горячей воде скорость коррозии тория и сплавов на его основе в сотни раз выше, чем у алюминия Порошок металлического тория пирофорен (его хранят под слоем керосина). При обыкновенной температуре, как и при 100° - 120°, торий постоянен на воздухе, но при более сильном нагревании воспламеняется и горит ярко белым светом, превращаясь в снежно-белый диоксид. Чистый торий - мягкий, очень гибкий и ковкий, с ним можно работать непосредственно (холодный прокат, горячая штамповка и т.п.), однако его протяжка затруднительна из-за низкого предела прочности на разрыв. Содержание оксида изменяет механические свойства тория; даже чистые образцы тория обычно содержат несколько десятых процента оксида тория. При сильном нагреве он взаимодействует с водородом, галогенами, серой, азотом, кремнием, алюминием и рядом других элементов. Растворимость в тории водорода возрастает с понижением температуры. Торий плохо растворяется в основных кислотах, за исключением соляной. Он растворим в концентрированных растворах HCl (6-12 моль/л) и HNO<sub>3</sub> (8-16 моль/л) в присутствии иона фтора. Легко растворим в царской водке. Не реагирует с едкими щелочами. Торий способен проявлять степени окисления +4, +3 и +2, из которых наиболее устойчивой является +4. Она же является единственной степенью окисления тория в растворе. Степени окисления +3 и +2 торий имеет в галогенидах ThГ<sub>3</sub> и ThГ<sub>2</sub> (где Г = Br, I), полученных при действии очень сильных восстановителей только в твердой фазе.

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

Хотя торий относится к семейству актинидов, по некоторым свойствам он близок также ко второй подгруппе IV группы периодической системы - Ti, Zr, Hf. Сходство тория с редкоземельными элементами связано с близостью величин их ионных радиусов, которые для всех этих элементов находятся в пределах 0.99 - 1.22 А. В соединениях ионного или ковалентного типа торий почти исключительно четырехвалентен. При образовании полуметаллической связи (например, в сульфидах, карбидах и др.) наблюдаются иногда значительные отклонения от нормальной валентности. Торий примерно так же отрицателен, как Mg. Химические свойства тория определяются большими размерами его атома и ионов, высоким зарядом 4-валентного иона и небольшой суммой ионизационных потенциалов. Ион  $\text{Th}^{4+}$  отличается сильной склонностью к гидролизу и образованию комплексных соединений. При нагревании тория в атмосфере водорода при 400-600 °С образуется гидрид ThH<sub>2</sub> Темно-серые кристаллы, быстро разлагающиеся при действии влаги воздуха с образованием диоксида.

Табл.15. Свойства тория

Свойства атома	
Имя, символ, номер	Торий / Thorium (Th), 90
Атомная масса (молярная масса)	232,0381 а. е. м. (г/моль)
Электронная конфигурация	[Rn] 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>
Радиус атома	180 пм
Химические свойства	
Ковалентный радиус	165 пм
Радиус иона	(+4e) 102 пм
Электроотрицательность	1,3 (шкала Полинга)
Степени окисления	4
Энергия ионизации (первый электрон)	670,4 (6,95) кДж/моль (эВ)
Термодинамические свойства простого вещества	
Плотность (при н. у.)	11,78 г/см <sup>3</sup>
Температура плавления	2028 К
Температура кипения	5060 К
Теплота плавления	16,11 кДж/моль
Теплота испарения	513,7 кДж/моль
Молярная теплоёмкость	26,23 Дж/(К·моль)
Молярный объём	19,8 см <sup>3</sup> /моль
Кристаллическая решётка простого вещества	
Структура решётки	кубическая гранецентрированная
Параметры решётки	5,080 Å
Температура Дебая	100,00 К
Прочие характеристики	
Теплопроводность	(300 К) (54,0) Вт/(м·К)

ThO<sub>2</sub> – основной оксид тория (структура флюорита) получается при сжигании тория на воздухе. Диоксид ThO<sub>2</sub> образуется при сгорании металла на воздухе, при прокаливании гидроксида, а также некоторых солей – нитрата, карбоната. Это исключительно высокоплавкое соединение –  $T_{пл.}=3350^{\circ}$ ,  $T_{кип.}=4400^{\circ}$ ; реагирует с оксидами металлов при 600–800°, образуя двойные оксиды (тораты), например, K<sub>2</sub>ThO<sub>3</sub>, BaThO<sub>3</sub>, ThTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. ThO<sub>2</sub>устойчив к действию кислот и восстановителей. Прокаленная ThO<sub>2</sub> почти не растворяется в растворах кислот и щелочей; процесс растворения в азотной кислоте резко ускоряется при добавлении незначительных количеств ионов фтора. Оксид тория является тугоплавкой субстанцией –  $T_{пл.}= 3300^{\circ}$  - самая высокая из всех оксидов и выше большинства других материалов, за несколькими исключениями. Это свойство используется в производстве огнеупоров - в керамических деталях, огнеупорных литевых формах и тиглях. Но, выдерживая высочайшие температуры, оксид тория частично растворяется во многих жидких металлах и загрязняет их. Самое широкое применение оксида было в производстве газокалильных сеток для газовых фонарей.

Недавно удалением тория лазерным излучением в присутствии кислорода получен монооксид тория ThO.

При взаимодействии растворов солей тория со щелочами или аммиаком выделяется осадок гидроксида Th(OH)<sub>4</sub>, причем осаждение начинается при pH 3,5-3,6, в то время как гидроксиды 3-валентных редкоземельных элементов осаждаются при pH 7 - 8, что используется в технике для грубого разделения тория и редких земель. Th(OH)<sub>4</sub> не растворим в воде, и не является амфотерным. Гидроксид тория отличается основным характером – растворяется в разбавленных кислотах и не растворяется в щелочах; легко растворим в растворах некоторых солей, например, карбонатов щелочных металлов, оксалатов аммония и др. с образованием комплексных



соединений. Аморфное вещество; устойчиво при 260–450°, выше 470° теряет воду и превращается в ThO<sub>2</sub>.

Монокарбид ThC получают взаимодействием металлического тория со стехиометрическим количеством углерода, его т. пл. 2625°. Дикарбид ThC<sub>2</sub> - взаимодействием металлического тория с избытком углерода или восстановлением ThO<sub>2</sub> углеродом при 1500°. Его  $T_{\text{пл}}=2655^\circ$ ,  $T_{\text{кип}}=5000^\circ$ , на воздухе окисляется при 600–700 до ThO<sub>2</sub>. ThC<sub>2</sub> - кристаллическая масса, приготовленная из ThO<sub>2</sub>, не поддается действию концентрированных кислот, но легко растворяется в разведенных и разлагается водою, выделяя смесь метана, этилена, ацетилен и водорода.

Тетрагалогениды ThΓ<sub>4</sub> (Γ = F, Cl, Br, I) получают при нагревании металлического тория или ThO<sub>2</sub> при 300–400° с соответствующим галогенидами или галогеноводородами. Тетрафторид ThF<sub>4</sub> имеет  $T_{\text{пл}}=1100^\circ$ ,  $T_{\text{кип}}=1650^\circ$ , растворим в воде, образует кристаллогидраты. Тетрахлорид ThCl<sub>4</sub> имеет  $T_{\text{пл}}=770^\circ$ ,  $T_{\text{кип}}=921^\circ$ , растворим в воде, низших спиртах, эфирах, ацетоне, бензоле. Образует гидраты с 2, 4, 7 и 12 молекулами воды. Тетрабромид ThBr<sub>4</sub> имеет  $T_{\text{пл}}=679^\circ$ , т. кип. 857°, образует гидраты с 7, 8, 10 и 12 молекулами воды, а также сольваты с аммиаком и аминами. Тетраиодид ThI<sub>4</sub> имеет  $T_{\text{пл}}=566^\circ$ ,  $T_{\text{кип}}=837^\circ$ , хорошо растворим в воде с образованием гидратов, при нагревании и действии света разлагается с выделением I<sub>2</sub>.

Фтористый торий, ThF<sub>4</sub> получается при действии плавиковой кислоты на Th(OH)<sub>4</sub> в виде тяжелого белого порошка - по выпаривании раствора; как нерастворимый в воде, он может быть получен и из растворов солей тория действием, например, фтористого аммония - осаждается студенистый гидрат ThF<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. Фторотрат калия, тяжелый порошок - K<sub>2</sub>ThF<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O - образуется при кипячении крепкого раствора HKF<sub>2</sub> с Th(OH)<sub>4</sub>; из раствора хлористого тория KF осаждает другую двойную соль - K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>F<sub>10</sub>·H<sub>2</sub>O. Растворимый *хлористый торий*, ThCl<sub>4</sub>, может быть получен при нагревании в атмосфере хлора смеси ThO<sub>2</sub> с углем; довольно трудно возгоняется выше, чем при 440° в виде белых, блестящих пластин и при 1057 - 1102°, на воздухе расплывается. При растворении Th(OH)<sub>4</sub> в соляной кислоте получается ThCl<sub>4</sub> в виде раствора и может быть выделен выпариванием; получается волокнистая кристаллическая масса гидрата, который при дальнейшем нагревании подвергается, до некоторой степени, гидролизу.

Сульфат тория, Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, получается при растворении ThO<sub>2</sub> в горячей концентрированной серной кислоте; избыток ее удаляют, испаряя при 500°. Сульфат легко растворим в воде при 0° (в 5 весовых частях), но уже при 20° такой раствор мутится, выделяет гидрат более бедный водой, Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O, чем гидраты, существующие в растворе при 0°; при 43° получается еще менее богатый водой гидрат Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Двойная соль K<sub>4</sub>Th(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O легко растворима в воде и не растворима в растворе K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Нитрат тория - большие пластинки - Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, легко растворим, расплывается на воздухе. При действии углекислого газа на разболтанный в воде Th(OH)<sub>4</sub> получается основной карбонат тория (ThO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>; из растворов солей тория карбонаты щелочных металлов осаждают карбонат тория, растворимый в избытке реактива; известна двойная соль Na<sub>6</sub>Th(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·12H<sub>2</sub>O.

Торий является восстановителем: в ряду напряжений он занимает положение между алюминием и магнием.

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

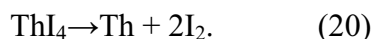
Из растворимых соединений тория представляют интерес его комплексные соединения с анионами различных кислот, например хлоридами, нитратами, карбонатами, оксалатами, Цитратами и др. При этом с анионами Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, и BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> торий образует только катионные комплексы состава [ThA]<sup>4-n</sup>, где n = 1, 2, 3. В присутствии, всех других лигандов торий, в зависимости от условий, может находиться в форме как катионных, так и анионных комплексов. Характерным свойством тория является также его способность образовывать внутрикислотные соединения с такими реагентами, как ТТА, 8-оксихинолином, ацетилацетоном, комплексонами и др. При участии ионов щелочных металлов соединения тория легко образуют двойные соли

$K_2[Th(NO_3)_6]$ ,  $Na_2[Th(SO_4)_3]$ , а также смешанные оксиды  $K_2ThO_3$ . В водных растворах ионы тория образуют гидроксо-ионы  $[Th(OH)_3]^+$ ,  $[Th_2(OH)_2]^{6+}$ ,  $[Th_4(OH)_{12}]^{4+}$ .

Для тория в степени окисления +4 характерны координационные числа 6, 8 и реже 10 и 12. Комплексные соединения тория с более низкими координационными числами, например  $ThCl_4$ , как правило, в растворах сольватированы или гидратированы. В слабокислых растворах  $Th(+4)$  заметно гидролизует с образованием как моноядерных  $Th(OH)_{4-n}$  (где  $n=1-3$ ), так и полиядерных продуктов состава  $Th_2(OH)_6^{+2}$ ,  $Th[(OH)_3Th]_{n(n+4)}^+$ , и др.

Монооксид тория  $ThO$ , видимо, существует. Его кристаллическая решетка, аналогична решетке хлористого натрия. Под действием перекиси водорода образуется перекись тория, которой раньше приписывали формулу  $Th_2O_7$ . Начинает выпадать в осадок уже при  $pH=3,5$ , в то время как гидроокиси трехвалентных редких земель получают лишь при  $pH=7...8$ . Это свойство используют для грубого разделения редкоземельных элементов и тория.

Известно довольно много галогенидов тория: три хлорида, три бромиды, три иодида и фторид (валентности тория в этих соединениях: 4+, 3+ и 2+). Хлориды и фторид бесцветны, бромиды и иодиды желтого цвета. Безводный тетрахлорид очень гигроскопичен. Для практики наиболее важны фторид  $ThF_4$  и иодид  $ThI_4$ . Первый используют для получения тория электролизом и для растворения его в азотной кислоте: чистый торий в чистой  $HNO_3$  не растворяется, необходима добавка фторида. Тетраиодид используют для получения тория высокой чистоты, поскольку при температуре выше  $90^\circ$  это соединение способно к термической диссоциации:

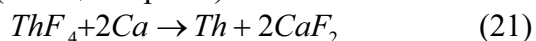


При нагревании тория в атмосфере водорода до  $400...600^\circ$  образуется его гидрид  $ThH_2$ . Если, не меняя условий, начать снижать температуру, то при  $250...320^\circ$  происходит дальнейшее насыщение тория водородом и образуется гидрид состава  $Th_4H_{15}$ . Иногда гидриды тория применяют для получения высокочистого тория.

Нитрат тория известен в виде кристаллогидратов с 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 12 молекулами воды; есть указания на существование безводной соли. Товарный нитрат представляет собой соль состава  $Th(NO_3)_4 \cdot 5,5H_2O$ , хорошо растворим в воде и в кислородосодержащих органических растворителях – спиртах, кетонах, эфирах. Это обстоятельство используется в технике для извлечения нитрата тория из водных растворов несмешивающимися с водой органическими растворителями, при содержании в водной фазе так называемых высаливателей – нитратов некоторых металлов первых трёх групп периодической системы. В связи со значительным различием коэффициента распределения нитратов тория и редкоземельных элементов между водной и органической фазами обеспечивается эффективное разделение тория и редких земель.

Фосфаты тория известны в виде средней  $Th_3(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$  и кислой  $Th(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  солей, выделяющихся из водных солей тория при добавлении соответственно  $H_3PO_4$  и  $Na_2HPO_4$ . Фосфаты нерастворимы в воде, но растворяются в кислотах. Гипофосфат  $ThP_2O_5 \cdot nH_2O$ , выделяется в виде аморфного осадка при взаимодействии раствора нитрата тория с гипофосфатом натрия.

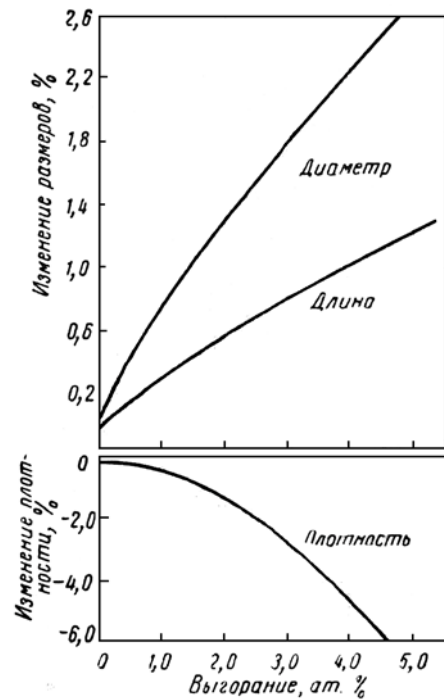
Торий, как и некоторые другие редкоземельные элементы, выделяют из галогенидов или оксида методом металлотермии (кальцийтермии):



В связи с предполагаемым использованием тория в качестве топлива атомных энергетических реакторов, изучалось последствия воздействия тонизирующей радиации на металлический торий. В реакторном топливе фактически процесс деления всегда происходит в сплаве тория с ураном, если даже исходный материал представлял собой чистый торий. Для ускорения процесса создания радиационных повреждений за счёт осколков деления реакторные эксперименты обычно проводятся на сплавах тория с ураном, содержащих до 5%  $^{235}U$ . Такое количество урана либо входит в твёрдый раствор, либо столь мелко диспергировано в матрице тория, что с трудом поддаётся обнаружению с помощью микроскопа.

Металлический торий обладает кубической гранецентрированной решёткой и поэтому в нём не могут возникать столь же анизотропные изменения размеров, как в орторомбическом  $\alpha$ -уране. Изменения, возникающие в тории под действием нейтронов, относительно невелики и

сводятся главным образом к увеличению объёма за счёт накопления продуктов деления. Облучение сплавов тория с ураном в течение трёх лет реакторным излучением при  $100^{\circ}$  привело



к изменению размеров и плотности образцов (Рис. 8). Все изменения незначительны и не зависят от исходной концентрации урана, способа изготовления и предшествующей обработки. По сравнению с ураном чистый торий и уран-ториевые сплавы с большим содержанием тория обладают исключительно высокой стабильностью. Так, для образцов, облучённых до высоких степеней выгорания урана, изменения плотности невелики и примерно в 4-5 раз меньше изменений плотности урана или богатых ураном сплавов. Увеличение твёрдости тория также незначительно и при выгорании 2-4% составляет 15-25 единиц по Роквеллу. Прочность при тория при растяжении несколько увеличивается. Уменьшение теплопроводности при облучении не превосходит 5-8%.

**Рис. 8.** Изменение размеров и плотности пластин из тория и уран-ториевого сплава в результате воздействия реакторного излучения.

Профессор  
И.Н.Бекман

## ТОРИЙ

Курс лекций

### Лекция 2. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТОРИЯ

#### 1. ТОРИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ

Компактный свежеприготовленный торий - металл серебристо-белого цвета, однако при выдерживании на воздухе становится темно-серым. Отношение тория к воздуху определяется степенью его измельчения, а также содержанием в нем оксида. Наиболее чистые образцы содержат несколько десятых процента оксида тория, который может быть в металле как таковой или в виде низшего оксида. Образцы с малым содержанием оксида быстро тускнеют, становятся серыми и в конце концов, чёрными, в то время как образцы с высоким содержанием оксида (1,5-2%), устойчивы на воздухе и сохраняют свой серебристый блеск месяцами. Порошок тория пирофорен на воздухе, поэтому его хранят под слоем керосина. Устойчив по отношению к воде до 100°C.

Металлический торий существует в двух аллотропных модификациях; фазовый переход наблюдается при температуре 1345°, примесь углерода приводит к увеличению температуры фазового перехода. Охлаждение от температуры фазового перехода до очень низких температур (0,1К) приводит к гранецентрированной кубической структуре металла.

Кристаллическая структура диморфна. Низкотемпературная модификация A1-типа (кубическая гранецентрированная кристаллическая решётка, пространственная группа  $Fm-3m$ ,  $a=5,084$  А,  $b=5,084$  А,  $c=5,084$  А,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ). Теоретическая плотность тория 11,72 г/см<sup>3</sup> при параметре решётки 0,5086 нм.

Экспериментальные значения плотности зависят от предыстории образца металла. При комнатной температуре и нормальном давлении торий имеет гранецентрированную кубическую решётку. Эта решётка остаётся стабильной при температурах от 18К до 1350°. Выше 1360° существует структура A2-типа (кубическая объёмно-центрированная модификация,  $a=4,11$ А), аналогичная структуре вольфрама.

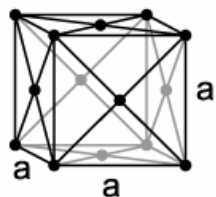


Рис. 1. Кубическая гранецентрированная решётка металлического тория.

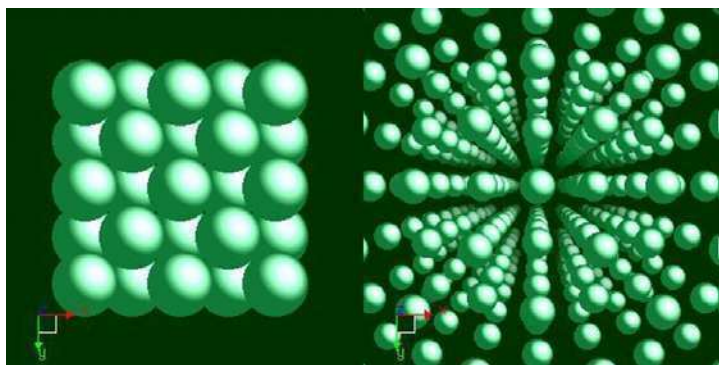


Рис. 2. Кристалл тория.

Металлический торий проявляет диамагнитные свойства. Он становится сверхпроводящим при температуре ниже 1,4К. Торий является слабоспаренным сверхпроводником I рода, критическое магнитное поле которого обнаруживает параболическую зависимость от температуры.

Металлический торий по таким свойствам, как электронная удельная теплоёмкость, магнитная восприимчивость, зависимость сопротивления от давления и др. похож на переходные металлы, и в то же время по своей сверхпроводимости и гальваномагнитным свойствам – на свинец, олово, алюминий (металлы с мало перерывающимися электронными энергетическими зонами и малой плотностью состояний).

Для жидкого состояния и интервала температур 2020-2500К давление пара описывается уравнением ( $p$  в атмосферах,  $T$  – в кельвинах):

$$\lg p = -29770/T - 6,024/$$



**Рис. 3.** Металлический торий.

Торий обладает очень высокой температурой плавления. Он – пластичный металл и легко деформируется на холоду, поэтому металлический торий довольно легко подвергается механической обработке. Содержание оксида оказывает влияние на плотность металла, причём для разных образцов значение плотности колеблется от 11,4 до 11,7. По сравнению с металлами, используемых в качестве конструкционных материалов, торий имеет небольшую твёрдость (ниже твёрдости стали) и довольно высокую реакционную способность. Твёрдость металлического тория также меняется в зависимости от содержания оксида: наиболее чистые образцы мягче, они схожи с мягкой жёлтой латунью, образцы с большим содержанием оксида более тверды и приближаются по твёрдости к никелю. По своим механическим свойствам торий напоминает мягкую сталь. Торий поддается выдавливанию, прокатке, ковке и штамповке. Металлический торий даже при значительном содержании кислорода сохраняет пластичность, поскольку  $\text{ThO}_2$  присутствует как самостоятельная фаза на границах зёрен. При обработке тория используют обычные приёмы с применением мер предосторожности от окисления кислородом воздуха (металлические оболочки, специальные смазки или защитная атмосфера, например, инертных газов). Механические свойства тория сильно зависят от степени чистоты металла и, следовательно, от метода его получения. Так, спечённые и отожжённые заготовки тория, полученного кальциевотермическим восстановлением  $\text{ThO}_2$ , имеют предел прочности 21,7 кГ/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение 20%, твёрдость *HB* 70 кГ/мм<sup>2</sup>; эти величины для деформированных и отожженных заготовок из электролитического порошка тория равны 16,6 кГ/мм<sup>2</sup>, 35%, *HB* 53 кГ/мм<sup>2</sup>, а для иодидного тория 14,9 кГ/мм<sup>2</sup>, 44%, *HB* 45 кГ/мм<sup>2</sup>. Модуль упругости тория равен 7000 кГ/мм<sup>2</sup>.

На воздухе при комнатной температуре торий окисляется незначительно, но в кипящей дистиллированной воде он покрывается плёнкой  $\text{ThO}_2$  и дальнейшая коррозия превращается; при нагревании тория с парами воды при 200-600° образуются  $\text{ThO}_2$  и водород. Металл не растворяется с достаточной скоростью в обычных (за исключением соляной) кислотах. В царской водке и концентрированной соляной кислоте растворяется, концентрированной  $\text{HNO}_3$  пассивирует торий, но при добавлении иона фтора растворяет его. Разбавленные  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также концентрированные  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  медленно разрушают металл. Торий можно плавить в тиглях из  $\text{BeO}$  или  $\text{ThO}_2$ , однако материал тигля разрушается.



**Рис. 4.** Чистый торий – блестящий серебристый метал. При выдержке в течение нескольких месяцев на воздухе темнеет. Фото ториевой фольги (0,5 мм толщиной), запаянной в ампулу в атмосфере аргона.

Торий образует соли со многими кислородсодержащими кислотами; большая часть этих солей растворима в воде. Компактный металл медленно взаимодействует с разбавленной азотной и серной и концентрированной фосфорной кислотами.

Атомные диаметры лишь немногих элементов, например,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sn}$ , отличаются от атомного диаметра тория менее чем на 14-15%, поэтому только эти металлы способны образовывать с торием обширные твёрдые растворы замещения. С другой стороны, большой атомный диаметр тория благоприятствует образованию твёрдых растворов внедрения, например, с  $\text{C}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{N}$ . Торий легко образует сплавы с  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Al}$ . Торий образует простые эвтектические системы с хромом и ураном. Металлический торий смешивается с церием как в жидком, так и твёрдом состояниях.

Торий, имея высокую температуру плавления (1650-1800°) и большой атомный вес, представляет значительный интерес с точки зрения использования его в качестве одного из компонентов жаропрочных сплавов. Он легко образует сплавы с алюминием, железом, медью, кобальтом, никелем, золотом, серебром, бором, платиной, молибденом, вольфрамом, танталом, цинком, висмутом, свинцом, ртутью, натрием, бериллием, кремнием, селеном. Со ртутью торий не образует амальгамы, так как растворимость его в ртути очень мала, лишь 0,0154%.

Торий легко образует сплавы. Для него характерно образование интерметаллических соединений со многими более благородными металлами; наиболее многочисленными являются соединения тория с такими переходными металлами, как  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ . Известны бинарные сплавы с  $\text{Al}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Zr}$ ,

в также тройные сплавы Th-Al-U, Th-Be-Si, Th-Be-Si, Th-Be-U, Th-Bi-Pb, Th-Mg-Zr, Th-U-C, Th-Zr-U. Торий образует следующие интерметаллические соединения: с натрием -  $\text{Na}_4\text{Th}$ ; медью -  $\text{Cu}_4\text{Th}$ ,  $\text{Th}_2\text{Cu}$  и  $\text{ThCu}_2$ ; ртутью –  $\text{ThHg}_{1,33-3,0}$ ; бериллием –  $\text{ThBe}_{13}$ ; цинком -  $\text{Th}_2\text{Zn}$ ; алюминием -  $\text{ThAl}_3$ ,  $\text{ThAl}_4$  и  $\text{ThAl}_7$ ; марганцем -  $\text{ThMn}_2$ ,  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ ,  $\text{ThMn}_{12}$ ; железом -  $\text{Th}_7\text{Fe}_3$ ,  $\text{ThFe}_3$ ,  $\text{ThFe}_5$ ; никелем -  $\text{Th}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Th}_2\text{Ni}_5$  и  $\text{ThNi}_9$ . Кроме того, железо, кобальт и никель дают одинаковые соединения состава  $\text{Th}_7\text{M}_3$ ,  $\text{ThM}$ ,  $\text{ThM}_{2,3}$ ,  $\text{ThM}_5$  и  $\text{ThM}_2$ . Простую эвтектику торий образует с хромом и ураном, с церием он образует растворы, как в жидком, так и твёрдом состоянии. Торий лишь слегка растворим в ртути, но образует с ней по меньшей мере одно интерметаллическое соединение.

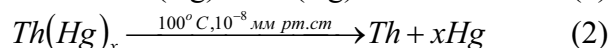
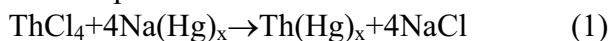


**Рис. 5.** Торий, окисленный с поверхности.

Большинство сплавов тория легко корродирует в воде и на воздухе, причём они более реакционны, чем чистые компоненты. Это ограничивает область использования сплавов с высоким содержанием тория, за исключением применяемых в ядерных реакторах; с другой стороны, небольшие присадки тория существенно улучшают свойства ряда сплавов.

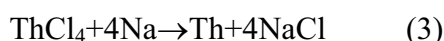
В лабораторных условиях для получения металлического тория используют следующие методики:

1) Восстановление  $\text{ThCl}_4$  амальгамой натрия



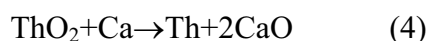
Безводный  $\text{ThCl}_4$  и 4М амальгаму натрия, приготовленную электролизом раствора  $\text{NaOH}$  на ртутном катоде, тщательно перемешивают в отсутствие воздуха в нагреваемой до  $180-300^\circ\text{C}$  мешалке, снабжённой пластинками для измельчения вещества. В течение 30 мин интенсивного перемешивания при температуре  $239^\circ\text{C}$  95% тория восстанавливается и переходит в амальгаму. Смесь  $\text{NaCl}$  и полужидкой амальгамы промывают 1-3М раствором  $\text{HCl}$ . Потери тория при этом незначительны. Промытую амальгаму фильтруют через стеклянный фильтр, а на фильтре остаётся амальгама тория в виде пластичной, похожей на металл массы. Её отжимают на лабораторном прессе, после чего остаётся таблетка амальгамы, содержащая 15%Th. Полученную таким способом таблетку амальгамы прокаливают в тигле из высококачественной стали при  $1000-1100^\circ\text{C}$  в вакууме ( $10^{-6}$  мм рт.ст.). При этом удаляется ртуть и первоначальный объём таблетки уменьшается на 40%. Плотность полученного компактного куска металлического тория составляет 80-90% теоретической; его реакционная способность подобна наблюдаемой для тория, приготовленного другими методами. Содержание ртути снижают до 5-50 частей на миллион спеканием в вакууме. Спечённые таблетки можно обработать холодным прессованием или плавкой в электродуговой печи.

2) Восстановление  $\text{ThCl}_4$  натрием.



Реакцию между 500 г возогнанным  $\text{ThCl}_4$  и перегнанным в вакууме натрием (25%) избыток проводят при  $500^\circ$  в цилиндрическом железном сосуде, герметизированном с помощью сварки. На дно сосуда кладут слой натрия, затем слой смеси  $\text{ThCl}_4 + \text{Na}$  и снова слой натрия. По окончании реакции охлаждённый сосуд открывают и обрабатывают реакционную смесь сначала спиртом, чтобы удалить избыток натрия, а после прекращения выделения газа – водой, причём раствор всё время должен иметь щелочную реакцию. Присутствующий в смеси  $\text{Th}(\text{OH})_4$  вымывают с помощью 2н  $\text{HNO}_3$ . Металлический остаток, который состоит из серых листочков и маленьких корольков, промывают водой, спиртом и эфиром и высушивают в вакууме при  $300^\circ\text{C}$ .

3) Восстановление  $\text{ThO}_2$  кальцием.



Этот метод основан на том, что очень чистый  $\text{ThO}_2$  восстанавливают перегнанным кальцием в присутствии водоотнимающего средства (предварительно прокаленного при  $450^\circ\text{C}$   $\text{CaCl}_2$ ). Хлорид кальция при температуре реакции плавится, поэтому процесс протекает в жидкой фазе. Образующийся тяжёлый металлический торий оседает на дно сосуда и находится там под защитным слоем расплава. Для работы используют стальной реактор с завинчивающейся крышкой. Шихту, состоящую из 4 ч (по массе)  $\text{ThO}_2$ , 4 ч.  $\text{CaCl}_2$  и 3 ч. Измельчённого кальция, тщательно перемешивают в закрытой колбе и быстро переносят в реактор, который тотчас же закрывают. Затем сосуд нагревают до  $950^\circ$  в течение 1 ч. После охлаждения его открывают и продукт реакции, измельчённый до размера горошины, постепенно вносят в воду (2 л для навески 40 г.  $\text{ThO}_2$ ) при сильном перемешивании, чтобы не происходило местного перегрева. Когда весь избыточный кальций прореагирует с водой, дают раствору отстояться, декантируют его и промывают остаток четыре раза водой. Остаётся тёмный осадок, к которому добавляют 200 мл воды, а затем при сильном

перемешивании 25 мл конц.  $\text{HNO}_3$ . Через 10 мин разбавляют раствор в 10 раз, дают осадку осесть и повторяют обработку кислотой 1-2 раза. Тщательно отмытый водой порошок тория отделяют с отсасыванием на фильтре, обрабатывают спиртом и эфиром и сушат в вакууме при  $300^\circ\text{C}$ .

**Осторожно!** Обезгаженный при  $400^\circ$  в высоком вакууме порошок тория чрезвычайно пирофорен. Он тотчас загорается при контакте с воздухом. При реакции с водородом металл раскаляется до красна.

4) Восстановление  $\text{ThF}_4$  кальцием в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ . Вначале получают сплав Th с Zn, содержащий ~6% Zn, который имеет относительно низкую температуру плавления и образуется в виде компактного королька. Путем отгонки цинка можно выделить торий в виде губчатой массы и превратить в компактный металл электродуговой плавкой.

5) Электролиз расплава, т.е. электролиз хлорида или фторида тория в расплаве хлоридов натрия или калия. Подвергают электролизу расплав эвтектической смеси  $\text{ThCl}_4$  с  $\text{NaCl}$  в графитовом тигле с угольным стержнем в качестве катода. При электролизе  $\text{KThF}_5$  электролизёром служит цилиндрический графитовый тигель (анод) и полоска молибденовой жести (катада).

6) Термическая диссоциация тетраиодида тория. Очень чистый торий можно получить термической диссоциацией на раскалённой проволоке согласно реакции  $\text{ThI}_4 \rightarrow \text{Th} + 2\text{I}_2$ . Так как в качестве материала для проволоки используют вольфрам, то сначала получают прутки тория, внутри которых находится проволока из вольфрама. Разложение иодида проводят на этих прутках, вследствие чего загрязнение вольфрамом оказывается незначительным.

Из компактного металла приготавливают реакционноспособный порошок тория, превратив его в гидрид. Кусок тория нагревают в атмосфере водорода до  $650^\circ$ , причем образуется гидрид  $\text{ThH}_2$ . Затем устанавливают температуру  $<320^\circ$ , при которой  $\text{ThH}_2$  гидрируется до  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ . Последний измельчают в реакционной трубке в атмосфере водорода. Порошок нагревают при обычном давлении и температуре  $<500^\circ$ , а затем в вакууме при  $700^\circ$ . Гидрид превращается в мелкодисперсный, очень пирофорный порошок металлического тория.

## 2. СОЕДИНЕНИЯ ТОРИЯ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Табл. 1. Характеристика соединений тория

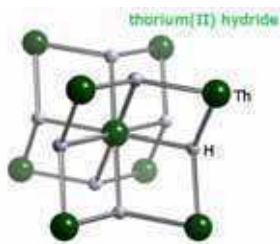
Соединение	Цвет	Сингония	Параметры решетки			
			a, нм	b, нм	c, нм	угол, град
$\text{ThO}_2$	Бесцв.	Кубич.	0,5597	—	—	—
$\text{ThN}$	Желтый	То же	0,520	—	—	—
		Гексагон.	0,3875	—	—	—
$\text{ThC}$	То же	Кубич.	0,5303	—	—	—
$\alpha\text{-ThC}_2$	Черный	Моноклиная	0,6691	0,4223	0,6744	103,2
$\beta\text{-ThC}_2$	То же	Тетрагон.	0,4235	—	0,5408	—
$\gamma\text{-ThC}_2$	—»—	Кубич.	0,5808	—	—	—
$\text{ThF}_4$	Бесцв.	Моноклиная	1,300	1,0993	0,858	126,4
$\text{ThCl}_4$	То же	Тетрагон.	0,8473	—	0,7468	—
$\text{ThBr}_4$	—»—	То же	0,8945	—	0,7930	—
$\text{ThI}_4$	Лимонно-желтый	Моноклиная	1,3216	0,8068	0,7766	98,68
$\text{ThB}_4$	—	Тетрагон.	0,7257	—	0,4091	—
$\text{ThB}_6$	—	Кубич.	0,41123	—	—	—
$\text{ThSi}_2$	—	Гексагон.	0,4136	—	0,4126	—
$\text{ThS}_2$	Пурпурный	Орторомбич.	0,428	0,727	0,862	—
$\text{ThSe}_2$	—	То же	0,442	0,761	0,907	—
$\text{ThP}$	Черно-голубой	Кубич.	0,583	—	—	—
$\text{Th}_3\text{P}_4$	Темно-серый	То же	0,865	—	—	—

### 2.1 Гидриды тория $\text{ThH}_2$ , $\text{Th}_4\text{H}_{15}$

Металлический торий энергично взаимодействует с водородом.

При нагревании тория в атмосфере водорода до  $400\text{...}600^\circ$  образуется его гидрид  $\text{ThH}_2$ . Если, не меняя условий, начать снижать температуру, то при  $250\text{...}320^\circ$  происходит дальнейшее насыщение тория водородом и образуется гидрид состава  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ . В системе Th-H известны две фазы:  $\text{ThH}_2$  и  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ . При взаимодействии тория с водородом сначала образуется  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ . Чтобы получить чистый гидрид  $\text{ThH}_2$  нагревают продукт реакции в вакууме при определённой температуре до тех пор, пока не выделится нужное количество водорода, определяемое волюмометрически. Гидриды тория – чёрные, чрезвычайно пирофорные порошки.  $\text{ThH}_2$  имеет широкую область гомогенности  $\text{Th}_{1,78}\text{-Th}_{2,11}$ : кристаллическая структура тетрагональная ( $a=5,735\text{Å}$ ,  $c=4,971\text{Å}$ ), с элементарной ячейкой, содержащей два атома металла.  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  – имеет уникальную кубическую структуру ( $a=9,11\text{Å}$ ),  $d=8,25$ , не связанную с кубической структурой металла. Это –

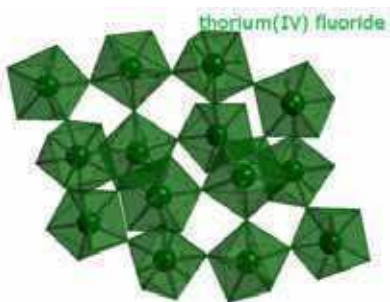
первый гидрид, у которого была обнаружена сверхпроводимость. У этого гидрида наблюдается металлическая проводимость при комнатной температуре.



**Рис. 6.** Кристаллическая структура ThH<sub>2</sub>

Гидрид тория легко взаимодействует с кислородом, образуя ThO<sub>2</sub>. В интервале температур 250-350° гидрид спокойно взаимодействует с галогенами, например, с хлором и бромом, с водородными соединениями галогенов, серы, фосфора или азота. CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> не вступают в реакцию с гидридом тория.

Иногда гидриды тория применяют для получения высокочистого тория. Гидрид тория служит исходным материалом для синтеза ряда других соединений. Гидриды тория реагируют с хлористым и бромистым водородом, сероводородом и т.д., образуя хлориды. Бромиды. Сульфиды и т.п.



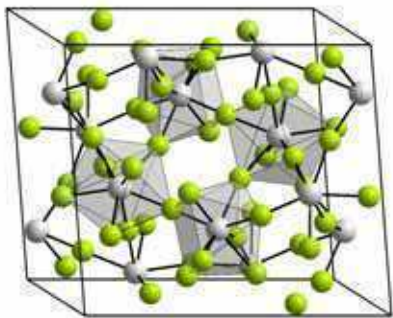
**Рис. 7.** Структура фторида тория ThF<sub>4</sub>

## 2.2 Фторид тория (IV) ThF<sub>4</sub>.

Галогениды – хлор, бром и иод – при 450° энергично взаимодействуют с торием. Фтор интенсивно действует на торий даже при комнатной температуре.

Плавиновая кислота не действует на торий благодаря образованию защитной плёнки нерастворимого в воде фторида тория.

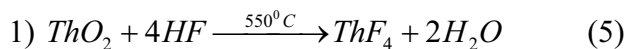
ThF<sub>4</sub> - белый порошок или однопреломляющие переливающиеся кристаллы,  $T_{пл}=1050^{\circ}$ ;  $T_{кип}=1700^{\circ}$ ,  $d=6,32$ . Кристаллическая структура моноклинная, где восемь атомов фтора вокруг каждого атома тория образуют искажённую антипризму. Соединение изоструктурно ZrF<sub>4</sub> ( $a=13,13\text{Å}$ ,  $b=11$ ,  $c=8,62\text{Å}$ ,  $\beta=126^{\circ}$ ). Теплота образования  $\Delta^{\circ}_{278}=-482,4$  ккал/моль. Фторид мало растворим в воде. ThF<sub>4</sub> образует двойные соли при соотношениях ThF<sub>4</sub>:MeF=1:6, 1:1, 1:1, 2:1, 4:1, 5:1.



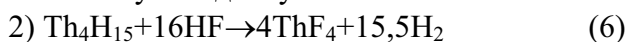
**Рис. 8.** Структура фторида тория

Фторид тория можно получать при взаимодействии элементов, действием фтора или фторводорода на другие галогениды или гидриды тория, действием фтора на карбид тория, путём разложения в вакууме (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>ThF<sub>6</sub> или действием фторводорода на диоксид, гидроксид, оксид-карбонат или оксалат тория.

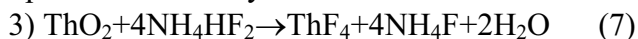
Есть несколько способов лабораторного синтеза ThF<sub>4</sub>:



Приготовленный по данному методу ThF<sub>4</sub> не содержит окислителей и поэтому особенно пригоден для получения металла. Решающим фактором является использование достаточно реакционноспособного ThO<sub>2</sub>. Наилучший результат получают, если исходным веществом является ThO<sub>2</sub>, приготовленный прокаливанием оксалата тория при 650°С. При проведении опыта в граммовых количествах используют трубку из меди и платиновую лодочку.



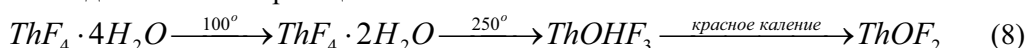
25 г тория переводят в гидрид, который затем нагревают до 350° в потоке HF в течение 2 ч. Метод особенно пригоден для получения небольших количеств очень чистого ThF<sub>4</sub>.



10 г ThO<sub>2</sub> измельчают в ступке и тщательно смешивают в никелевом тигле с NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, взятым со 100% избытком. При этом смесь заметно нагревается. Тигель закрывают крышкой и нагревают до 500°С в течение 2 ч.

Кристаллогидрат ThF<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O выделяется в осадок при добавлении плавиновой кислоты к водным растворам солей тория. При его высушивании в вакууме образуется ThF<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, при нагревании последнего в токе водорода при 100° - ThF<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Его дегидратация при 250° сопровождается гидролизом с образованием ThOHF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, а при 600-700° образуется ThOF<sub>2</sub>.

Последовательность реакций:





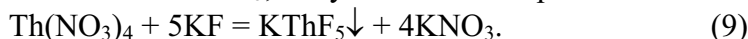
Безводная не гидролизованная соль может быть получена при нагревании кристаллогидратов в атмосфере фтористого водорода или же действием фтора или HF диоксид, гидроксид, карбид или гидрид тория. Фторид тория полностью гидролизуется паром.

Тетрафторид тория малорастворим в воде ( $PP=5 \cdot 10^{-26}$ ). Он медленно растворяется в серной кислоте при нагревании с выделением паров. Гидроксид переводит его в  $Th(OH)_4$ . Обладает тенденцией к комплексообразованию с фторидами наиболее активных металлов. Он легко реагирует с комплексообразователями тория, например, с оксалатами щелочных металлов и с фтор комплексообразователями, в частности, с борной кислотой. Для фторида тория характерно образование двойных солей при его отношении к фторидам щелочных металлов 1:6; 1:2; 1:1; 2:1; 4:1; 5:1. Примерами могут служить  $KNaThF_6$ ,  $K_3ThF_7$ ,  $KTh_3F_{13}$ ,  $Na_7Th_6F_{31}$ ,  $CsThF_5$  ( $T_{пл}=839^\circ$ ),  $Cs_2ThF_6$  ( $T_{пл}=869^\circ$ ),  $Cs_3ThF_7$  ( $T_{пл}=980^\circ$ ),  $CsTh_6F_{25}$ ,  $Tl_3ThF_7$ ,  $Tl_2ThF_7$ ,  $Tl_7Th_6F_{31}$ ,  $TlThF_5$ ,  $TlTh_3F_{13}$ ,  $TlTh_6F_{25}$ ,  $Rb_3ThF_7$ ,  $Rb_2ThF_6$ ,  $RbThF_5$ ,  $Rb_7Th_6F_{31}$ ,  $RbTh_3F_{13}$ ,  $RbTh_6F_{25}$ ,  $(NH_4)_4ThF_8$ ,  $(NH_4)_3ThF_7$ .

**Табл. 2.** Гидриды, бориды, карбиды и силициды тория

Соединение	Симметрия решетки	Структурный тип	a	b	c	$\beta$	Примечание
$ThH_{2-x}$	ГЦК	$CaF_2$	5,489				
$ThH_{2-x}$	Тетрагон.	$ZrH_2$	5,735		4,971		
$Th_4H_{15}$	ОЦК	$I\bar{4}3d$	9,11				
$Th_4D_{15}$	ОЦК	$I\bar{4}3d$	9,11				
$ThB_4$	Тетрагон.	$UB_4$	7,257		4,091	*	Богатый торием
$ThB_6$	Кубич.	$CaB_6$	4,1123				
$ThB_{12}$	ГЦК	$ZrB_{12}$	7,611				
$ThC_{0.62}$	ГЦК	$NaCl$	5,303				
$ThC$	ГЦК	$NaCl$	5,346				
$Th_2C_3$	ОЦК	$Pu_2C_3$	8,5527				
$ThC_2(\alpha)$	Моноклин.	$C2/c$	6,691	4,223	6,744	103,2	
$ThC_2(\beta)$	Тетрагон.	$I4/mmm$	4,235		5,408		При $1460^\circ C$
$ThC_2(\gamma)$	ГЦК	$\beta-UC_2(KCN)$	5,808				При $1500^\circ C$
$Th_3Si_2$	Тетрагон.	$U_3Si_2$	7,289		4,149		
$ThSi$	Ромбич.	$FeB$	7,88	4,148	5,896		
$Th_3Si_5$	Гексагон.	$P6/mmm$	3,90		4,20-4,23		$AlB_2$ , дефектная
$ThSi_2(\alpha)$	Гексагон.	$AlB_2$	4,136		4,126		При $> 1200^\circ C$
$ThSi_2(\beta)$	Тетрагон.	$AlB_2$	4,135		14,375		При $> 1300^\circ C$

Наиболее важное значение имеет  $KThF_5$ , получающийся по реакции:



Фторид тория образует двойные соли с фторидами щелочных металлов.

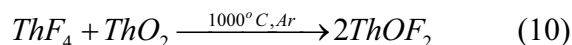
В состав соединений  $Na_3BeTh_{10}F_{45}$  входят как одно-, так и двухзарядные катионы. С катионом гидразиния (+1) выделены комплексы состава  $(N_2H_5)_3ThF_7$  и  $(N_2H_5)ThF_5$ . Получены также соединения сольватного типа  $ThF_4 \cdot N_2H_4$  и  $3ThF_4 \cdot 5N_2H_4$ . Соединения  $LiCl \cdot ThF_4$ ,  $CsCl \cdot 2ThF_4$  и  $BaCl_2 \cdot 2ThF_4$  плавятся конгруэнтно, тогда как соединение состава  $KCl \cdot 7ThF_4$  плавится инконгруэнтно.

Фторид тория используется для получения металлического тория металлотермическим способом, а  $KThF_5$  для получения металлического тория электролизом расплавленных солей.  $ThF_4$  применяется также для растворения тория в азотной кислоте: чистый торий в чистой  $HNO_3$  не растворяется, необходима добавка фторида.

### 2.3 Дифторид-оксид тория (IV) $ThOF_2$

$ThOF_2$  - белое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Кристаллическая структура ромбическая, псевдогексагональная ( $a=14,09A$ ,  $b=4,049A$ ).

Синтез ведут по реакции:



Тесную смесь  $ThF_4$  и  $ThO_2$  (1:1) нагревают в платиновой лодочке в струе аргона в течение 6 ч до  $1000^\circ$ .

### 2.4 Хлорид тория (IV) $ThCl_4$

$ThCl_4$  - белое кристаллическое вещество; сублимацией можно получить крупные игольчатые кристаллы. При быстрой сублимации образуются снежно белые кристаллические корки, которые при нагревании в кварцевой трубке пламенем паяльной горелки плавятся с образованием не смачивающей кварц жидкости.  $T_{пл}=770^\circ$ ,  $T_{кип}=921^\circ$ . Теплота сублимации 218 кДж/моль, теплота испарения 153 кДж/моль. Гидроскопично, легко растворяется в воде. Кристаллическая структура тетрагональная; соединение изоструктурно  $UCl_4$  ( $a=8,473A$ ,

$c=7,468\text{Å}$ ),  $d=4,60$ . Молекулы  $\text{ThCl}_4$  в кристалле представляют собой несколько искажённые тетраэдры с расстояниями  $d(\text{ThCl})$  равным  $0,246$  нм.

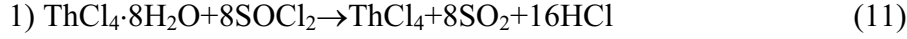


**Рис. 9.** Структура хлорида тория  $\text{ThCl}_4$

$\text{ThCl}_4$  можно приготовить путём взаимодействия гидрида тория с хлором или хлороводородом, металлического тория или карбида тория с хлором, металлического тория с хлороводородом. Перевести  $\text{ThO}_2$  в тетрахлорид можно также, используя хлор или монохлорид серы, тетрахлорид углерода, фосген, пентахлорид фосфора или углерод с хлором. Тетрахлорид тория можно также

получить при взаимодействии сульфида с хлором.

Хлориды тория получают в виде легко растворимых гидратов. Основные реакции получения  $\text{ThCl}_4$ :

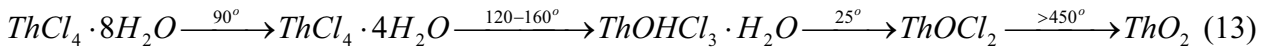


2) Хлорирование оксалата тория (IV) смесью  $\text{CO}_2$  и  $\text{CCl}_4$ .

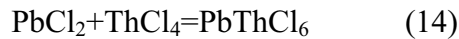


Если при получении тетрахлорида тория не соблюдать необходимых предосторожностей, чтобы исключить попадание влаги и кислорода, то будет образовываться  $\text{ThOCl}_2$  в виде примеси или даже в качестве единственного продукта реакции.

Безводный  $\text{ThCl}_4$  при отсутствии влаги получается действием  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  на металлический торий, или взаимодействием гидрата, карбида или сульфата тория с углеродом  $+\text{Cl}_2$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  и др. Хлорид тория хорошо растворим в воде, слабо в эфире, нерастворим в бензоле и хлороформе. Известны гидраты хлорида тория с 2, 4, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 молекулами воды. При кристаллизации из водных растворов выделяется октагидрат  $\text{ThCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , который при нагреве превращается по схеме:



С хлоридами щелочных металлов и аммония  $\text{ThCl}_4$  образует двойные соли  $\text{Me}_2\text{ThCl}_6$  и, кроме того, известны: для  $\text{Li}$  и  $\text{NH}_4$  –  $\text{MeThCl}_5$ , для  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$  –  $\text{Me}_4\text{ThCl}_8$ . Двойные соли также образуются с  $\text{PtCl}_4$ . В газовой фазе возможна реакция



При взаимодействии с бензальдегидом, сопровождающимся отщеплением хлороводорода, образуется  $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Th}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})\text{Cl}_2$  и  $\text{Th}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3)\text{Cl}_3$ . Совсем другого типа продукты взаимодействия с фосфатами при высокой температуре, например, нерастворимый твёрдый  $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{ThO}_2$ .

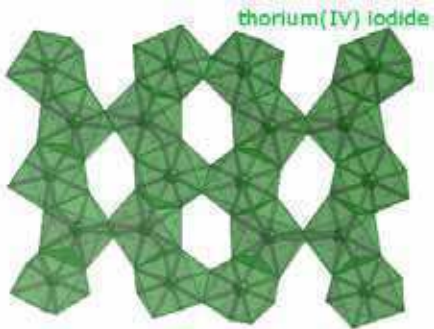
Кроме четырехвалентного хлорида известны  $\text{ThCl}_3$  и  $\text{ThCl}_2$ .

$\text{ThCl}_4$  – применяют в технологии тория.

## 2.5 Йодид тория (IV) $\text{ThI}_4$

$\text{ThI}_4$  – лимонно- жёлтые кристаллы в форме пластинок.  $T_{\text{пл}}=556^\circ$ ,  $T_{\text{кип}}=837^\circ$ . Кристаллическая структура моноклинная ( $a=13,216\text{Å}$ ,  $b=8,068\text{Å}$ ,  $c=7,766$ ,  $\beta=98,68^\circ$ ). Хорошо растворяется в воде.

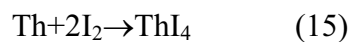
Тетраиодид  $\text{ThI}_4$  имеет  $T_{\text{пл}}=566^\circ$ ,  $T_{\text{кип}}=837^\circ$ , хорошо растворим в воде с образованием гидратов, при нагревании и действии света разлагается с выделением  $\text{I}_2$ . Йодид тория существует в виде безводной соли, так и кристаллогидратов, из которых определён только  $\text{ThI}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .



**Рис. 10.** Структура  $\text{ThI}_4$

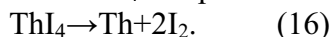
Тетраиодид тория можно получить действием йода на металлический торий или иодоводорода гидрид тория.

Основной способ получения:



Вместо тория в качестве исходного материала иногда используют карбид тория  $\text{ThC}$ .

Способность  $\text{ThI}_4$  к термической диссоциации



при температуре выше  $900^\circ$  используют для получения металлического тория высокой чистоты.

$\text{ThI}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – можно получить при обработке  $\text{Th}(\text{OH})_4$  спиртовым раствором йодистоводородной кислоты.  $\text{ThI}_4$  безводный образуется при взаимодействии паров йода со стружкой или порошком металлического тория, он чрезвычайно гигроскопичен.

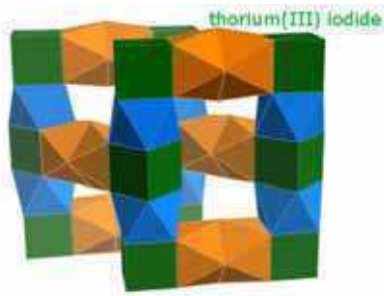
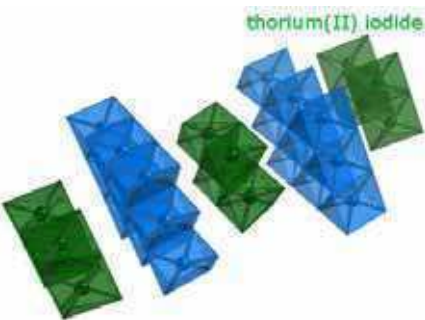
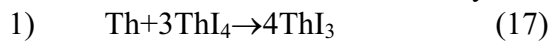


Рис. 11. Структура ThI<sub>3</sub>

### 2.6 Йодид тория (III) ThI<sub>3</sub>

ThI<sub>3</sub> - чёрная с фиолетовым оттенком, плохо закристаллизованная масса. Кристаллы под микроскопом показывают сильный дихроизм от оливкового до оливково-зелёного цвета и являются двулучепреломляющими. Выше 550° разлагается на ThI<sub>4</sub> и ThI<sub>2</sub>.

Получают по реакциям:



### 2.7 Йодид тория (II) ThI<sub>2</sub>

ThI<sub>2</sub> существует в двух модификациях, которые получаются в зависимости от условий эксперимента. Температура перехода α→β лежит в области 600-700°

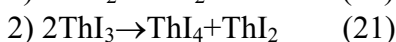
Рис. 12. Структура ThI<sub>2</sub>

Синтез осуществляется по реакции:



α-ThI<sub>2</sub>: чёрные, в основном плохо закристаллизованные агрегаты со слабым бронзовым отливом; мелкие частички почти прозрачны со слабым дихроизмом от коричневатой до пурпурной окраски. Кристаллическая структура гексагональная ( $a=8,00\text{Å}$ ,  $c=7,87\text{Å}$ ). β-ThI<sub>2</sub>: блестящее золотистое вещество; в хорошо закристаллизованном состоянии представляет собой блестящие неправильные шестигранные пластинки, относительно мягкие и оставляющие блестящие штрихи. Кристаллическая структура гексагональная ( $a=9,12\text{Å}$ ,  $c=3,74\text{Å}$ ).

Получают по реакциям:



Йодид тория (IV) можно отделить вакуумной возгонкой. В зависимости от температуры нагревания получается α- или β-ThI<sub>2</sub>.

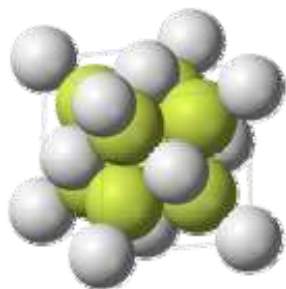


Рис. 13. Структура ThO<sub>2</sub>

### 2.8 Оксид тория (IV) ThO<sub>2</sub>

ThO<sub>2</sub> - белый, в зависимости от исходного материала и температуры получения плотный или рыхлый порошок: из нитрата тория получается лёгкий объёмистый порошок, из сульфата - более плотный продукт. Плотность 9,7 г/см<sup>3</sup>. Исключительно тугоплавкое вещество  $T_{\text{пл}}=3220^\circ$ ,  $T_{\text{кип}}=4400^\circ$ . Кристаллическая структура типа флюорита (кубическая сингония),  $a=5,5859\text{Å}$ ,  $d=9,7$ . Теплота образования  $\Delta H_{298}^\circ=-293,2$  ккал/моль.

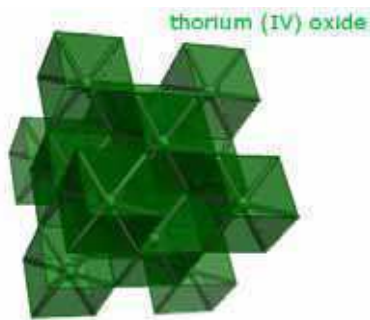


Рис. 14. Структура ThO<sub>2</sub> (флюорит)

Диоксид тория несколько гигроскопичен и при упаривании с азотной и соляными кислотами из неё получают гидратированные продукты.

ThO<sub>2</sub> при взаимодействии с BaO образует двойной оксид BaThO<sub>3</sub>, однако он не взаимодействует с SrO и BeO. Получены двойные оксиды кубической симметрии: K<sub>2</sub>ThO<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>ThO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>ThO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>ThO<sub>3</sub>, ThGeO<sub>4</sub>, ThTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Th<sub>3</sub>V<sub>4</sub>O<sub>16</sub>,

ThNb<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, Th<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, ThTa<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, Th<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, ThMo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Диоксид тория не поддаётся сплавлению с карбонатами щелочных металлов.

ThO<sub>2</sub> устойчив к действию кислот и восстановителей.

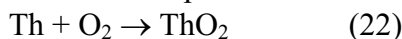
Прокалённая ThO<sub>2</sub> в кислотах и щелочах почти не растворяется. Разбавленные кислоты на оксид практически не действуют, но нагреванием с концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (или сплавлением с KHSO<sub>4</sub>) торий довольно легко переводится в раствор. Щёлочи не взаимодействуют с ThO<sub>2</sub> даже при сплавлении. Растворимость свежесаждённой Th(OH)<sub>4</sub> равна 5·10<sup>-7</sup> моль/л.

Табл. 3. Оксиды и халькогениды тория.

Соединение	Симметрия решетки	Структурный тип	Параметры решетки, Å или град.			
			a	b	c	β
ThO	ГЦК	NaCl	5,302			
ThO <sub>2</sub>	ГЦК	CaF <sub>2</sub>	5,597			
BaThO <sub>3</sub>	Кубич.	SrTiO <sub>3</sub>	4,497			
ThS	ГЦК	NaCl	5,68			
Th <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Ромбич.	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	10,99	10,85	3,96	
Th <sub>7</sub> S <sub>12</sub>	Гексагон.		11,06		3,99	
ThS <sub>2</sub>	Ромбич.	PbCl <sub>2</sub>	4,28	7,27	8,62	
Th <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Тетрагон.		5,43		10,15	
ThSe	ГЦК	NaCl	5,88			
Th <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Ромбич.	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	11,34	11,57	4,27	
Th <sub>7</sub> Se <sub>12</sub>	Гексагон.	Th <sub>7</sub> S <sub>12</sub>	11,57		4,23	
ThSe <sub>2</sub>	Ромбич.	PbCl <sub>2</sub>	4,42	7,61	9,07	
Th <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	Тетрагон.	Th <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	5,63		10,76	
ThTe	Кубич.	CsCl	3,83			
Th <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Гексагон.		12,49		4,35	
ThTe <sub>2</sub>	Гексагон.		8,49		9,01	
ThTe <sub>3</sub>	Моноклин.	ZrSe <sub>3</sub>	6,14	4,31	10,44	98,4

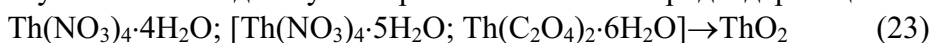
Процесс растворения в азотной кислоте резко ускоряется при добавлении незначительных количеств ионов фтора; растворим в бисульфатном расплаве или при упаривании с концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Диоксид тория не взаимодействует с карбонатами щелочных металлов при сплавлении. Горячая плавиковая кислота или газообразный фтористый водород при температуре 250-700° превращают диоксид тория во фторид. Реакционная способность ThO<sub>2</sub> колеблется в широких пределах в зависимости от температуры, при которой ThO<sub>2</sub> был приготовлен из гидроксида, оксалата, карбоната или нитрата Th(IV). При разложении оксалата получается наиболее активный оксид. Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> мало подходит как исходное вещество, т.к. он с большим трудом разлагается до конца. ThO<sub>2</sub>, помимо воды, адсорбирует большое количество газов и паров и служит катализатором для реакций, в которых участвуют эти вещества. Реагирует с оксидами металлов при 600–800°, образуя двойные оксиды (тораты), например, K<sub>2</sub>ThO<sub>3</sub>, BaThO<sub>3</sub>, ThTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Из всех тугоплавких оксидов ThO<sub>2</sub> наиболее устойчив по отношению к расплавам металлов.

При нагревании на воздухе стружка металлического тория сгорает с образованием ThO<sub>2</sub>. Однако для гарантии полного превращения металла в оксид его прокаливают в электрической печи при 1000°.

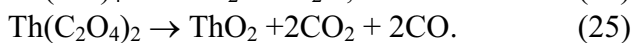
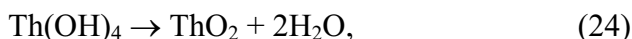


Реакция сопровождается большим выделением тепла (293 ккал/моль).

В лабораторных условиях оксид получают разложением кислородсодержащих соединений тория:



Например:



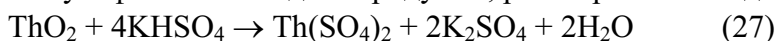
Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O медленно нагревают в платиновом тигле до 300°. При этом происходит выделение H<sub>2</sub>O, CO и CO<sub>2</sub>, сопровождающееся распылением вещества. Препарат нагревают до 450°, чтобы полностью превратить в оксид. ThO<sub>2</sub> со свойствами керамики можно получить по «золь-гель» методу, путём нагрева Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в струе водяного пар при 475°. Разложение нитрата или оксалата тория при 750° или же прокаливание гидроксида при 1050° даёт кристаллическую модификацию ThO<sub>2</sub>; обезвоживание гидроксида тория в вакууме при 340° – аморфную.

Взаимодействие оксида тория с растворяющими реагентами зависит от её предварительной термической обработки. Слабо прокалённый оксид, нагревавшийся не выше 550-600°, обычно легко растворяется в кислотах; оксид, нагретый до более высоких температур, становится трудно растворимым. Горячая азотная кислота с концентрацией фторида 0,03М растворяет любой оксид тория, однако образец, прокалённый при высокой температуре, требует более длительного растворения. Плавиковая кислота растворяет оксид.

Оксид тория можно перевести в раствор сплавлением с пероксидами активных металлов:



Сплавление оксида тория с бисульфатом калия даёт продукты, растворимые в воде или кислотах.



Двуоксид тория практически не взаимодействует с растворами едких щелочей и карбонатов щелочных металлов.

При действии горячего водного раствора плавиковой кислоты или газообразного фтороводорода при 250-700° диоксид тория превращается во фторид тория.

Диоксид тория поглощает помимо воды разные газы и пары и используется в качестве катализатора в реакциях, включающих некоторые из этих веществ. Каталитическое действие ThO<sub>2</sub> используется в процессах дегидрирования и дегидратации спиртов, гидратации и гидрирования алкенов. При повышенных температурах диоксид тория имеет голубоватое свечение; с добавкой церия (1%) свечение становится более интенсивным и приближается к белому свету. Именно это свойство ThO<sub>2</sub> легло в основу промышленного производства газонакалильных сеток для газовых ламп.

ThO<sub>2</sub> является высококачественным керамическим материалом для изготовления тиглей, не разрушаемых агрессивными расплавленными металлами (например, U, Pu). Тигли требуемой формы можно изготовить в лабораторных условиях. ThO<sub>2</sub> при нагревании испускает голубоватый свет; с примесью церия в количестве 1% он даёт свет более белого оттенка и значительно более яркий. Это свойство обусловило применение тория в производстве сеток для газонакалильных ламп. Диоксид тория используется для изготовления ТВЭЛов.

Помимо диоксида, торий образует низший окисел ThO.



Рис. 15. Структура ThS.

## 2.9 Сульфиды тория.

В системе Th-S существуют соединения ThS, Th<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Th<sub>7</sub>S<sub>12</sub>, ThS<sub>2</sub>. Кроме того, известны полисульфид Th<sub>3</sub>S<sub>7</sub> и сульфид-оксид ThOS. Область существования

Th<sub>7</sub>S<sub>12</sub>: ThS<sub>1,71</sub>- ThS<sub>1,76</sub>; остальные сульфиды не имеют широких областей гомогенности.

**ThS:** Чёрный, в компактной форме с серебристым блеском («ториевое серебро»). Кристаллическая структура типа NaCl ( $a=5,682\text{Å}$ ).  $T_{\text{пл}}=2200^\circ\text{C}$ ,  $d=9,56$ . Компактный ThS можно, как металл, пилить, сверлить, обрабатывать на токарном станке, шлифовать и т.д. При температуре 0.5К становится сверхпроводником. В холодной 1-3 М HCl медленно растворяется с выделением H<sub>2</sub>S.  $\Delta^\circ_{298}=502$  кДж/моль.

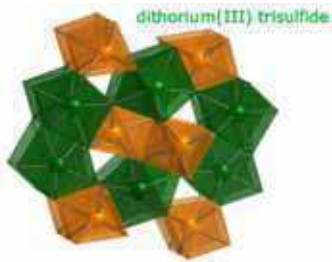


Рис. 16. Структура Th<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

**Th<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:** Коричневый с металлическим блеском. Кристаллическая структура ромбическая ( $a=10,85\text{Å}$ ,  $c=3,96\text{Å}$ ),  $d=7,87$ ,  $T_{\text{пл}}=1950^\circ$ . Компактный Th<sub>2</sub>S<sub>3</sub> можно механически обрабатывать. Хорошо проводит электрический ток (удельное сопротивление  $<10^{-2}$  Ом·см). На воздухе по отношению к H<sub>2</sub>O довольно устойчив.  $\Delta^\circ_{298}=1082$  кДж/моль.

**Th<sub>7</sub>S<sub>12</sub>:** Чёрный. Кристаллическая структура гексагональная. ( $a=11,063\text{Å}$ ,  $c=3,991$ ),  $d=7,88$ .  $T_{\text{пл}}=1770^\circ$ . Компактный Th<sub>7</sub>S<sub>12</sub> можно механически обрабатывать. Медленно растворяется в 1 н. минеральных кислотах, устойчив по отношению к воздуху и влаге.  $\Delta^\circ_{298}=2786$  кДж/моль.

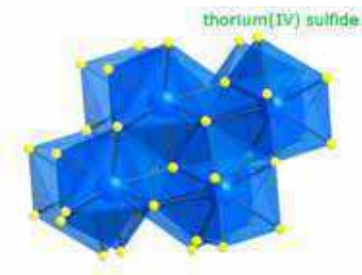


Рис. 17. Структура сульфида тория ThS<sub>2</sub>

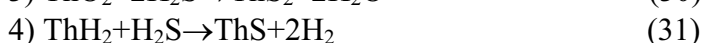
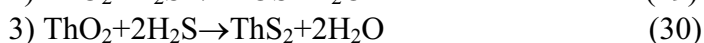
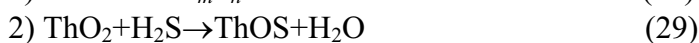
**ThS<sub>2</sub>:** Цвет от лилово-коричневого до пурпурного. Кристаллическая структура типа PbCl<sub>2</sub> ( $a=4,268\text{Å}$ ,  $b=7,264\text{Å}$ ),  $d=7,36$ .  $T_{\text{пл}}=1905^\circ$  (с выделением серы).  $\Delta^\circ_{298}=712$  кДж/моль.

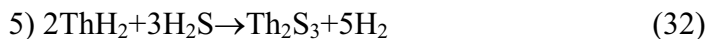
Получают взаимодействием элементов при 500°. По отношению к воде устойчив. При нагревании на воздухе легко переходит в оксид.

**Th<sub>3</sub>S<sub>7</sub>:** Тёмнокрасный.  $d=6,80$ . Слабо растворяется в концентрированной HCl, а в концентрированной HNO<sub>3</sub> – быстро. Не растворяется в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Бинарные соединения тория с серой можно приготовить действием сероводорода на металлический торий, галогениды тория, гидрид тория, или на смесь диоксида тория с углеродом. Свободная сера взаимодействует с металлическим торием или карбидом тория. При добавлении сероуглерода к диоксиду тория также образуется сульфид тория.

Синтез ведут по реакциям:





При нагревании дисульфида в вакууме происходят потери серы с образованием «ториевой черни»  $\text{Th}_7\text{S}_{12}$ .

Дисульфид тория рекомендован для внутренней облицовки тиглей, применяемых для плавки металлов при температуре ниже  $1500^\circ$ . Тигли из сульфидов тория очень хорошо подходят для плавления металлов групп актиноидов и лантаноидов.

## 2.10 Селениды тория

Селен образует ряд соединений с торием, которые являются гомологами сульфидов и обладают подобными структурами. В системе Th-Se существуют соединения:  $\text{ThSe}$  ( $\gamma$ -фаза),  $\text{Th}_2\text{Se}_3$  ( $\delta$ -фаза),  $\text{Th}_7\text{Se}_{12}$  ( $\epsilon$ -фаза),  $\text{ThSe}_2$  ( $\zeta$ -фаза) и  $\text{Th}_3\text{Se}_7$  ( $\eta$ -фаза). Кроме того, известен селенид-оксид.



$\text{ThSe}$  – вещество золотистого цвета, блестящее, кристаллическая структура типа  $\text{NdCl}$ . При температуре  $1,6\text{K}$   $\text{ThSe}$  становится сверхпроводником.

Рис. 18. Структура селенида тория  $\text{ThSe}_2$ .

## 2.11 Теллуриды тория

В системе Th-Te существуют соединения  $\text{ThTe}$ ,  $\text{Th}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{ThTe}_2$  и  $\text{ThTe}_3$ . Кроме того, известен теллурид-оксид.

**ThTe:** чёрный, кристаллическая структура типа  $\text{CsCl}$ . В вакууме при  $500^\circ$  разлагается.

## 2.12 Нитриды тория

В системе Th-N существуют соединения  $\text{ThN}$  и  $\text{Th}_3\text{N}_4$ . Фаза  $\text{Th}_2\text{N}_3$ , о которой сообщалось ранее, в действительности представляет собой  $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$

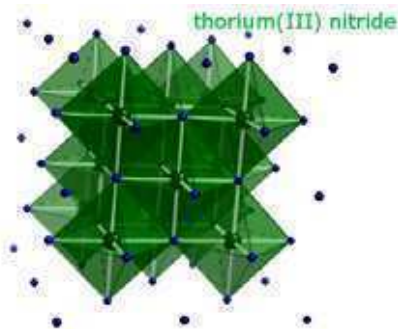
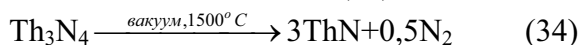
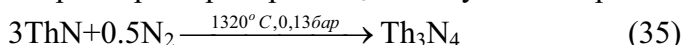


Рис. 19. Структура нитрида тория  $\text{ThN}$ .

Нитрид тория  $\text{ThN}$  получают следующими способами:



Тетранитрид тритория  $\text{Th}_3\text{N}_4$  получают по реакции:



Двойные нитриды тория можно синтезировать путём очень мягкой обработки гидроксида тория аммиаком или азотом.

Табл. 4. Нитриды и пниктиды тория

Соединение	Симметрия решетки	Структурный тип	Параметры решетки, Å или град			
			a	b	c	$\beta$
$\text{ThN}$	ГЦК	$\text{NaCl}$	5,16			
$\text{Th}_3\text{N}_4$ ( $\alpha$ )	Гексагон.		3,87		27,39	
$\text{Th}_3\text{N}_4$ ( $\beta$ )	Моноклин.		6,95	3,83	6,20	90,7
$\text{ThP}$	ГЦК	$\text{NaCl}$	5,83			
$\text{Th}_3\text{P}_4$	ОЦК		8,65			
$\text{ThAs}$	ГЦК	$\text{NaCl}$	5,97			
$\text{Th}_3\text{As}_4$	ОЦК	$\text{Th}_3\text{P}_4$	8,85			
$\text{ThAs}_2$ ( $\alpha$ )	Ромбич.	$\text{ZrAs}_2$	7,29	9,78	4,00	
$\text{ThAs}_2$ ( $\beta$ )	Тетрагон.	$\text{Fe}_2\text{As}$	4,09		8,57	
$\text{ThSb}$	ГЦК	$\text{NaCl}$	6,32			
$\text{Th}_3\text{Sb}_4$	ОЦК	$\text{Th}_3\text{P}_4$	9,37			
$\text{ThSb}_2$	Тетрагон.	$\text{Fe}_2\text{As}$	4,35		9,17	
$\text{Th}_3\text{Bi}_4$	ОЦК	$\text{Th}_3\text{P}_4$	9,56			
$\text{ThBi}_2$	Тетрагон.	$\text{Fe}_2\text{As}$	4,49		9,30	

**ThN:** Цвет от золотисто-жёлтого до медно-жёлтого. Под давлением  $0,02$  бар  $\text{N}_2$  плавится конгруэнтно при  $2790^\circ$ . Кристаллическая структура ГЦК кубическая, типа  $\text{NaCl}$  ( $a=5,159$ ),  $d=11,9$ . Имеет очень узкую область гомогенности. Является сверхпроводником с обратной зависимостью критической температуры от давления. С воздухом и влагой реагирует при комнатной температуре с образованием  $\text{ThO}_2$ .

**$\alpha$ -  $\text{Th}_3\text{N}_4$ :** Тёмно-коричневый порошок или чёрные кристаллы. Кристаллическая структура гексагональная ( $a=3,866\text{Å}$ ,  $c=27,368\text{Å}$ ),  $d=10,57$ .

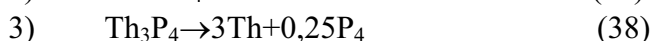
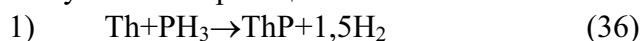
**$\beta$ -Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**: Коричневый порошок. Кристаллическая структура моноклинная ( $a=6,952\text{Å}$ ,  $b=3,839\text{Å}$ ,  $c=6,206$ ,  $\beta=90,7^\circ$ ). Превращается в Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при нагревании до 1020°.  $\beta$ -модификация образуется только при термическом разложении ThN(NH)<sub>0,5</sub>, который может быть получен путём синтеза под высоким давлением.

При взаимодействии Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с нитридом лития образуется двойной нитрид Li<sub>2</sub>ThN<sub>2</sub>; известен также BeThN<sub>2</sub>.

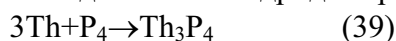
### 2.13 Фосфиды тория

**ThP** - тёмно-голубое или сероголубое кристаллическое вещество нестехиометрического состава, который колеблется от ThP<sub>0,3</sub> до ThP<sub>1,2</sub>. Однако при поддержании строго определённых условий можно получить продукты требуемого состава.  $T_{\text{пл}} > 2400^\circ$ . Кристаллическая структура типа NaCl. При 0,22К становится полупроводником.

Получается по реакции:



**Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>** - тетрафосфид тория - получают путём непосредственного взаимодействия элементов, нагреванием тетраоксида тория в парах фосфора и взаимодействием гидроксида тория с фосфином.



Цвет серо-стальной. Кристаллическая структура кубическая ( $a=8,6\text{Å}$ ). Не взаимодействует с водой и щелочами, но при обработке разбавленными кислотами выделяет фосфин и при прокаливании превращается в фосфат тория. Полупроводник n-типа с узкой шириной запрещённой зоны.

### 2.14 Арсениды тория Th-As, Th<sub>3</sub>As<sub>4</sub>, ThAs<sub>2</sub>

В системе Th-As существуют соединения ThAs, Th<sub>3</sub>As<sub>4</sub>,  $\alpha$ -ThAs<sub>2</sub> и  $\beta$ -ThAs<sub>2</sub>. Их получают прямым синтезом из элементов.

**ThAs**: чёрно-серый порошок. Кристаллическая структура типа NaCl ( $a=5,972\text{Å}$ )

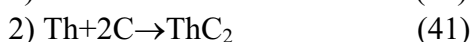
**Th<sub>3</sub>As<sub>4</sub>**: чёрно-серый порошок. Кристаллическая структура кубическая типа Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> ( $a=8,843\text{Å}$ ),  $d=9,56$ .

**$\alpha$ -Th<sub>3</sub>As<sub>4</sub>**: Кристаллическая структура ромбического типа PbCl<sub>2</sub> ( $a=7,287\text{Å}$ ,  $b=9,784$ ,  $c=4,002\text{Å}$ ).

**$\beta$ -Th<sub>3</sub>As<sub>4</sub>**: Кристаллическая структура тетрагональная ( $a=4,086\text{Å}$ ,  $c=8,575$ ).

### 2.15 Карбиды тория ThC, ThC<sub>2</sub>

В системе Th-C, существуют соединения ThC и ThC<sub>2</sub>. Обычно их получают из элементов



При синтезе используются следующие методики

1) Спекание таблеток при 2400°.

2) Плавка в электродуговой печи

3) Спекание шариков, приготовленных по «золь-гель» методу, в смеси с графитовой мукой при 2200° и 10<sup>-2</sup> мм рт.ст.

Монокарбид ThC получают взаимодействием металлического тория со стехиометрическим количеством углерода, его  $T_{\text{пл}}=2625^\circ$ . Дикарбид ThC<sub>2</sub> получают взаимодействием металлического тория с избытком углерода или восстановлением ThO<sub>2</sub> углеродом при 1500°C. Его  $T_{\text{пл}}=2655^\circ$ ,  $T_{\text{кип}}=5000^\circ$ .

Чёрно-серые с металлическим блеском, кристаллические вещества. На воздухе окисляется при 600–700° до ThO<sub>2</sub>. Реагируют с водой и разбавленными кислотами с образованием газообразных, твёрдых и жидких углеводородов.

**ThC**: Кристаллическая структура типа NaCl с областью гомогенности ( $a=5,29-5,36\text{Å}$ ),  $T_{\text{пл}}=2625^\circ$ .

**ThC<sub>2</sub>**: Кристаллическая структура моноклинная ( $a=8,287\text{Å}$ ,  $b=4,231\text{Å}$ ,  $c=10,575$ ,  $\beta=20^\circ 28'$ ),  $T_{\text{пл}}=2655^\circ$ . Жёлтый ThC<sub>2</sub> постепенно разлагается водой (ещё легче кислотами при обычных условиях).

Дикарбид тория возгорается на воздухе, образуя диоксид; он взаимодействует с парами серы и селена и с аммиаком. При взаимодействии карбида с галогенами образуются безводные галогениды тория. Карбид тория легко гидролизует под действием воды или влажного воздуха.

### 2.16 Силициды тория ThSi, Th<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, ThSi<sub>2</sub>

В системе Th-Si существуют следующие фазы: ThSi, Th<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>,  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub> и  $\beta$ -ThSi<sub>2</sub>.

**ThSi**: кристаллическая структура ромбическая, соединение изоструктурно FeB ( $a=5,89\text{Å}$ ,  $b=7,88$ ,  $c=4,15\text{Å}$ ).

**Th<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>**: кристаллическая структура тетрагональная, соединение изоструктурно U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> ( $a=7,835\text{Å}$ ,  $c=4,154\text{Å}$ ).

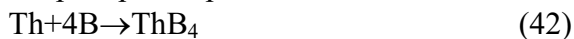
**$\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>**: кристаллическая структура гексагональная, соединение изоструктурно USi<sub>2</sub> ( $a=4,126\text{Å}$ ,  $c=14,346\text{Å}$ ),  $d=7,63$ .

**$\beta$ -ThSi<sub>2</sub>**: кристаллическая структура гексагональная, соединение изоструктурно  $\beta$ -USi<sub>2</sub> ( $a=3,986\text{Å}$ ,  $c=4,227\text{Å}$ ).

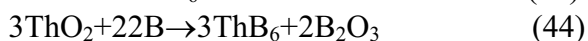
## 2.17 Бориды тория ThB<sub>4</sub>, ThB<sub>6</sub>

В системе ThB существуют соединения ThB<sub>4</sub>, ThB<sub>6</sub>

Тетраборид тория ThB<sub>4</sub>



Гексаборид тория ThB<sub>6</sub>

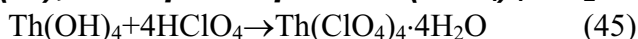


**ThB<sub>4</sub>**: Светло-жёлтое, похожее на металл вещество. Кристаллическая структура тетрагональная, соединение изоструктурно CeB<sub>4</sub> ( $a=7,256\text{Å}$ ,  $c=4,113\text{Å}$ ),  $d=8.45$ ,  $T_{\text{пл}} > 2500^\circ$ .

**ThB<sub>6</sub>**: Фиолетово-красные кристаллы, очень твёрдые, царапают стекло. Кристаллическая структура кубическая, соединение изоструктурно гексаборидам щелочноземельных металлов и лантанидов ( $a=4,01\text{Å}$ ),  $d=7.31$ ,  $T_{\text{пл}}=2195^\circ$ .

ThB<sub>6</sub>: используют в качестве катода в термоэмиссионных трубках.

## 2.18 Перхлорат тория (IV), тетрагидрат Th(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O

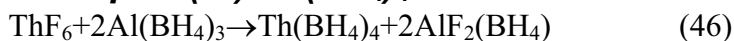


Бесцветные гигроскопические кристаллы, легко растворимые в воде. Кристаллическая структура ромбическая.

## 2.19 Йодат тория (IV)

Th(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> - белое, тяжёлое кристаллическое вещество, до 300° устойчиво, выше 300° разлагается с выделением I<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Имеет значение как малорастворимая форма при осаждении Th<sup>4+</sup> из кислых растворов.

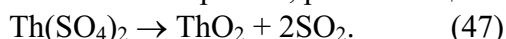
## 2.20 Тетраборогидрид тория (IV) Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>



Белое кристаллическое вещество,  $T_{\text{пл}}=203^\circ$  (разл.). Энергично реагирует с H<sub>2</sub>O и кислородом воздуха. Растворяется в эфире и тетрагидрофуране.

## 2.21 Сульфат тория (IV) и его гидраты Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O

Сульфат тория – белый кристаллический порошок, разлагающийся при температуре выше 400°:



Сульфат тория образуется в реакциях обмена с другими соединениями тория. При добавлении концентрированной серной кислоты к концентрированному раствору нитрата тория в осадок выпадают гидратированные кристаллы сульфаты. Однако для систем с сульфатом тория характерно, что равновесие в этом процессе достигается очень медленно даже при повышенной температуре. Так, низшие гидраты, выпадающие в осадок и существуя в этом состоянии в течение значительного времени, не являются устойчивой твёрдой фазой, т.к. часто из жидкой фазы выделяются метастабильные гидраты.

Из водного раствора сульфат тория кристаллизуется в виде гидратов с 2, 4, 6, 8, 9 молекулами воды, причем стабильными в определенных температурных пределах являются 9, 4 и 2-х водная соли. Обычно сульфат тория выделяется из водных растворов в форме октагидрата Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O. Он хорошо растворим в холодной воде, но с ростом температур растворимость понижается.

Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O кристаллизуется из раствора сульфата тория при температуре между 0 и 43° С, причем растворимость ее в воде увеличивается с повышением температуры, тогда как растворимость снижается с ростом температуры. Тетрагидрат сульфата тория получается при кристаллизации при температуре выше 48° С. На растворимость сульфатов тория влияет избыточное количество серной кислоты, особенно резко повышается растворимость в присутствии фосфорной кислоты, что объясняется образованием хорошо растворимых сульфофосфатов тория: Th<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·SO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O, Th(HPO<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O и др.

При нагревании до 300-400° все гидраты теряют кристаллизационную воду и переходят в безводное состояние Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. При дальнейшем повышении температуры сульфат разлагается с выделением SO<sub>2</sub>. Безводный Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. – бесцветные кристаллы, плотность 4,77; соль сильно гигроскопична, медленно



растворяется в ледяной воде (в 100 г воды растворяется 25 г соли) с образованием растворов, неустойчивых между 0° и 100°.

Известны также кислые сульфаты  $\text{ThH}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Th}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Сульфат тория образует с сульфатами щелочных металлов и аммония ряд двойных солей  $x\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , обладающих заметной растворимостью.

Различие в растворимости сульфатов тория и РЗЭ в воде, а также в растворе сульфата натрия используется для разделения этих элементов.

Сульфат тория способен образовывать комплексы типов:  $\text{M}_4[\text{Th}(\text{SO}_4)_4]$ ,  $\text{M}_8[\text{Th}(\text{SO}_4)_6]$ . Из растворов, содержащих сульфат  $\text{K}_4[\text{Th}(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Рис. 20), построенный из бесконечных цепей, в которых атомы тория связаны бидентантными мостиковыми сульфатными группами. Каждый атом тория (координационное число 9) координирован атомами кислорода шести сульфатных групп и двух молекул воды.

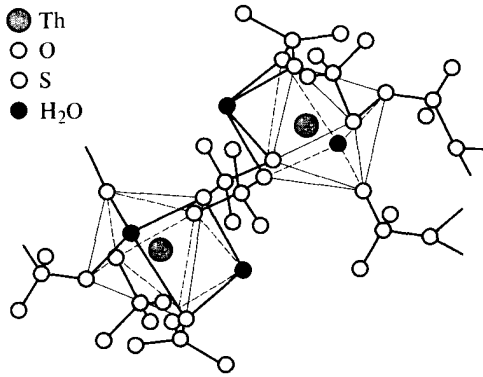


Рис. 20. Строение  $\text{K}_4[\text{Th}(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Сульфаты тория применяются в сернокислотном разложении ториевых минералов, для грубого разделения тория и редкоземельных элементов цериевой группы (исключая лантан), растворимость сульфатов которых больше, чем растворимость сульфатов тория; разделение тория и редкоземельных элементов иттриевой группы методом двойных сульфатов, так как растворимость двойных сульфатов редкоземельных элементов значительно ниже, чем растворимость двойных сульфатов тория.

## 2.22 Нитрат тория (IV) и его гидраты

Наиболее обычной солью является нитрат тория. Он образует несколько гидратов, содержащих до 12 молекул воды. Нитрат легко получается при растворении гидроксида или карбоната тория в азотной кислоте.

Если гидроксид тория растворить в азотной кислоте и раствор сконденсировать над серной кислотой, образуются большие прозрачные кристаллы правильной формы гидратированного нитрата тория. Нитрат тория при комнатной температуре кристаллизуется из раствора в виде пентагидрата  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Это соединение имеет молекулярное строение (Рис. 21). Атом тория окружен бидентантными нитратными группами, а также молекулами воды таким образом, что торий имеет координационное число 11.

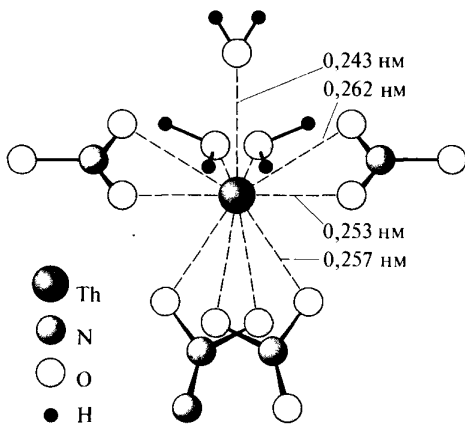


Рис. 21. Строение пентагидрата тория (не показаны две молекулы воды, не координированные атомом тория).

Азотнокислый торий получается путем растворения  $\text{ThO}_2$  или  $\text{Th}(\text{OH})_4$  в азотной кислоте и кристаллизуется из водных растворов в виде кристаллогидратов до 12 молекул воды. Количество молекул воды зависит от условий выделения  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  и способа его высушивания. Чаще считают, что образуется 5- или 6-водный гидрат. При нагреве кристаллогидрата до 125-150° образуется основная соль  $\text{Th}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , а при 360° С и выше – плотная и тяжелая двуокись тория. Однако, если прокалку нитрата тория проводить в присутствии 1-2 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то образующаяся  $\text{ThO}_2$  имеет объем, превышающий в 6-8 раз объем исходной соли.

Нитрат тория известен в виде кристаллогидратов с 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 12 молекулами воды; есть указания на существование безводной соли. Товарный нитрат тория, полученный кристаллизацией из водного раствора, представляет собой соль состава  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ; структура ромбическая,  $a=11,2\text{A}$ ,  $b=22,8\text{A}$ ,  $c=10,6\text{A}$ . Нитрат тория является наиболее растворимой солью тория, его растворимость при 20° С составляет 65,6%  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Он хорошо растворим в спиртах, кетонах, сложных и простых эфирах и легко экстрагируется органическими растворителями, не смешивающимися с водой, при условии содержания в водной фазе высаливателей: нитратов кальция, магния, аммония. В этих условиях редкоземельные элементы остаются в водной фазе. В связи со значительным различием коэффициентов распределения нитратов тория и РЗЭ между водной и органической фазами обеспечивается эффективное разделение тория и редких земель.

Нитрат тория образует двойные соли с нитратами большинства одновалентных металлов типа  $\text{Me}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  или  $\text{MeTh}(\text{NO}_3)_5$ , а также с нитратами Mg, Zn, Ni Co и Mn. Примерами двойных солей тория

являются  $K_3Th(NO_3)_7$  и кристаллогидрат  $[Mg(H_2O)_6][Th(NO_3)_6] \cdot 2H_2O$ . Известен также кислый нитрат  $K_3H_3Th(NO_3)_{10} \cdot H_2O$ . Нитраты двухвалентных металлов (магния, цинка, никеля, кобальта или висмута) образуют двойные соли состава  $M(NO_3)_2[Th(NO_3)_6] \cdot 2H_2O$  с моноклинной структурой. Ряд органических молекул-доноров образуют соединения с нитратом тория, причём возможно включение воды (кристаллогидраты). Так, соединения с бутиламино, диметиламино и триэтиламино обычно содержат воду.

Нитрат тория в водных растворах подвергается гидролизу, о чём свидетельствует кислая реакция этих растворов и то, что из водных растворов могут быть получены соединения с двумя или меньшими количеством нитратных групп на атом тория. Гидролизом нитрата тория получают основные соли, например,  $Th_2(OH)_2(NO_3)_6(H_2O)_8$ .

Нитрат тория не только очень хорошо растворим в воде, но также хорошо растворим в большом числе кислородсодержащих органических растворителей, таких как спирты, кетоны, простые и сложные эфиры. Известны твёрдый сольват  $Th(NO_3)_4 \cdot 3H_2O \cdot 3C_2H_5OCH_2CH_2OC_2H_5$ , кристаллизирующийся из раствора тория в диэтилатэтиленгликоле, и соединения с различными азотистыми основаниями вместо кристаллизационной воды.

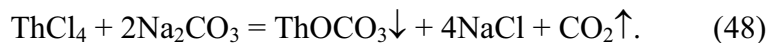
Нитрат тория можно экстрагировать из водного раствора несмешивающимся с водой органическим растворителем при условии, что его концентрация в водной фазе чрезвычайно высокая или же водная фаза содержит нитрат аммония в высокой концентрации. Поскольку редкие земли почти не экстрагируются в подобных условиях и остаются полностью в водной фазе, данный процесс применяется в промышленности при получении чистых солей тория из руд, содержащих редкие земли. Особенно часто как экстрагент используется трибутилфосфат, а также другие эфиры фосфорной кислоты. Нитрат тория образует с краунэфирами координационные комплексы в соотношении 1:1 в зависимости от размера присоединяемой молекулы. Краун-эфиры могут использоваться в качестве экстрагентов в системах жидкость-жидкость.

Азотнокислый торий применяется при экстракционном разделении тория и редких земель, тория, урана и продуктов деления, в других технологических процессах и в аналитической химии.

## 2.23 Карбонат тория

Гидроксид тория интенсивно поглощает углекислый газ и образующееся соединение представляет собой (гидрализованый) оксид-карбонат  $ThOCO_3$ .

При обработке солей тория карбонатами щелочных металлов или аммония при нагревании осаждается  $ThOCO_2 \cdot 8H_2O$ :



В избытке осадителя карбонат тория растворяется с образованием комплексов:  $Na_6[Th(CO_3)_4(OH)_2]$ ,  $Na_4[Th(CO_3)_4]$ .

Основной карбонат тория при нагреве теряет воду и  $CO_2$ ; при температуре  $120^\circ$  образуется  $ThO_2 \cdot ThOCO_3 \cdot 1,5H_2O$ , а при  $450^\circ$  –  $ThO_2$ .

Редкоземельные элементы цериевой группы дают практически нерастворимые двойные карбонаты, поэтому получение комплексных карбонатов тория может быть использовано для отделения от редкоземельных элементов.

При действии соды на растворы солей тория осаждается карбонат  $ThOCO_3 \cdot 8H_2O$ , который с избытком  $Na_2CO_3$  даёт легкорастворимый  $Na_6[Th(CO_3)_5]$ . Вследствие образования этого комплекса нерастворимая в воде  $Th(OH)_4$  растворяется даже в разбавленных растворах карбонатов.

Существует ряд нейтральных и основных солей, у которых число карбонатных групп менее пяти, например,  $Na_5Th(CO_3)_4(OH) \cdot 9H_2O$ ,  $Na_4Th(CO_3)_4 \cdot 7H_2O$ ,  $K_3Th(CO_3)_3(OH) \cdot 5H_2O$ ,  $(NH_4)_2Th(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Na_2Th(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $NaTh(CO_3)_2(OH) \cdot 6H_2O$ .

## 2.24 Оксалат тория (IV) $Th(C_2O_4)_2$

Оксалат тория осаждается из кислого раствора; он растворим в карбонате и оксалате аммония. При действии на раствор соли тория щавелевой кислоты или оксалата аммония выпадает белый осадок оксалата  $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ , растворимый в избытке реагента с образованием оксалатных комплексов, например,  $(NH_4)_4[Th(C_2O_4)_4]$ .

Щавелевая кислота количественно осаждает торий даже из 2М растворов по азотной кислоте. Оксалат тория выделяется из растворов солей тория при добавлении щавелевой кислоты или растворимого оксалата в виде кристаллогидрата  $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ . В зависимости от условий осаждения осадок оксалата тория может быть либо кристаллическим, либо желатинообразным. При высокой концентрации ионов  $NO_3^-$  и  $Cl^-$  из раствора выделяется соответственно оксалонитрат или оксалохлорид. Оксалат тория незначительно растворим в воде;

при 25° растворяется всего 0,07 мг/л H<sub>2</sub>O из расчёта на ThO<sub>2</sub>. В присутствии минеральных кислот его растворимость увеличивается, достигая, например, при 25° в 1 н. HCl 14 мг/л ThO<sub>2</sub>. Растворимость оксалатов РЗЭ в растворах минеральных кислот несколько выше растворимости оксалата тория; так в 1 н. HCl растворимости оксалатов неодима и тория относятся как 5:1. Это обстоятельство используется для разделения тория и РЗЭ. Кристаллизационная вода при высушивании соли в вакууме частично теряется при 100°, при 160° образуется Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·0,75H<sub>2</sub>O.

Оксалат тория образует с оксалатом аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), двойную соль (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>]·nH<sub>2</sub>O, где n=3,4 и 7, которая растворяется в избытке оксалата аммония, образуя легко растворимое комплексное соединение (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]. Оксалаты редкоземельных металлов в этом случае практически нерастворимы. Этот эффект практически используется для отделения тория от лантанидов (при переработке монацитового песка).

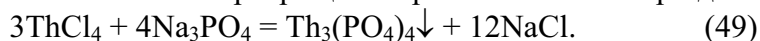
Оксалаты тория имеют большое значение в технологии тория, так как позволяют успешно произвести разделение тория и редкоземельных элементов.

## 2.25 Фосфаты тория

В системе ThO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в дополнение к нормальному фосфату тория Th<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> обнаружены две кристаллические формы пирофосфата тория ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> «торилфосфат» Th<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>11</sub> и метофосфат тория Th(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Фосфаты тория малорастворимы, что имеет значение в аналитической химии. Они с трудом растворяются в сильных кислотах, поэтому их можно осаждать из кислого раствора.

Большое значение имеют фосфаты тория, применяемые для выделения тория из монацитового песка. Фосфаты тория известны в виде средней Th<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O и кислой Th(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O солей, выделяющихся из водных растворов солей тория при добавлении соответственно H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Ортофосфат Th<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O - получается также при осаждении трёхзамещённым фосфатом натрия. Он выпадает в виде студенистого осадка, который может быть превращен в кристаллический при длительном нагревании



Фосфаты не растворимы в воде, но растворяются в кислотах.

При обезвоживании средней соли в вакууме при 850° образуются белые кристаллы безводного ортофосфата Th<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, принадлежащие к ромбической системе, a=7,04А, b=15,16А, c=9,02А; плотность 3,75. Он не растворим в кислотах. Метофосфат Th(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> образуется взаимодействием ThCl<sub>4</sub> и НРО<sub>3</sub> при высокой температуре. Пирофосфат ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O выделяется из водного раствора солей тория при добавлении пирофосфорной кислоты (может быть осаждён пирофосфатом натрия); при нагревании до 540° соль теряет кристаллизационную воду. Мета-, орто- и пирофосфаты малорастворимы в воде и кислотах. Гипофосфат ThP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O выделяется в виде аморфного осадка при взаимодействии раствора нитрата тория с гипофосфатом натрия. В воде, кислотах и щелочах нерастворим; при прокаливании переходит в пирофосфат тория. Кислый гипофосфит Th(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, легко растворяющийся в концентрированных минеральных кислотах, выделяется из раствора нитрата тория при добавлении фосфорноватистой кислоты.

При сплавлении фосфата или двуокиси тория с фосфатами щелочных и щелочноземельных металлов образуются нерастворимые двойные ортофосфаты типов Me<sub>2</sub><sup>I</sup>Th(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Me<sup>II</sup>Th(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Кислый ортофосфат тория Th(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O получается смешением растворов ортофосфорной кислоты и хлорида тория. Он нерастворим в холодной воде, но хорошо растворим в кислотах.

Известны также другие фосфорные соединения тория: метафосфат Th(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; пирофосфат ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O; гипофосфат ThP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·11H<sub>2</sub>O.

## 2.26 Пероксидные соединения тория

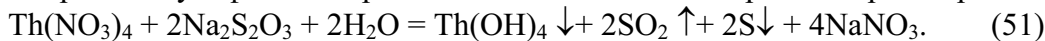
Пероксидные соединения тория образуются при добавлении перекиси водорода к растворам солей тория. В слабой аммиачной среде образуется белый осадок со слабо выраженной кристаллической структурой примерного состава Th(OH)<sub>3</sub>OOH, ранее считавшийся надториевой кислотой. В сернокислой среде с концентрацией 1N и выше образуется сульфат перекиси тория ThOOSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O в виде плотного кристаллического осадка. Растворимость его 10<sup>-10</sup> моль/г. Перекисные осадки нерастворимы в разбавленных кислотах и аммиаке. Концентрированные кислоты разлагают их с образованием соли и с выделением кислорода. При прокалке перекисных соединений образуется ThO<sub>2</sub>. Иногда перекисным соединениям тория приписывают формулу Th<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

## 2.27 Гидроксид тория

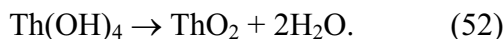
Гидроксид тория осаждается щелочами или аммиаком из растворов солей тория в интервале  $pH=3,5\div 3,6$  в виде аморфного (желатинообразного) осадка, содержащего значительную долю анионов, вследствие выделения основных солей типа  $Th(OH)_n \cdot A_m$



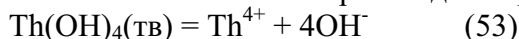
Произведение растворимости  $Th(OH)_4 = 10^{-42}$ . Можно также получить  $Th(OH)_4$  действием на растворимую соль тория тиосульфатом натрия в слабокислом или нейтральном растворе



Свежеосажденный гидроксид тория легко растворяется в кислотах, растворах карбонатов щелочных металлов, оксалате аммония, цитрате натрия или тартрате калия-натрия. Он устойчив до температуры  $450^\circ$ , выше этой температуры переходит в  $ThO_2$ :

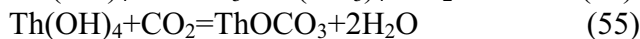


Гидроксид тория легко образует положительно заряженные коллоиды при кипячении с раствором нитрата тория или при добавлении в раствор небольшого количества водного раствора хлорида аммония, хлорида железа (III), уранилнитрата или соляной кислоты. Произведение растворимости гидроксида тория



оценивается как  $10^{-42}$ .

Гидроксид тория – основание:



Применяется в технологии для отделения редкоземельных элементов ( $pH$  осаждения гидроокиси которых  $\sim 7-8$ ) и аналитической химии.

## 2.28 Другие соединения тория

Взаимодействием тория с  $NH_3$  при  $340^\circ$  был получен его имид  $Th(NH)_2 \cdot HNTh_2N_2$ , а при  $550^\circ$  – имидонитрид  $HNTh_2N_2$ . Для тория известны нитрогалиды  $NTh\Gamma$  (где  $\Gamma$  - F, Cl, Br, I).

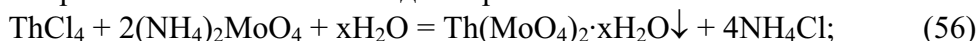
Взаимодействием  $ThF_4$  с  $Al(BH_4)_3$  получен бесцветный  $Th(BH_4)_4$  ( $T_{пл} = 294^\circ$  с разл.). Он представляет собой солеобразное кристаллическое вещество, растворимое в эфире, взаимодействующее с водой и разлагающееся при нагревании.

Из роданидов для тория были получены  $Th(NCS)_4 \cdot 4H_2O$  и некоторые комплексные производные, главным образом типа  $M_4[Th(NCS)_8]$  (где  $M$  - Cs, Rb, K,  $NH_4$ ).

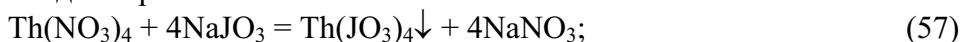
При действии  $H_2O_2$  на нейтральные или слабокислые растворы солей тория постепенно выделяются бесцветные осадки перекисных производных, состав которых по содержанию пероксидных групп применён и максимально отвечает характер, т.к. помимо воды, осадки обычно содержат химически связанные анионы. Примером может служить пероксинитрат  $Th_6(O_2)_{10}(NO_3)_4 \cdot 10H_2O$ . Лучше других охарактеризован очень устойчивый пероксосульфат  $Th(O_2)SO_4 \cdot 3H_2O$ . Как окислители перекисные производные тория ведут себя подобно перекиси водорода.

В аналитической химии тория применяют такие соединения тория:

-нерастворимый в минеральных кислотах молибдат тория



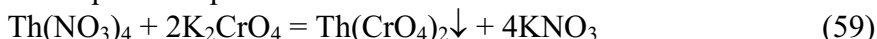
-труднорастворимый йодат тория



малорастворимый белый ферроцианид тория



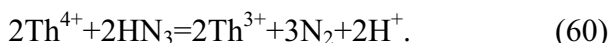
нерастворимый оранжевый хромат тория



и другие.

Большое число органических кислот образуют осадки при добавлении в водные растворы солей тория. Примером является формиат тория,  $Th(HCOO)_4$ . Осаждение может обеспечить достаточно полное выделения тория из раствора; далее осадок прокаливается до диоксида тория (также весовая форма для аналитических целей).

В 1998 появилось первое сообщение о существовании в водных растворах соединений  $Th(III)$ . Показано, что в слабокислой среде тетрахлорид тория в водном растворе может быть восстановлен с помощью азидоводорода:



## 2.29 Торийорганические соединения

Для тория известны кристаллические производные циклопентадиена в качестве  $\pi$ -лиганда. Примером является  $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  – продукт взаимодействия  $\text{ThCl}_4$  с  $\text{KC}_5\text{H}_5$ . С ацетилацетоном и другими 1,3-дикетонами торий образует соединения типа  $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ , претерпевающее термическое разложение (в атмосфере азота) при  $170^\circ$  и малорастворимое в бензоле. Бесцветный  $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ , разлагается водой. Существует и циклопентахлорид тория  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ThCl}$ .

Четыре молекулы дикетона в энольной форме теряют водородные ионы и, сочетаясь с ионом тория, образуют клешневидную структуру. Поэтому количественная сторона образований этих соединений зависит как от концентрации водородных ионов, так и от концентрации реагента. Клешневидные соединения могут быть экстрагированы из водных растворов такими растворителями, как бензол. Поскольку стремление к образованию клешневидных соединений при данной кислотности больше, чем у четырёхзарядного положительного иона тория, чем у ионов с меньшим зарядом, на этом может быть основан метод отделения тория от элементов с другим зарядом ионов. Трифторацетилацетон и тиофенкарбонилтрифторацетон являются более эффективными реагентами, чем сам ацетилацетон. Соединение тория с ацетилацетоном может быть получено путём добавления спиртового раствора ацетилацетона к слабой спиртовой суспензии гидроксида тория или путём добавления раствора ацетилацетона в минимальном количестве аммиака к раствору, содержащему торий. Осадок может быть перекристаллизован из спирта; он также растворим в хлороформе, эфире и дибромэтаноле. Ацетилацетонат тория плавится при  $171^\circ$ .

Комплексное соединение тория  $\text{Th}(\text{ЦОТ})_2$  (где ЦОТ – циклооктатетраен) – сэндвическая молекула известна под названием «торацен». Получен ряд «полусандвичевых» комплексов  $\text{Th}(\text{IV})$  с циклооктатетраеном. Тетрабензилторий,  $\text{Th}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , – светложёлтое, чувствительное к действию воздуха кристаллическое соединение, медленно разлагается при комнатной температуре. Известны тетрагидрокарбилторий  $\text{ThCl}_4(\text{DMFЭ})$  (где DMFЭ – бисдеметилфосфиноэтан),  $\text{Th}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMFЭ})_2$ ,  $\text{Th}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{DMFЭ})_2$  и тетраллилторий,  $\text{Th}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ .

Купферон (аммонийфенилнитрозогидроксиламин) количественно осаждает торий из разбавленных уксуснокислых растворов с карбонатом аммония. В качестве осадителя тория используется также 8-оксихинолин, который образует соединение  $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ , окрашенное в оранжево-красный цвет.

Существуют и органические соединения трёхвалентного тория, например,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Th}$  пурпурного цвета.

## 3. ТОРИЙ В РАСТВОРАХ

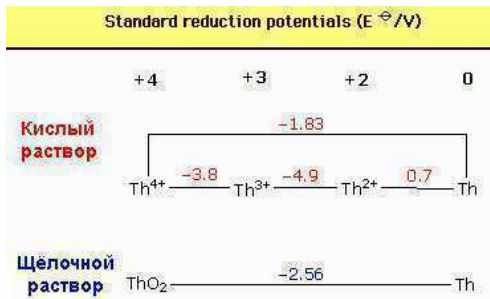
Химия растворов тория очень сходна с химией растворов других четырёхвалентных катионов, а именно урана (IV) и церия (IV), но отличается от них тем, что торий имеет только одно валентное состояние. Эта химия типична для тяжёлых металлов. Торий более электроположителен, чем большинство других металлов, и в этом отношении его можно сравнить с магнием. При электролизе солей тория, последний не восстанавливается до металла.

Металлический торий растворяется в 6-12 *N* соляной кислоте с образованием хлорида тория.



Однако при этом 12-25% вещества остается не растворенным. После завершения реакции часть металла переходит в чёрный порошок оксогидрида, например,  $\text{ThH}(\text{O})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{PuH}_{0,9}(\text{O})\text{Cl}_{0,1}(\text{H}_2\text{O})$ . Обработка металлического тория соляной кислотой, содержащей каталитические следы фторида или фторосиликата, приводит к полному растворению. Теплота растворения металлического тория в 6*N* HCl равна 181,7 ккал/мол. Азотная кислота пассивирует поверхность компактного тория и предотвращает его растворение. Однако в присутствии незначительных концентраций фторида или фторосиликата (0,01-0,03 М) процесс растворения в 8-16 *N*  $\text{HNO}_3$  идет до конца. Следы ионов фтора каталитически влияют и на растворение сплавов, а также оксида и других труднорастворимых соединений тория. Ионы фтора могут быть прибавлены в виде плавиковой кислоты или фторида натрия. Серная кислота взаимодействует с торием медленно. Сплавление небольших количеств образца с  $\text{KHSO}_4$  способствует растворению металлического тория. При нагревании с фосфорной кислотой и последующем упаривании металлический торий растворяется полностью, однако процесс растворения происходит чрезвычайно медленно. Действие концентрированной плавиковой кислоты на металл незначительно. Концентрированная горячая хлорная кислота медленно взаимодействует с компактным металлом, разбавленная – почти не реагирует с ним.

С едкими щелочами металлический торий не взаимодействует.



Ион тория, обладая высоким зарядом (+4) и с небольшим (по сравнению с соседними актинидами) значением ионного радиуса (0,99 Å), образует ряд гидратов. Твердые соли с неорганическими анионами обычно содержат 4-12 молекул воды на 1 атом тория.

**Рис. 22.** Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы тория в водных растворах

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы тория в водных растворах имеют следующие величины:



Следовательно, торий примерно так же электроотрицателен, как магний. Химические свойства тория определяются большими размерами его атома и ионов, высоким зарядом 4-валентного иона и небольшой суммой ионизационных потенциалов. Ион Th<sup>4+</sup> отличается сильной склонностью к гидролизу и образованию комплексных соединений.

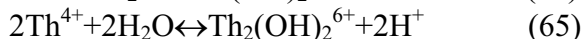
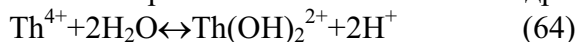
При взаимодействии растворов солей тория со щелочами или аммиаком выделяется осадок гидроксида тория Th(OH)<sub>4</sub>, причём осаждение начинается при pH 3,5-3,6, в то время, как гидроксиды 3-валентных РЗЭ осаждаются при pH 7-8, что используется в технике для грубого разделения тория и редких земель. Th(OH)<sub>4</sub> - аморфное вещество. Студенистый осадок растворяется в разбавленных кислотах, а свежесосаждённый – и в растворах оксалата аммония, карбонатов щелочных металлов, цитрате натрия, или тартрата натрия. Гидроксид тория отличается основным характером – растворяется в разбавленных кислотах и не растворяется в щелочах; легко растворим в растворах некоторых солей, например, карбонатов щелочных металлов, оксалата аммония и др. с образованием комплексных соединений. Устойчиво при 260–450°, при нагревании до 470° и выше Th(OH)<sub>4</sub> теряет воду и превращается в ThO<sub>2</sub>. Гидроксид тория при кипячении с нитратом тория или при обработке небольшим количеством хлорида аммония, хлорида трёхвалентного железа, уранилнитрата или соляной кислоты легко даёт суспензии, в которых гидроксид тория ведёт себя как положительно заряженный коллоид.

При растворении гидроксида тория в кислотах или растворимых солей тория в воде образуется ион Th<sup>4+</sup>. Для четырёхвалентного иона тория характерно стремление к присоединению большого числа молекул воды. Его твёрдые соли с неорганическими анионами обычно содержат от 4 до 12 молекул воды. Координационное число тория в водных растворах равно 8. Проявляет заметную тенденцию к образованию гидратов.

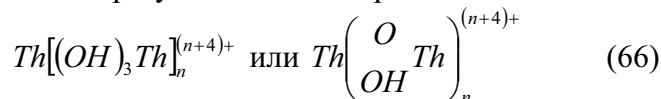
В растворах солей тория при pH < 3 преобладают катионы [Th(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>. Устойчивость катионов к гидролизу при одинаковом заряде определяется их радиусом: чем больше размер катиона, тем ниже поверхностная плотность заряда. Ион Th<sup>4+</sup> имеет довольно высокий заряд при относительно небольшом радиусе: от 0,095 до 0,114 нм в зависимости от координационного числа (0,114 нм для КЧ=8). Именно с этим связана низкая способность солей тория к гидролизу. Процесс гидролиза протекает многоступенчато: предполагается присутствие в растворах гидратированных ионов [Th(OH)]<sup>3+</sup>, [Th<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>6+</sup>, [Th<sub>4</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>4+</sup> и [Th<sub>6</sub>(OH)<sub>15</sub>]<sup>9+</sup>, а также коллоидных частиц гидроксида ThO<sub>n</sub>(OH)<sub>4-2n</sub>·xH<sub>2</sub>O, 0 ≤ n ≤ 2.

Соли тория стойки в водном растворе и слабо гидролизуются; pH 0,01М раствора нитрата тория равен 3,6, и при этом начинает выделяться гидроксид тория (при подщелачивании раствора). Гидролиз иона тория значительно меньше, чем других четырёхвалентных катионов; первая константа кислотной диссоциации иона тория имеет порядок 10<sup>-3,6</sup>. Возможны реакции гидролиза вторичного типа, которые приводят к образованию осадка, но растворимые ториевые соли остаются в растворе даже при концентрациях кислоты ниже 0,01 н.

Незакомплексованный катион устойчив в растворах с pH ≤ 3. В кислых растворах с pH < 3 Th<sup>4+</sup> гидролизован мало, при больших значениях pH имеет место сильный гидролиз:



Можно полагать, что при гидролизе образуются многоядерные комплексы с цепочечной структурой вида:



При pH > 3,5 торий в микроконцентрациях образует коллоидный гидроксид.

Растворимыми солями тория являются нитрат, сульфат, хлорид и перхлорат. Нитрат кристаллизуется с 4, 5 и 6 молекулами воды. Кристаллогидраты сульфата тория содержат 4, 8 и 9 молекул воды. Торий образует

много двойных солей: нитраты тория и щелочных металлов или аммония  $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNO}_3 \cdot \text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ; сульфат тория и калия  $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; оксалат тория и аммония  $2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; фториды тория и калия  $(1-5)\text{KF} \cdot \text{ThF}_4$ ,  $\text{KF} \cdot 2\text{ThF}_4$ ,  $\text{KF} \cdot 3\text{ThF}_4$ .

Нерастворимыми солями тория являются фторид  $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , гексафториат калия  $\text{K}_2\text{ThF}_6$ , иодат  $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ , оксикарбонат  $\text{ThOCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , оксалат  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , фосфаты  $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , сульфит  $\text{Th}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , хроматы  $\text{Th}(\text{CrO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Th}(\text{OH})_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , молибдат  $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ферроцианат  $\text{Th}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , и др. Фосфаты тория труднорастворимы в разбавленных кислотах. Иодат тория нерастворим в сильных кислотах. На этом свойстве основано отделение тория от редкоземельных элементов, иодаты которых растворимы в кислотах. При добавлении к кислым растворам, содержащим торий, перекиси водорода образуется очень малорастворимая перекись тория, сходная с перекисью плутония, которой приписывают формулу  $\text{Th}_2\text{O}_7$ . Однако она содержит в своём составе анион минеральной кислоты, и состав осадка зависит от условий осаждения.

Сочетание высокого заряда и малой способности к гидролизу обуславливает то, что ион тория особенно легко сорбируется катионитами. Этим облегчается отделение тория от других катионов, причём таким методом могут быть сконцентрированы индикаторные его количества. Например, оказалось возможным отделить в полупромышленных масштабах  $^{234}\text{Th}$  от его материнского вещества – урана, пропуская раствор нитрата уранила через слой катионообменной смолы типа амберлита. В кислых средах торий отделяется от трёх- и двухзарядных катионов на катионообменниках.

Отличительной особенностью солей тория является их высокая растворимость не только в воде, но и в полярных органических растворителях: спиртах, простых и сложных эфирах. Это свойство используется при отделении тория от d-элементов.

Благодаря малому радиусу и большому заряду торий склонен к образованию комплексных соединений, причём его координационное число обычно 6 или 8. Торий склонен к образованию ацидокомплексов с неорганическими и органическими лигандами. Он образует циклические (внутренние) комплексные соединения с анионами различных солей: нитратами, сульфатами и сульфитами, карбонатами, фторидами, йодатами, броматами, хлоридами и хлоратами, формиатами, оксалатами, тартратами, цитратами, салицилатами и т. д. Кроме того, он образует комплексы с дикетонами, типа ацетилаcetона. Торий легко даёт комплексы с реагентами, способными к образованию клешневидных соединений. Многие комплексные соединения тория экстрагируются различными растворителями. Некоторые комплексы устойчивы в щелочных растворах, другие – в сильно кислых.

Табл. 5. Нерастворимые соли тория

Reagent	Precipitate	Solubility in Water	Solubility in other Reagents
$\text{OH}^-$	$\text{Th}(\text{OH})_4$	very insoluble S.P. = $10^{-39}$	soluble in acids, ammonium oxalate, alkali carbonates, sodium citrate, etc.
$\text{F}^-$	$\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	very insoluble	soluble in acid aluminum nitrate solution
$\text{KF} + \text{HF}$	$\text{K}_2\text{ThF}_6$	very insoluble	
$\text{IO}_3^-$	$\text{Th}(\text{IO}_3)_4$	very insoluble (even in strong $\text{HNO}_3$ )	soluble with reagents which destroy $\text{IO}_3^-$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	insoluble in water or in dilute acid	soluble in excess ammonium or potassium oxalate
$\text{PO}_4^{3-}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \\ \text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	very insoluble	dissolves with difficulty in concentrated acid
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$	$\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	extremely insoluble $1.65 \times 10^{-4}$ moles per liter 4.0N HCl	
$\text{H}_2\text{O}_2 +$ 0.1N $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Th}(\text{OO})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	very insoluble	soluble in strong mineral acid

Reagent	Precipitate	Solubility in Water	Solubility in other Reagents
$\text{SO}_3^{=}$	$\text{Th}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		partially dissolved in excess sulphite
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$	$\begin{cases} \text{Th}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{Th}(\text{OH})_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \end{cases}$	insoluble in $\text{H}_2\text{O}$	soluble in conc. acid
$\text{MoO}_4^{=}$	$\text{Th}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	insoluble	soluble in dilute mineral acids
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{ThFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	very insoluble	

С одноосновными кислотами образуются комплексные ионы состава  $\text{ThA}^{3+}$ ,  $\text{ThA}_2^{2+}$ ,  $\text{ThA}_3^+$ , где  $A^-$  – анион кислоты (фтористоводородной, соляной, азотной, хлорной, бромной, йодной, хлоруксусной, ди-, трихлоруксусной). Аналогичные комплексные ионы образуются с серной и фосфорной кислотами. Наиболее устойчивые комплексные ионы тория получают с наиболее слабыми кислотами.

С азотной кислотой торий образует комплекс состава  $\text{Me}^1[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]$ , с фтористоводородной кислотой –  $\text{Me}^1[\text{ThF}_5]$   $\text{Me}_2^1[\text{ThF}_6]$ . Основной карбонат тория растворяется в избытке осадителя с образованием карбонатного комплекса  $\text{Me}_5^1[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$ . Оксалат тория растворим в оксалате аммония и щелочных металлов с образованием комплексов в частности состава  $\text{Me}_4^1\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ . Большое число комплексных соединений торий образует с малонатами, тартратами, цитратами и солями других органических кислот. Эти комплексные соединения разрушаются в сильных кислотах, но устойчивы в щелочных растворах. Имеет место и образование смешанных кристаллов типа  $\text{K}_4\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_4$ . Некоторые хелаты тория представляют значительный практический интерес; это хелаты с различными фосфорорганическими кислотами (одноосновными, диорганфосфатами, фосфонатами и фосфиновыми кислотами), которые используются в экстракции. Торий образует большое число комплексных соединений с альдегидами, кетонами, аминами, ряд внутрикомплексных соединений – с купфероном, 8-оксихинолином, ацетилацетоном, трифторацетилацетоном, теноилтрифторацетоном, бензоилацетоном, дибензоилацетоном, дибензоилметаном, ЭДТА и др., дикетонами и рядом других органических соединений.

Константы реакций комплексообразования иона тория с различными анионами приведены в Табл. 6.

Табл. 6. Константы реакций комплексообразования иона тория с различными анионами.

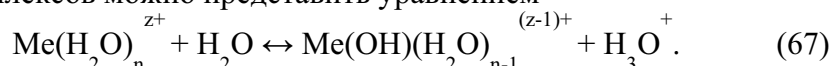
Реакция	Ионная сила	К	Реакция	Ионная сила	К
$\text{Th}^{4+} + \text{HF} = \text{ThF}^{3+} + \text{H}^+$	0,5	4,3; 4,5; $5,0 \cdot 10^4$	$\text{Th}^{4+} + \text{HSO}_3^- = \text{Th}(\text{SO}_3)_2^{2+} + \text{H}^+$	2,0	159
$\text{Th}^{4+} + 2\text{HF} = \text{ThF}_2^{2+} + 2\text{H}^+$	0,5	2,9; $3,1 \cdot 10^7$	$\text{Th}^{4+} + 2\text{HSO}_4^- = \text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}^+$	2,0	2850
$\text{Th}^{4+} + 3\text{HF} = \text{ThF}_3^+ + 3\text{H}^+$	—	$9,4 \cdot 10^8$	$\text{Th}^{4+} + 2\text{HSO}_4^- = \text{Th}(\text{HSO}_4\text{SO}_4)^+ + \text{H}^+$	2,0	~800
$\text{Th}^{4+} + \text{Cl}^- = \text{ThCl}^{3+}$	0,5	1,76; 2,24	$\text{Th}^{4+} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Th}(\text{H}_3\text{PO}_4)^{4+}$	2,0	78
	0,7	1,78	$\text{Th}^{4+} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{3+} + \text{H}^+$	2,0	150
	1,0	1,53	$\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2+} + 2\text{H}^+$	2,0	8000
	2,0	1,21	$\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4\text{H}_3\text{PO}_4)^{3+} + \text{H}^+$	2,0	14000
	4,0	1,30; 1,70			
	6,0	2,1	$\text{Th}^{4+} + \text{ClCH}_2\text{COOH} =$		
$\text{Th}^{4+} + 2\text{Cl}^- = \text{ThCl}_2^{2+}$	2,0	0,1	$= \text{Th}(\text{ClCH}_2\text{COO})^{3+} + \text{H}^+$	0,5	1,33
	4,0	0,125; 0,14	$\text{Th}^{4+} + \text{Cl}_2\text{CHCOOH} =$		
	6,0	0,55	$= \text{Th}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})^{3+} + \text{H}^+$	0,5	5,74
$\text{Th}^{4+} + 3\text{Cl}^- = \text{ThCl}_3^+$	2,0	0,2	$\text{Th}^{4+} + 2\text{Cl}_2\text{CHCOOH} =$		
	4,0	~0,037; 0,10	$= \text{Th}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	0,5	12,7
	6,0	0,35	$\text{Th}^{4+} + \text{Cl}_3\text{CCOOH} =$		
$\text{Th}^{4+} + 4\text{Cl}^- = \text{ThCl}_4$	4,0	~0,014; 0,018	$= \text{Th}(\text{Cl}_3\text{CCOO})^{3+} + \text{H}^+$	0,5	8,23
$\text{Th}^{4+} + \text{NO}_3^- = \text{Th}(\text{NO}_3)^{3+}$	0,5	4,73	$\text{Th}^{4+} + 2\text{Cl}_3\text{CCOOH} =$		
	5,97	2,83	$= \text{Th}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	0,5	26,7
$\text{Th}^{4+} + 2\text{NO}_3^- = \text{Th}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	5,97	1,41	$\text{Th}^{4+} + \text{HCH}(\text{COCH}_3)_2 =$		
$\text{Th}^{4+} + \text{ClO}_3^- = \text{Th}(\text{ClO}_3)^{3+}$	0,5	1,84	$= \text{Th}[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]^{3+} + \text{H}^+$	0,01	$0,7 \cdot 10^8$
$\text{Th}^{4+} + \text{BrO}_3^- = \text{Th}(\text{BrO}_3)^{3+}$	0,5	6,4	$\text{Th}^{4+} + 2\text{HCH}(\text{COCH}_3)_2 =$		
$\text{Th}^{4+} + 2\text{BrO}_3^- = \text{Th}(\text{BrO}_3)_2^{2+}$	0,5	8,2	$= \text{Th}[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]_2^{2+} + 2\text{H}^+$	0,01	$3,8 \cdot 10^{15}$
$\text{Th}^{4+} + \text{JO}_3^- = \text{Th}(\text{JO}_3)^{3+}$	0,5	$7,6 \cdot 10^2$	$\text{Th}^{4+} + 3\text{HCH}(\text{COCH}_3)_2 =$		
$\text{Th}^{4+} + 2\text{JO}_3^- = \text{Th}(\text{JO}_3)_2^{2+}$	0,5	$6,2 \cdot 10^4$	$= \text{Th}[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]_3^+ + 3\text{H}^+$	0,01	$7,2 \cdot 10^{21}$
$\text{Th}^{4+} + 3\text{JO}_3^- = \text{Th}(\text{JO}_3)_3^+$	0,5	$1,4 \cdot 10^7$	$\text{Th}^{4+} + 4\text{HCH}(\text{COCH}_3)_2 =$		
			$= \text{Th}[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]_4^+ + 4\text{H}^+$	0,01	$7,2 \cdot 10^{26}$

Показателем лёгкости образования торием комплексных соединений является его сильная склонность к образованию двойных солей. Двойные соли щелочных металлов и тория получают со всеми простыми анионами; известны также двойные соли с другими катионами. Для данной пары компонентов может существовать несколько двойных солей.

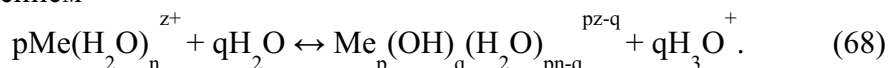


Склонность катионов тория к реакциям гидролиза в водных растворах характеризуется большой устойчивостью моноядерных гидроксокомплексов тория  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$  в растворах ( $K_y \cdot 10^{10}$ ). Однако, устойчивость ряда комплексов тория с некоторыми органическими лигандами близка, а для определенных лигандов, и выше устойчивости комплексов тория с ОН-ионами. Так катионы тория образуют очень устойчивые комплексы с анионами нитрилтриуксусной кислоты ( $K_y \cdot 10^{11}$ ), *N*-β-оксиэтилэтилендиамин-*N,N*-триуксусной кислоты ( $K_y \cdot 10^{18}$ ), этилендиаминтетра-уксусной кислоты (ЭДТА) ( $K_y \cdot 10^{23}$ ) и др. Введение в раствор веществ, с которыми торий образует устойчивые комплексы в растворах, может изменить существующие гидролитические равновесия, что позволяет выделить из раствора посторонние радионуклиды, например, цезий, и получить раствор, содержащий только комплексы Th(IV).

Как уже упоминалось гидролиз катионов металлов в водных растворах протекает в две стадии: на первой – образование моноядерных гидроксокомплексов, а на второй - взаимодействие моноядерных гидроксокомплексов с образованием многоядерных гидроксокомплексов в растворе. Образование моноядерных гидроксокомплексов можно представить уравнением



Реакцию гидролиза с образованием полиядерных гидроксокомплексов металл-ионов в общем виде можно представить уравнением



Сдвинуть равновесие влево можно путем связывания катионов  $\text{Th}^{4+}$  введением комплексообразующих веществ, образующих устойчивые комплексы с торием в растворах. Одним из таких веществ является ЭДТА (натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). Обладая способностью занимать несколько координационных мест у центрального атома (в нашем случае – тория), один координированный анион ЭДТА способен вытеснить до 6 ОН-ионов из координационной сферы  $\text{Th}^{4+}$ - катионов. В результате такого взаимодействия анионы ЭДТА вытесняют из координационной сферы катионов тория гидроксил-ионы, которые являются мостиками в полиядерных гидроксокомплексах тория в растворах. Это приводит к снижению концентрации полиядерных форм тория в растворе. Снижение же концентрации полиядерных форм тория в растворе, которые не способны проходить через целлофановые фильтры, приводит и к увеличению прохождения  $\text{Th}^{4+}$  через полупроницаемую мембрану. При этом расширяется область нахождения тория в моноядерном состоянии, и наблюдается уменьшение концентрации полиядерных комплексов тория в растворе. Так при концентрации тория в растворе  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л доля полиядерных форм тория снижается с 95% до 0%. Поэтому присутствие в растворах анионов ЭДТА существенно изменяет состояние тория в растворе.

Табл. 7. Комплексы тория с некоторыми хелатными агентами

Chelating Agent	pKa	1/4 log K (note 1)
Acetyl acetone	8.82	-2.85
Thenoyltrifluoroacetone	6.23	+0.04
1-nitroso-2-naphthol	7.63	-0.41
2-nitroso-1-naphthol	7.24	+0.05
Tropolone	6.71	+0.52
Cupferron	4.16	+1.11
<i>N</i> -phenylbenzohydroxamic acid	8.15	-0.17
8 Hydroxy quinoline (oxine)	9.66	-1.78
5 Methyl oxine	9.93	-2.5
5 Acetyl oxine	7.75	-1.0
5,7 Dichloro oxine	7.47	-0.22
Cinnamic acid	4.27	—

note 1  $K = \frac{[\text{MAn}]_{\text{org}} [\text{H}^+]^n}{[\text{M}]^n [\text{HA}]_{\text{org}}}$ , where MAn = uncharged complex;  
[HA] = acid form of the chelating agent.

В отсутствии ЭДТА до pH 4,0 торий (IV) не осаждается при центрифугировании, следовательно, находится в виде растворимых ионных форм. Начиная с pH 4,0 и до pH 10,0 Th(IV) осаждается при центрифугировании, т. е. проявляет коллоидные свойства. При этом уже через 1 час выдержки растворов наблюдается практически полное осаждение тория при центрифугировании. При использовании центрифуги со скоростью вращения  $8000 \text{ мин}^{-1}$  могут осаждаться лишь крупнодисперсные коллоиды с размером более 30-40 нм. При такой низкой концентрации Th(IV) ( $10^{-5}$  моль/л) и за такой короткий промежуток времени (1 час)

маловероятно образование частиц коллоидного размера гидроксида тория. В присутствии ЭДТА можно выделить на ферроцианиде никеля радионуклиды цезия, оставив при этом в растворе торий. Для этого в кислый раствор, содержащий торий, ЭДТА и  $^{137}\text{Cs}$ , доводят до pH 5-7. К такому раствору добавляют ферроцианид калия и хлорид никеля. После образования осадка для отделения твердой фазы сорбента от раствора использовали метод ультрафильтрации. В присутствии ЭДТА торий при ультрафильтрации проходит через полупроницаемую мембрану. При этом радиоцезий задерживается полупроницаемой мембраной.

При pH 4,0-7,0 и концентрациях тория (IV)  $10^{-5}$  -  $10^{-2}$  моль/л в отсутствие ЭДТА в растворе Th(IV) находится преимущественно в неионном состоянии. При концентрациях Th(IV) меньших, чем  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л, для тория характерно псевдоколлоидное состояние, которое можно изменить до ионного введением ЭДТА в раствор. При значениях  $\text{pH} \leq 3,5$  торий в растворе находится в мооядерном состоянии, а при  $\text{pH} \geq 4,5$  и концентрациях больше  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л наблюдается выпадение осадков гидроксида. Однако присутствие ЭДТА в растворе тория в концентрации равной или выше концентрации тория приводит к образованию в растворе мооядерных, а возможно, и смешанных анионгидроксиокомплексов тория, которые не способны к адсорбции на стенках посуды, что исключает потери тория за счет его адсорбции на стеклянных поверхностях, а также способствует прохождению тория через полупроницаемые мембраны в слабокислых и нейтральных средах.

На этом основана технология выделения радионуклидов Th(IV) из жидких радиоактивных отходов.

Профессор  
И.Н.Бекман

# ТОРИЙ

Курс лекций

## Лекция 3. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТОРИЯ

### 1 ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОРИЯ

Качественно и полуколичественно торий можно определять методами оптического и рентгеноспектрального анализа. Чувствительность рентгеноспектрального определения тория достигает 0,1%. Радиохимическое определение тория в случае его равновесия с его продуктами распада возможно по накоплению торона ( $^{220}\text{Rn}$ ). Используется также радиометрический метод определения тория по  $\alpha$ -излучению продуктов распада.

#### 1.1 Качественные реакции иона тория

В водном растворе иону тория присуща лишь одна степень валентности (+4); поэтому ему не свойственны реакции, связанные с ее изменением. В связи с тем, что ион тория бесцветен, известно относительно небольшое число характерных цветных реакций на него. Из растворов нитрата, хлорида, сульфата, перхлората, ацетата, бромида или иодида торий осаждается в виде гидроксид как при прямом действии гидроксильных ионов, так и при образовании их непосредственно в исследуемом растворе - при гидролизе тиосульфата, азидов, нитритов и т. д.

Щавелевая кислота осаждает кристаллический нормальный оксалат тория из слабокислых растворов. При действии оксалата аммония также образуется оксалат тория, но осадок растворяется в избытке реагента. При действии плавиковой кислоты или фторидов щелочных металлов на торий осаждается фторид тория. Сульфатами щелочных металлов торий осаждается в виде двойных сульфатов, перекисью водорода - в виде пероксида, растворимыми иодатами - в виде иодатов, ферроцианидами - в виде ферроцианида. Торий осаждается в виде ортофосфата, пирофосфата или гипофосфата при действии соответствующих солей щелочных металлов.

С карбонатами щелочных металлов или аммония образуется основной карбонат тория, растворимый в избытке углекислого аммония. Большинство органических кислот осаждает торий.

Известен ряд качественных цветных реакций на ион тория (Табл. 1). Однако эти реакции не всегда специфичны, так как РЗЭ и цирконий реагируют аналогично.

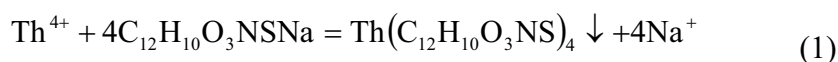
Табл. 1. Реагенты на ион тория.

Реагент	Окраска
2-(о-Арсонофенилазо)-п-крезол	Коричневато-жёлтая
1-(о-Арсонофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислота	Красновато-розовая
3(о-Арсонофенилазо)-4,5-диокси-2,7-нафталинсульфокислота	Синевато-фиолетовая
Пирогалловый альдегид (2, 3, 4 - триоксибензальдегид)	Жёлтая
Галловая кислота или пирогаллол	Оранжево-красная
Тинктур кошенили	Синяя
Хинализарин	Синяя
Алюминон (ауриртрикарбоновая кислота)	Яркокрасный лак
Ализарин	Фиолетовая
Ализаринсульфонат натрия	Красная

\*Раствор соли тория наносят на бумагу, пропитанную ализарином; действие паров аммиака вызывает образование фиолетового окрашивания.

Окрашенные соединения торий образует с тио-дифенилкарбазидом,  $\beta$ -семикарбазоном изатина, мурексидом и некоторыми алкалоидами.

В аналитической практике для качественного обнаружения тория предпочтение отдается методам с образованием окрашенных соединений. Так, ион тория с органическим реагентом – натриевой солью-дифениламин-4-сульфокислоты – образует красно-фиолетовый осадок:



При определении тория с использованием дифениламин-4-сульфокислоты натриевой соли мешающими примесями являются скандий, титан, цирконий, молибден и др., а также соли железа, образующие с реактивом коричневую окраску. Для отделения тория от указанных элементов применяются в основном две реакции – осаждение в кислых средах фторида или оксалата тория. Осаждение тория в виде фторида дает более надежные результаты при отделении его от больших количеств железа, алюминия, циркония и урана. Наиболее полно фторид тория осаждается при введении фтористого аммония, особенно в присутствии минеральных кислот.

В качестве иллюстрации приведём одну из методик.

Навеску руды в количестве (20–40) мг помещают в тигель, добавляют 6 капель концентрированной серной кислоты, нагревают до удаления последней, снова добавляют и снова нагревают. Нагревание ведется до тех пор, пока проба руды в тигле не останется в виде густой массы, смоченной серной кислотой. Тигель охлаждают, массу выщелачивают водой, взятой в количестве (20–30) капель (1–1,5 мл) и переносят с осадком в фарфоровую чашечку. Туда же добавляют одну каплю концентрированной соляной кислоты, нагревают до кипения и охлаждают. Охлажденный раствор с осадком отфильтровывают в центрифуге. Осадок промывают 10 каплями воды и снова отфильтровывают на центрифуге. Фильтраты объединяют, добавляют несколько крупинок фторида аммония и тщательно перемешивают. Образующийся осадок фторида тория отделяют от маточника на центрифуге, промывают (10 – 20) каплями воды, вновь фильтруют на центрифуге. Маточник сливают, осадок обрабатывают 40%-ной щелочью, и при перемешивании стеклянной палочкой переносят в фарфоровую чашечку. Чашечку помещают на электроплитку и нагревают (2 – 3) минуты. Затем осадок фильтруют на центрифуге, фильтрат сливают, осадок промывают (10 – 20) каплями воды и отфильтровывают на центрифуге. После удаления фильтрата осадок переносят в фарфоровую чашечку и обрабатывают тремя каплями соляной кислоты и выпаривают досуха. После охлаждения осадок в чашечке смачивают тремя каплями воды, одной каплей насыщенного раствора уксусной кислоты, к раствору добавляют две капли раствора натриевой соли ализаринсульфокислоты. Появление осадка фиолетово-красной окраски указывает на присутствие тория.

## 1.2 Методы определения тория

Определение тория, само по себе не представляющее значительных трудностей, становится длительным и сложным в присутствии сопутствующих элементов. Большинство предложенных методов связано с предварительным отделением примесей, и лишь немногие из них могут применяться непосредственно.

При анализе ториевых руд, монацит сплавляют с перекисью натрия и плав растворяют в воде. Торий и лантан осаждают в виде оксалатов. Затем оксалаты переводят в нитраты нагреванием с азотной кислотой.

В зависимости от поставленной задачи при определении тория используют весовые, объемные, колориметрические и другие методы. Чаще всего рекомендуют весовые методы, особенно если нужна большая точность и число анализируемых образцов невелико. Стандартным методом служит, при условии предварительного отделения соосаждающихся элементов, осаждение тория аммиаком или щавелевой кислотой с последующим прокаливанием до оксида. Осаждение тория в виде фторида не рассматривают как метод его определения, а используют для отделения от Zr, Ni, Nb, Ta и W.

Отделение тория от большинства элементов, кроме Y, Sr и лантанидов, производится в виде оксалата. Широко распространено осаждение тория иодатом калия; при этом, однако, соосаждаются Sc, Ti и Zr, а также 4-валентные Ce и U. При предварительном введении перекиси водорода Ce восстанавливается до трёхвалентного, а уран окисляется до шестивалентного, что предотвращает их осаждение. Для отделения тория также применяется ряд органических реагентов – себациновая, фениларсоновая, и м – нитробензойные кислоты. Для отделения тория от редких земель используются также методы экстракции трибутилфосфатом из азотнокислых растворов и ионного обмена.

В присутствии РЗЭ наилучшими, в смысле полноты разделения, точности и затраты времени, являются методы, позволяющие проводить реакцию в кислых растворах, в частности выделение иодата тория

с последующим осаждением тория в виде оксалата. Использование органических кислот для селективного осаждения тория также находит применение.

При весовом определении тория чаще всего используется осаждение щавелевой кислотой с прокаливанием оксалата до диоксида тория или же осаждение и непосредственное взвешивание двойного иодата калия и тория. В объёмных методах применяют комплексометрическое титрование в присутствии ряда индикаторов. Объёмные методы, обеспечивающие быстроту и удобство работы, применяются для массовых анализов, когда не требуется слишком большая точность. Эти методы, преимущественно косвенные, основаны на осаждении тория в виде труднорастворимых соединений постоянного состава (оксалата, иодата, молибдата и т. д.) и определении его по связанному с ним аниону, либо по избытку осадителя. Из них наиболее точные - иодатный и молибдатный методы. Прямое и косвенное титрование тория трилоном Б после отделения от примесей экстракцией оксидом мезитила стало признанным аналитическим методом. Для косвенного объёмного определения тория рекомендуют также антралиловую и аминосалициловую кислоты, обладающие селективностью по отношению к нему.

Торий может быть осаждён иодатом калия в виде  $4\text{Th}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{KIO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  после чего осадок растворяют в серной кислоте и выделяющийся иод оттитровывают раствором тиосульфата или растворяют в растворе комплексона III, избыток которого оттитровывают сульфатом меди в присутствии 1-(2-пирадилазо)-2-нафтола. С помощью комплексона III можно вести и прямое титрование тория при  $\text{pH}=1,8$ , когда другие элементы не титруются. Квертицин (3,5,7,3,4 – пентаоксифлавоин) с ионами тория в спиртово-водной среде образует соединение жёлтого цвета, которое используют для фотометрического определения. Фотометрическое определение тория можно проводить с арсеназо I, арсеназо II и арсеназо III, или 1-(2-пирадилазо)-резорцина по изменению оптической плотности раствора.

Для определения очень малых количеств тория (до 1 мг) используют колориметрические (спектрофотометрические) методы. В основу колориметрических методов положены реакции образования окрашенных соединений тория с органическими реагентами, чаще всего с тороном (красно-фиолетового цвета) и арсеназо III (сине-зелёного цвета). Таких методов известно немного вследствие недостаточной их чувствительности и избирательности реагентов. Чаще всего для этой цели используют торон или арсоновую кислоту. В некоторых случаях применяют также нефелометрическое определение тория в виде иодата.

Радиометрические методы пригодны для анализа образцов, содержащих торий, лишь при условии установления радиоактивного равновесия. Определение тория затрудняется в присутствии урана. Аналитическое определение тория может проводиться также эманационным методом по торону. При этом через раствор исследуемого препарата продувают непрерывную струю воздуха, увлекающего эманацию тория ( $^{220}\text{Rn}$ ) в эманационную камеру, в которой измеряется радиоактивность газа и сравнивается с радиоактивностью газа, выделяющегося в тех же условиях из эталонного раствора с известным содержанием тория, находящегося в равновесии с продуктами распада.

### 1.3 Весовые методы

Весовая форма, чаще всего применяющаяся для весового определения тория, - его двуокись,  $\text{ThO}_2$ , не гигроскопичная после прокаливании при температурах выше  $950-1000^\circ$ . Бензолсульфинат,  $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_4$ , оксихинолилат,  $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ , пирофосфат,  $\text{ThP}_2\text{O}_7$ , также являются весовыми формами. Однако две последние не всегда можно использовать вследствие непостоянства состава осадков. Обычно до оксида прокаливают гидроксид, пероксид, нитрат, хлорид, перхлорат и оксалат тория. Для перевода в оксид сульфата, пероксисульфата и некоторых других соединений тория, содержащих серу, необходима высокая температура ( $1200^\circ$ ). *m*-Нитробензоат, пикролонат, себакат и многие другие соли органических кислот, а также оксихинолилат и купферронат тория при прокаливании количественно переходят в оксид. Однако в этом случае в качестве меры предосторожности следует пробу сверху покрывать слоем щавелевой кислоты для предотвращения возможного разбрызгивания. Напротив, некоторые другие органические производные тория, как, например, ацетилацетонат, прокалывать не рекомендуется из-за их частичной летучести.

Сильно прокалённый оксид тория чрезвычайно трудно растворим при нагревании с концентрированной серной кислотой и не растворяется даже после сплавления с бисульфатом калия. Для растворения оксида тория используют азотную кислоту, содержащую небольшое количество (0,01-0,05M) плавиковой кислоты или фторосиликата натрия. При сплавлении с карбонатами щелочных металлов  $\text{ThO}_2$  не разлагается. При действии горячей плавиковой кислоты или газообразного фтористого водорода при  $250-700^\circ$   $\text{ThO}_2$  переходит во фторид -  $\text{ThF}_4$ . Растворимость окиси тория в воде при  $25^\circ$  менее, чем  $0,00002 \text{ г ThO}_2$  в 1 л воды ( $7 \cdot 10^{-8} \text{ M/l}$ ).

Осаждение тория в виде гидроксида  $\text{Th}(\text{OH})_4$  происходит количественно при добавлении едких щелочей или аммиака; оксидов некоторых металлов; азидов калия; нитрита натрия; тиосульфата натрия;

слабых органических оснований, таких как анилин, пиридин, хинолин, фенилгидразин, ксилидин, гексаметилентетрамин. При электролизе нитрата тория у анода выделяется осадок гидроксида тория. Образующийся аморфный осадок, не растворимый в избытке реагента, содержит некоторое количество основной соли тория вследствие захвата анионов. Состав наиболее характерных осадков приближается к следующим формулам:  $\text{Th}(\text{OH})_{3,24}(\text{NO}_3)_{0,76}$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_{3,58}\text{Cl}_{0,46}$  и  $\text{Th}(\text{OH})_{3,31}(\text{SO}_4)_{0,35}$ . Поэтому для получения точных результатов при определении тория в виде гидроксида лучше всего исходить из нитрата или хлорида, переход которых в окись происходит легко. Кроме того, для осаждения гидроксида тория лучше использовать аммиак, не содержащий  $\text{CO}_2$ , а не трудноудаляемые едкие щелочи. рН начала осаждения гидроксида тория почти не зависит от концентрации раствора соли тория и характера аниона. Полнота осаждения гидроксида тория зависит от количества осадителя и достигается при добавлении 3,5 эквивалентов его. При осаждении  $\text{Th}(\text{OH})_4$  аммиаком или щелочью в растворе должны отсутствовать реагенты, образующие с торием комплексные соединения, как, например, карбонаты, цитраты и др. Влияние неэлектролитов на выделение гидроксида тория из раствора нитрата едким натром почти всегда возрастает с увеличением в составе их молекулы числа гидроксильных групп и понижается с увеличением количества  $\text{NaOH}$  в ряду: фруктоза > тростниковый сахар > лактоза > мальтоза > глюкоза > маннит > глицерин > гликоль.

При осаждении нитрата тория избытком щелочи в присутствии неэлектролита получается прозрачный коллоидный раствор отрицательно заряженной гидроксида тория, стабильный в течение нескольких дней.  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  способствуют коагуляции гидроксида тория, причем более заметное действие оказывает хлорид магния. Осадок гидроксида тория быстро растворяется в кислотах. Однако после относительно продолжительного выдерживания на воздухе или высушивания растворение происходит значительно медленнее, из-за превращения гидроксида в гидратированный оксид.

Тиосульфат натрия осаждает гидроокись тория из нейтральных или слабокислых растворов. Методика заключается в медленном добавлении раствора тиосульфата натрия к кипящему исследуемому раствору с последующим растворением осажденного гидроксида тория в соляной кислоте для отделения его от серы. Окончательно торий осаждают в виде оксалата. После первого осаждения осадок частично загрязнен РЗЭ, особенно если отношение их к торию велико. В таких случаях необходимо производить три или даже четыре переосаждения. Определению тория тиосульфатом натрия мешают  $\text{Al}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Ti}$  и  $\text{Zr}$ , частично - уран.

Для осаждения  $\text{Th}(\text{OH})_4$  используют анилин, пиридин, хинолин, органические амины, фенилгидразин, гексаметилентетрамин и др. Однако наиболее надежные результаты получены с пиридином и гексаметилентетрамином. Будучи слабым органическим основанием, пиридин создает среду со значением рН, близким к 6,2-6,5, и осаждает количественно гидроксид тория из раствора его хлорида по реакции:



Избыток пиридина снижает диссоциацию образующейся при реакции соли пиридина и способствует устойчивости рН раствора.

Выделение  $\text{Th}(\text{OH})_4$  пиридином на холоду приводит к образованию объемистого аморфного осадка; напротив, при нагревании осадки получаются плотные и легко фильтруемые. Хлорид или нитрат аммония ускоряют коагуляцию и способствуют образованию более плотных осадков гидроксида тория. В присутствии сульфата аммония осаждение гидроксида тория либо неполное, либо не происходит совсем, что связано с образованием довольно прочных комплексных соединений типа  $(\text{NH}_4)_4 [\text{Th}(\text{SO}_4)_4]$  и  $(\text{NH}_4)_8 [\text{Th}(\text{SO}_4)_6]$ . Влияние сульфат-ионов может быть уменьшено введением какой-либо хорошо диссоциирующей аммонийной соли, например  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , понижающей диссоциацию  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Определение тория можно производить в присутствии многих элементов  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и других, образующих при рН 6,2-6,5 устойчивые растворимые комплексы с пиридином.

Наряду с пиридином для определения тория применяют гексаметилентетрамин. Анилин количественно осаждает гидроксид тория из горячих слабокислых разбавленных растворов его хлорида или нитрата. При осаждении из сернокислых растворов повышается расход анилина и увеличивается продолжительность анализа в связи с необходимостью удаления избытка серной кислоты. Анилин добавляют до появления отчетливой мути, после чего происходит выделение гидроксида тория. Жидкость с осадком еще раз разбавляют теплой водой и оставляют в прохладном месте на продолжительное время для осаждения осадка. Последний промывают декантацией теплой водой. В конце промывания иногда происходит псевдоразтворение, чего можно избежать, прибавляя несколько капель анилина к воде. Промытый осадок подсушивают, прокалывают и взвешивают в виде  $\text{ThO}_2$ . Определению мешают  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , также осаждающиеся анилином.

В зависимости от условий получается два различных типа перекиси тория. При осаждении из 1 N (и выше) сернокислого раствора образуется твердое вещество, содержащее два атома перекисного кислорода на один атом тория состава  $\text{Th}(\text{OO})\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (пероксисульфат тория). Из разбавленных растворов получается

плохо кристаллизующееся твердое вещество. Концентрированные минеральные кислоты разлагают перекись тория с выделением кислорода и образованием соответствующей соли тория. При действии концентрированной серной кислоты на перекись тория выделяется озон. Нагревание перекиси тория до 100-105° ведет к потере части активного кислорода. При прокаливании перекись тория переходит в диоксид. При кипячении раствора нитрата тория с перекисью водорода в присутствии мочевины выделяется перекись тория состава  $\text{Th}(\text{OH})_3\text{OON}$ . В воде она не растворяется и разлагается при 120°. Осаждение тория перекисью водорода проводят при 60-80° в нейтральном или слабокислом растворе  $\text{HNO}_3$  в присутствии хлорида или нитрата аммония. Образующийся рыхлый осадок осаждается, фильтруется и промывается кислотой. Осадки перекиси тория следует фильтровать быстро, еще горячими; в противном случае при длительном стоянии вместе с торием соосаждается церий. При осаждении перекиси тория следует избегать сернокислых растворов, так как незначительные количества  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  окисляются перекисью водорода до труднорастворимых сульфатов четырехвалентного церия, осаждающегося вместе с торием. Пероксидный метод дает хорошие результаты при незначительном содержании церия. В присутствии большого его избытка появляется необходимость 3-4-кратного переосаждения. Метод пригоден для количественного определения тория в присутствии других РЗЭ, а также щелочных металлов, бора, бериллия и мышьяка. При определении малых количеств тория в присутствии больших количеств урана получают заниженные результаты. Цирконий предварительно отделяют, в противном случае полнота осаждения тория не достигается; титан не мешает.

Осаждение тория в виде оксалата является широко распространенным методом; оно производится в кислом растворе, что позволяет отделить торий от некоторых других элементов. В качестве осадителя в данном случае чаще всего пользуются насыщенным раствором щавелевой кислоты. Оксалат аммония для осаждения тория не рекомендуется, так как последний образует растворимый комплекс состава  $(\text{NH}_4)_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ . Оксалат тория осаждают из горячего раствора соли тория, содержащего не более 4-5% по объему соляной или азотной кислоты. Вследствие заметной растворимости оксалата тория в сильнокислых растворах, для количественного выделения тория необходим жесткий контроль кислотности. Однако при добавлении избытка  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  может быть достигнута полнота выделения в 2*N* кислоте. Обычно при этом образуется гексагидрат  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Необходимо считаться с тем, что оксалат тория имеет тенденцию захватывать небольшие количества сульфат-ионов. Последнее обстоятельство делает обязательным длительное прокалывание осадков при высокой температуре (1200°) для перевода оксалата тория в оксид. Так как на природу осадков оксалата тория оказывают влияние температура и кислотность раствора, осаждение рекомендуют вести при повышенной кислотности избытком щавелевой кислоты и при нагревании. При этом получают плотные, легкофильтрующиеся осадки. Для растворения оксалата тория используют нагревание с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , либо длительное кипячение с  $\text{HNO}_3$ . Вследствие комплексообразования оксалат тория растворяется также в растворах, содержащих избыток оксалата, карбоната или ацетата аммония. Из таких растворов торий выделяется при подкислении или сильном подщелачивании. Растворимость  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в воде определяется величиной  $2,3 \cdot 10^{-2}$  г/1000г раствора. Фильтрование выделенных осадков оксалата тория производят не раньше чем через 6 час после осаждения; чаще всего их оставляют на ночь. Промывная жидкость - теплый разбавленный раствор щавелевой кислоты. Осадки прокалывают до окиси при 950 - 1100°. Оксалатное осаждение в кислом растворе позволяет отделить торий от Ca, Sr, Ba, Ag, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Pb и Bi, однако, если они присутствуют в больших количествах, то загрязняют оксалат тория, и тогда требуется либо предварительное отделение их каким-либо другим методом, либо переосаждение. У циркония имеется тенденция соосаждаться с торием, однако он может быть удержан в растворе избытком щавелевой кислоты. В присутствии ионов уранила или железа в растворе должен быть избыток щавелевой кислоты, так как значительное ее количество расходуется на комплексообразование с указанными ионами. Четырехвалентный уран осаждается вместе с торием. Оксалатным осаждением может быть достигнуто отделение от галлия.

Осаждение тория в виде фторида  $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  производят либо плавиковой кислотой, либо фторидами щелочных металлов в кислом растворе. Для отделения образующихся осадков рекомендуют использовать центрифугирование, но не фильтрование. Правда, малые количества фторида тория могут быть быстро отфильтрованы в присутствии носителя - хлорида ртути. Фторид тория практически не растворим в азотной кислоте и царской водке; растворяется в концентрированном растворе карбоната аммония или бикарбоната натрия, из которых торий можно выделить едким натром в виде гидроокиси. Растворимость фторида тория в воде незначительна и составляет 0,17 мг/л. В плавиковой кислоте фторид тория практически не растворим, но растворяется в насыщенном растворе нитрата алюминия.

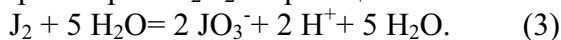
Свежеосажденный фторид тория несколько растворим в избытке нитрата тория. Фторид тория растворяется также в реагентах, образующих с фтором комплексы, например в борной кислоте. При

взаимодействии с горячей концентрированной серной кислотой фторид тория переходит в сульфат. При упаривании с хлорной кислотой фторид тория медленно растворяется. При высушивании и слабом прокаливании фторид тория теряет кристаллизационную воду, а также некоторое количество фтора. При прокаливании незначительных количеств фторида тория при  $1000^{\circ}$  - переходит в окись. Определению тория в виде фторида мешают элементы, дающие нерастворимые фториды, например, РЗЭ,  $U^{IV}$ ,  $Ce^{IV}$  и щелочноземельные металлы. При определении малых количеств тория взвешивание осадка производят после непосредственного прокаливании фторида до окиси. При больших количествах фторида тория осадок переводят в гидроокись или сульфат, затем торий осаждают в виде оксалата и прокаливают до окиси. Для определения малых количеств тория, порядка 10-50 мг, метод очень надежен. Практически метод осаждения фторида тория чрезвычайно важен для отделения тория от различных элементов, образующих растворимые комплексы с фторидами или же растворимые фториды. Так, например, достигается отделение от Nb, Ta, W, Fe и др. Комплексные фторцирконат и фтортитанат не очень сильно растворимы и могут осаждаться вместе с торием в случае присутствия в растворе избытка щелочных металлов. Гафний ведет себя аналогично. Метод часто применяют при анализе ториевых амальгам, а также при определении следов тория в рудах.

Иодатный метод является чрезвычайно распространенным и используется для определения тория в присутствии РЗЭ. Его рассматривают как стандартный метод при выделении тория из монацита. Преимущества метода - сравнительная быстрота выполнения и пригодность для определения тория в рудах. В качестве реагентов используют иодат или периодат калия и йодную кислоту. Обычно реакцию осаждения иодата тория  $Th(JO_3)_4$  иодатом калия проводят примерно в  $6N$  азотнокислом растворе. Для определения следов тория раствор должен быть  $0,5N$  по  $HNO_3$ , так как при более высокой кислотности не достигается количественное выделение иодата тория, правда, избыток иодата понижает растворимость иодата тория. Определению мешают Zr и Ti.  $U^{IV}$  и  $Ce^{IV}$  осаждающиеся иодатом вместе с торием. Поэтому первый предварительно окисляют перекисью водорода; для восстановления церия используют перекись водорода или сернистую кислоту. Небольшие количества фосфатов не мешают. Обычно метод состоит в осаждении иодата тория иодатом калия из холодного раствора, промывании полученного осадка раствором, содержащим иодат калия и азотную кислоту, растворении в избытке азотной кислоты, переосаждении в виде иодата. Следует особенно подчеркнуть, что вследствие заметной растворимости иодата тория осаждение и промывание осадка должны производиться в присутствии иодат-иона. Осадок  $Th(JO_3)_4$  трудно отмывается от адсорбированного иодата калия и азотной кислоты. Метод позволяет определять примерно 99% Th. Переосажденный иодат тория растворяют в соляной кислоте в присутствии диоксида серы. Затем из полученного раствора аммиаком осаждают гидроксид тория, растворяют его вновь в соляной кислоте и окончательно осаждают гидроксид аммиаком с последующим прокаливанием его до оксида. При кипячении же с водным раствором щавелевой кислоты йодат тория переходит в оксалат с выделением йода. Такой способ особенно рекомендуется для малых количеств тория. В тех случаях, когда нужно удалить Ti или Zr, в конце анализа вводят дополнительно стадию осаждения тория щавелевой кислотой. При таком сочетании йодатного и оксалатного методов торий можно отделить от большинства катионов.

Для осаждения иодата тория в виде плотного, легко фильтруемого осадка используют образование иодат-иона непосредственно в исследуемом растворе. Известно три способа получения иодат-иона для осаждения тория из гомогенного раствора.

1. Окисление иода до иодата 30%-ным раствором  $H_2O_2$  по реакции



В присутствии церия и фосфат-ионов осадок иодата тория не образуется, что является недостатком метода.

2. Гидролиз иодилиодата  $J_2O_4$  по реакции



3. Восстановление периодата органическими соединениями. Для осаждения иодата тория из гомогенного раствора удобнее всего получать иодат-ион восстановлением периодата этиленгликолем, образующимся при гидролизе  $\beta$ -оксиэтилацетата (этилендиацетат может быть использован аналогичным образом). Восстановление периодата гликолем происходит по реакции



Дальнейшее восстановление иодата до иода происходит медленно при концентрации  $HNO_3$  ниже  $4,5N$ . Это обстоятельство позволяет осуществлять осаждение тория в сравнительно сильно азотнокислой среде, в которой иодаты трехвалентных РЗЭ. растворимы. При этом лантан соосаждается лишь на 0,49, а иттрий - на 0,075%. При использовании двухкратного осаждения метод обеспечивает количественное отделение тория от больших количеств РЗЭ и фосфатов. Мешают Zr, Ti,  $Sn^{IV}$  и  $Fe^{III}$ . Уран не мешает. Метод эффективен для определения тория в монацитовом песке.



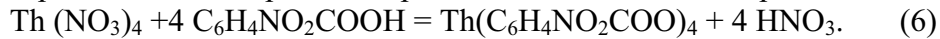
Торий выделяют в виде пирофосфата или гипофосфата; ортофосфат тория специфического аналитического значения не имеет вследствие растворимости в кислотах. При добавлении пирофосфорной кислоты или пирофосфата натрия к растворам солей тория при нагревании осаждается пирофосфат тория  $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , легко растворимый в избытке пирофосфата с образованием комплекса  $\text{Na}_4[\text{Th}(\text{P}_2\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Пирофосфат тория растворяется в растворах карбоната аммония, а также оксалата аммония или калия. Из таких растворов торий полностью осаждается при кипячении с избытком  $\text{NaOH}$ , но не  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Большой избыток последней осаждает смесь оксалата тория и пирофосфата. Для количественного осаждения пирофосфата тория кислотность должна быть  $0,3N$  по соляной кислоте. Если кислотность слишком низка, некоторое количество тория может остаться в растворе в виде комплексного пирофосфата. При добавлении сильной кислоты к раствору, содержащему  $\text{Na}_4[\text{Th}(\text{P}_2\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , последний разрушается с выделением пирофосфата тория. При кислотности более высокой, чем  $0,3N$ , кислота оказывает растворяющее действие на пирофосфат тория. Для разложения пирофосфата тория используют кипячение с серной кислотой и перхлоратом аммония, после чего торий осаждают в виде гидроокиси едким натром. Однако лучше всего для растворения выделенного осадка  $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  производить кипячение с 10-15%-ным раствором  $\text{NaOH}$ .

Пирофосфаты  $\text{Ce}^{111}$  и других РЗЭ не осаждаются при указанной кислотности.  $\text{Zr}$  и  $\text{Ti}$  осаждаются при тех же условиях, что и  $\text{Th}$ . Поэтому вводят дополнительную обработку щавелевой кислотой. При небольших навесках пирофосфат тория взвешивают непосредственно. Для этого осадок высушивают, отделяют от фильтра, последний сжигают при возможно низкой температуре, а золу добавляют к основной массе осадка. Прокаливают 15 мин.; длительное прокалывание приводит к незначительным потерям  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ошибка определений  $\pm 0,6-0,8\%$ . Метод применяют для серийных анализов монацита.

Гипофосфат тория  $\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  получается при взаимодействии раствора нитрата тория с гипофосфатом натрия или с фосфорноватой кислотой. Гипофосфат тория - белый аморфный порошок, нерастворимый в воде, разбавленных или концентрированных кислотах и щелочах. Растворимость  $\text{ThP}_2\text{O}_6$  в  $4N$   $\text{HCl}$  при  $25^\circ$  равна  $1,65 \cdot 10^{-4}$  М/л, в  $6 N$   $\text{HCl}$   $-2,1 \cdot 10^{-4}$  М/л. Соединение прокаливается до пирофосфата тория. Осаждение гипофосфата тория следует производить в растворах, содержащих в среднем 10%  $\text{HCl}$  или 15-20% свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для 0,2-0,25 г  $\text{ThO}_2$ . При этих условиях с торием соосаждаются лишь  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  и  $\text{U}^{\text{IV}}$ . Однако влияние этих элементов довольно легко устранимо. Соосаждение титана снижается добавлением  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; при этом одновременно достигается восстановление  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  до трехвалентного состояния. Гипофосфат тория, осажденный при кипячении, плохо фильтруется. Поэтому рекомендуют фильтровать через двойной фильтр (синяя лента). Если не требуется особенно большая точность, осадок гипофосфата переводят прокалыванием в платиновом тигле до постоянного веса в пирофосфат  $\text{ThP}_2\text{O}_7$ . Окисление при этом не полное, поэтому рекомендуется предварительно переводить соединение в оксалат. Тогда определение осуществляется в виде  $\text{ThO}_2$ . Высушенный осадок гипофосфата тория вместе с фильтром помещают в платиновую чашку, обрабатывают его концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и медленно нагревают до кипения. Для ускорения обугливания фильтра добавляют время от времени небольшое количество  $\text{NaNO}_3$  до просветления раствора. Процесс продолжается 2 часа. Затем удаляют избыток серной кислоты. Влажный остаток растворяют в воде. Однако растворение как в воде, так и в кислотах происходит медленно и неполностью. Поэтому водную суспензию слабо подщелачивают аммиаком и кипятят несколько минут в платиновой чашке до перехода порошкообразной массы в хлопьевидную, затем сильно подкисляют, недолго кипятят. Нерастворившуюся часть фильтруют, после чего из кислого фильтрата при кипячении обычным способом осаждают оксалат тория. При этом торий переводят в весовую форму и отделяют от  $\text{Zr}$  и  $\text{Ti}$ . Рекомендуется также несколько более простой способ обработки осадка. В этом случае осадок гипофосфата тория прокалыванием переводят в пирофосфат. Последний смешивают с 10 кратным количеством смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  и сплавляют в платиновом тигле до получения прозрачного плава. После охлаждения его выщелачивают водой, и нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают раствором соды, а затем 5%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . При промывании одной водой осадок проходит через фильтр. Промытый осадок влажным озоляют в платиновом тигле и прокалывают в муфеле до постоянного веса. При этом получается не совсем чистая окись тория. Поэтому лучше всего подвергнуть оксид повторному сплавлению, плав растворить в  $\text{HCl}$ , осадить оксалат тория щавелевой кислотой и прокалить до  $\text{ThO}_2$ . Селективное осаждение тория в виде гипофосфата  $\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$  используют для количественного его определения в присутствии РЗЭ и иттрия. Преимущества метода - возможность непосредственного однократного осаждения тория как из соляно-, так и из серноокислого раствора. Недостатки - чрезвычайно продолжительная и трудоемкая операция фильтрования и перевода гипофосфата тория в весовую форму. Так как выделение из серноокислой среды осложняется осаждением двойных сульфатов щелочных металлов и РЗЭ цериевой подгруппы, лучше использовать соляно- или азотнокислые среды. Для выделения следов тория используют гипофосфат

висмута. Чувствительность метода при осаждении тория гипофосфатом натрия при использовании 6%-ного солянокислого раствора составляет 0,0001 г ThO<sub>2</sub> в 1 мл. Метод используют при анализе монацита.

Нитробензойные кислоты (*o*-, *m*- и *p*-изомеры) количественно осаждают торий из нейтральных растворов нитратов. Однако для определения тория рекомендуется *m*-нитробензойная кислота, как наиболее растворимая. При взаимодействии тория с *m*-нитробензойной кислотой образуется объемистый осадок состава Th(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>COO)<sub>4</sub>. *m*-Нитробензоат тория практически не растворим в воде, но легко растворяется в минеральных и уксусной кислотах. Он растворим в разбавленной азотной кислоте, выделяющейся в свободном состоянии при осаждении тория *m*-нитробензойной кислотой по реакции:



Сухой остаток сильно электризуется при перемешивании, и, чтобы избежать потерь, его всегда переносят во влажном состоянии. Перед прокаливанием до ThO<sub>2</sub> осадок *m*-нитробензоата предварительно осторожно сжигают. Определению тория *m*-нитробензойной кислотой мешают Ce<sup>IV</sup>, Zr, станнат натрия и SnCl<sub>2</sub>, а также нитраты Hg<sup>I</sup> и Hg<sup>II</sup>. Fe<sup>III</sup> и U<sup>IV</sup> образуют окрашенные соединения, но не осаждаются. РЗЭ в описанных условиях не осаждаются. Тем не менее, при содержании их в анализируемом растворе в значительных количествах происходит частичное соосаждение с *m*-нитробензоатом тория, что приводит к необходимости двух- или даже трехкратного переосаждения последнего. *m*-Нитробензойную кислоту используют также для определения миллиграммовых количеств тория в присутствии больших количеств урана. При анализе монацита торий и РЗЭ отделяются сначала щавелевой кислотой и таким образом освобождаются от фосфорной кислоты и циркония. Промытые оксалаты переводят едким кали в гидроокиси, которые после отмывания от щелочи растворяют в разбавленной HNO<sub>3</sub> (1:5), и полученный раствор упаривают досуха для полного удаления HNO<sub>3</sub>. Перед осаждением тория *m*-нитробензойной кислотой восстанавливают церий диоксидом серы для предотвращения соосаждения его с торием. Метод используется для определения тория в минералах.

Торий осаждается спиртовым раствором фумаровой кислоты, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, из нейтральных нитратных растворов, содержащих 40% спирта по объему, при температуре кипения. Высушенный при 105° осадок гигроскопичен при хранении на воздухе. Вместе с торием фумаровой кислотой осаждаются Ag, Hg<sup>I</sup> и Hg<sup>II</sup>. Zr. Определению не мешают La, Ce<sup>III</sup>, Nd, Pr, Sm, Gd, а также Y. Метод определения тория фумаровой кислотой в присутствии РЗЭ цериевой подгруппы не уступает по точности тиосульфатному или оксалатному методам. Расхождение между параллельными пробами составляет 0,04-0,14%. Хотя метод трудоемок, но он рекомендуется для определения тория в монаците.

Пикролоновая кислота C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> количественно осаждают торий из раствора его нитрата, содержащего 3% свободной CH<sub>3</sub>COOH, при pH 3 и температуре кипения. Кристаллический воздушно-сухой осадок Th(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>)<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O содержит 17,82% Th. Полное обезвоживание соединения происходит при 125°. Окончательное определение тория производится в виде ThO<sub>2</sub>. Для перевода пикролоната тория в оксид соединение разлагают хлорной кислотой с последующим переводением в гидрооксид и оксалат или прокаливают непосредственно в присутствии твердой щавелевой кислоты. Определению мешают РЗЭ, Ca, Pb, Cu и щелочные металлы, также осаждающиеся пикролоновой кислотой. Присутствие аммонийных солей препятствует осаждению пикролоната тория.

Фениларсоновая кислота (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) в буферном уксуснокислом растворе (pH 1-3) осаждает фениларсонат тория в виде труднорастворимого осадка, Th(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Осадок растворим в соляной кислоте, но не растворяется в избытке уксусной кислоты. Высушенный осадок фениларсоната тория не является весовой формой. В случае длительного прокалывания при 1000° чистого фениларсоната тория до ThO<sub>2</sub> результаты искажаются вследствие захвата следов мышьяка осадком. Оксид тория, свободный от мышьяка, можно получить при сжигании осадка в тигле Розе в токе водорода с последующим прокалыванием при 1000°. Перевод фениларсоната в оксалат позволяет не только удалить мышьяк, но и отделить Zr, Hf и Ti. Вместе с торием фениларсоновой кислотой осаждают также Fe, Al и U<sup>IV</sup>. Церий предварительно восстанавливают до трехвалентного состояния сернистой кислотой. Другие РЗЭ осаждаются лишь частично; поэтому в случае их присутствия необходимо переосаждение.

Торий с ферроном (7-иод-8-оксихинолин-5-сульфо кислота, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>NSJ) образует при pH 2-3,5 труднорастворимый, легко фильтрующийся осадок желтого цвета. Торий определяют в виде ThO<sub>2</sub> после прокалывания осадка. Большинство элементов не мешает определению тория ферроном; среди них - РЗЭ, ванадий, ниобий, титан и др. Железо, серебро, ртуть и медь, напротив, соосаждаются вместе с торием. Сульфат-ионы мешают определению, так как в их присутствии не достигается полнота осаждения тория ферроном.

Себациновая кислота, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, осаждает торий из нейтральных растворов нитрата. Осадок прокаливают до окиси тория. Fe, Al, U, Zr и Ti также осаждаются себациновой кислотой. Поэтому торий

предварительно отделяют в виде оксалата. РЗЭ себаценовой кислотой не осаждаются, но осаждаются себаценом аммония, поэтому в случае необходимости переосаждения следует полностью разрушить себаценовую кислоту, так как при нейтрализации кислого раствора себацата тория аммиаком образуется себацат аммония.

Осаждение тория бензолсульфиновой кислотой или ее бром- и иодзамещенными производят из горячих растворов избытком кислот или их натриевых солей. Кристаллические осадки высушивают при 110—120° и взвешивают в виде соединений постоянного состава  $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_4$ ,  $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_2)_4$  и  $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{SO}_2)_4$ . Бензолсульфинат натрия успешно используется для отделения тория от РЗЭ и определения его в монаците и других минералах.

8-Оксихинолин,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ , образует с торием два клешневидных соединения, содержащих 4 или 5  $\text{M}$   $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$  на атом тория. При взаимодействии тория с оксихинолином в слабоуксуснокислом растворе в присутствии ацетата аммония в зависимости от температуры получают две окрашенные формы: при 50° - желтая форма  $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$ , а при 70° и выше - оранжевая форма  $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ . Клешневидные соединения тория с оксихинолином растворимы в органических растворителях, например, в хлороформе. Определение тория с 8-оксихинолином может выполняться взвешиванием воздушно-сухого остатка оксихинолината тория, прокаливанием его до оксида в присутствии щавелевой кислоты нагреванием до 1000°, броматометрическим титрованием остатка оксихинолина как макро-, так и микроаналитическим путем. Количественное осаждение оксихинолината тория осуществляется из буферного ацетатного раствора при значениях pH 4,4-8,8. Если торий определяют в виде  $\text{ThO}_2$ , то осадок оксихинолината прокаливают при 1000° в присутствии щавелевой кислоты для предотвращения возможной, хотя и незначительной, летучести соединения. Реакция тория с оксихинолином не избирательна; поэтому определение возможно лишь в присутствии немногих металлов.

Определение тория с купферроном (аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ ) проводится в холодном растворе, содержащем свободную минеральную или органическую кислоту. Следует отметить, что количественное осаждение тория купферроном из сернокислого раствора не достигается при  $\text{pH} < 4$ . В уксуснокислом растворе торий осаждается количественно при условии отсутствия свободной серной кислоты. Для промывания осадка купферроната тория используют холодные растворы реагента. Прокаливание выделенных осадков должно производиться очень осторожно из-за бурного выделения газообразных продуктов. Осаждение тория купферроном не специфично, так как при этом соосаждается ряд элементов. Поэтому перед выделением купферроната тория необходимо производить предварительное отделение щелочных и щелочноземельных металлов аммиаком; элементов сероводородной группы - сероводородом; Fe, Ni, Co и Mn - сульфидом аммония в растворе тартрата аммония. Требуется отделение Zr,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{U}^{\text{IV}}$ , V и Si.  $\text{U}^{\text{VI}}$  купферроном не осаждается.

Определение тория с таннином производится из слабокислых, нейтральных или аммиачных растворов. Образуется чрезвычайно объемистый, но хорошо фильтрующийся осадок. Реакция с таннином не специфична, так как вместе с торием соосаждаются и многие другие металлы - Ta, Nb, Ti, Zr, Al. РЗЭ и бериллий осаждаются только из аммиачного раствора. После прокаливании осадков торий определяют взвешиванием в виде  $\text{ThO}_2$ .

Фенилфосфиновая кислота,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_2\text{PO}_3$ , количественно осаждают торий в виде  $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при pH 0,5. Соединение высушивают при 140-180° и непосредственно взвешивают. Метод пригоден для определения тория как в присутствии висмута, так и РЗЭ.

*n*-Аминосалициловая кислота,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ , ПАСК, полностью осаждают торий в интервале pH 4-5,6 в присутствии небольшого количества  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Осадок легко фильтруется и промывается. Весовым путем торий определяют после прокаливании осадка до  $\text{ThO}_2$ .

При взаимодействии тория со стеариновой кислотой  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$  образуется аморфный, объемистый осадок. Метод удовлетворителен только для определения тория в чистых растворах, так как Ce и другие природные спутники тория также осаждаются; pH осаждения тория стеариновой кислотой не влияет на результаты анализа.

Пирогаллол,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ , используют для определения тория лишь в растворах его чистых солей. Количественное осаждение тория пирогаллолом происходит в интервале pH 5-6 в присутствии  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

## 1.4 Объемные методы

При ацидиметрическом определении, торий осаждают избытком титрованного раствора едкого натра. После фильтрования и промывания осадка определяют избыток реагента путем обратного титрования раствором кислоты. Метод применяют ограниченно вследствие затруднений, связанных с вымыванием щелочи из осадка, а также из-за непригодности его в присутствии элементов, образующих гидроокиси.

Определение тория можно проводить с ферроцианидом. Кривая потенциометрического титрования 0,005 *M* раствора  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  раствором  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  при 70° имеет точку перегиба, соответствующую образованию соединения  $\text{Th}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Конечная точка титрования сдвигается в присутствии солей щелочных металлов. В случае одновременного присутствия Th, La и Ce на кривой получается только одна точка перегиба, соответствующая суммарному содержанию всех трех элементов

Метод объемного определения тория в виде оксалата предусматривает титрование перманганатом щавелевой кислоты, связанной с торием, либо титрование непрореагировавшего ее избытка. Точные результаты получаются лишь в том случае, когда начальное осаждение проводится путем медленного добавления раствора соли тория к избытку раствора щавелевой кислоты. Метод применяют для определения малых количеств тория (0,3-30 мг), в частности - в крови и мускульных тканях. Метод не применим в присутствии элементов, образующих с оксалатами нерастворимые или комплексные соединения.

При титровании раствора нитрата тория оксалатами калия или аммония установление эквивалентной точки возможно потенциометрическим методом. Индикаторным электродом служит платиновая проволочка, а электродом сравнения - 0,1 *N* каломельный электрод. Для титрования используют 0,1 *M* раствор оксалата аммония или калия в нейтральном или слабокислом растворе (рН 6,8-6,9) при 25 или 60-70°. Титрование проводят в водном растворе, так как в растворах, содержащих спирт или ацетон, эквивалентная точка неотчетлива. При титровании 0,1 *M* раствором оксалата калия или аммония скачок потенциала в эквивалентной точке при 25° составляет 25 мВ, а при 60-70° - 70 мВ. В присутствии РЗЭ метод не применим.

Интересен метод косвенного определения тория, использующий высокочастотное титрование раствора нитрата тория щавелевой кислотой. Высокочастотное титрование приводит к получению отчетливых воспроизводимых конечных точек, совпадающих с вычисленными эквивалентными точками. Для определения конечных точек при титрованиях, основанных на реакциях нейтрализации, осаждения, окисления-восстановления или образования растворимых комплексов, предложены специальные приборы - осциллометры. Ячейку, содержащую исследуемый раствор, помещают в контур высокочастотного осциллятора, и в процессе титрования регистрируют изменения ее полной проводимости. Точку эквивалентности определяют по перегибу кривой на графике, построенном в координатах: изменение частоты - количество реагента. Здесь не требуется химических индикаторов, электродов или какого-либо другого физического контакта с раствором. Косвенный метод определения тория щавелевой кислотой заключается в добавлении нитрата тория к избытку стандартного раствора щавелевой кислоты. Избыток щавелевой кислоты затем определяют высокочастотным титрованием установленным раствором нитрата тория, без предварительного удаления осадка. При косвенном титровании рекомендуется присутствие лишь умеренного избытка щавелевой кислоты. Такие элементы, как Ti и Zr, которые оказывают некоторое влияние на количественное определение при весовом методе, могут присутствовать в небольших количествах, не давая заметной ошибки. Титрованию мешают РЗЭ, иттрий и скандий, а также Fe, Bi, Pb, Ag и Hg, катионы, образующие комплексы с оксалат-ионом, анионы, реагирующие с торием: фториды, фосфаты, тартраты и большие количества сульфата. Хлориды, нитраты, перхлораты не мешают определению.

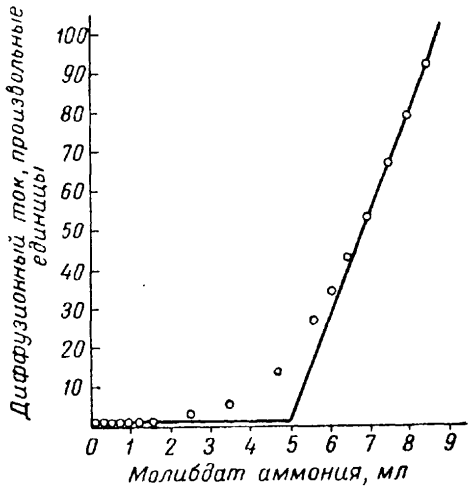
Определение тория с фторидом основано на образовании торием с индикатором SPADNS сине-фиолетового комплексного соединения. При титровании раствора нитрата тория стандартным раствором фторида натрия последнее разрушается и в конечной точке происходит резкое изменение окраски индикатора от сине-фиолетовой к красной. Титрование производят при рН 3,09 в присутствии буфера  $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{HCl}$ . Мешают Zr, Ti, катионы, образующие нерастворимые фториды, а также такие анионы, как фосфаты, молибдаты, оксалаты и др.

Известен также метод амперометрического титрования тория фторидом, основанный на том, что при добавлении стандартного раствора фторида натрия к раствору, содержащему торий и ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , торий осаждается количественно до начала реакции между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и ионами фтора ( $\text{Fe}^{3+}$  служит индикаторным ионом). Раствор нитрата тория (рН 2-2,4), 50%-ный по спирту, титруют раствором фторида натрия известной концентрации на фойе 0,2 *M*  $\text{NaClO}_4$  в присутствии 0,001 *M*  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ . В начале титрования величина тока не меняется, но к концу быстро уменьшается и в точке эквивалентности становится равной нулю. Электролиз ведут при 0 В по отношению к насыщенному каломельному электроду. Для снятия полярограмм используют ручной полярограф с капельным ртутным электродом и обычной Н-образной ячейкой, соединенной агар-агаровым мостиком с насыщенным каломельным электродом. Большой солевой фон мешает определению тория; поэтому предварительно необходимо отделить торий от избытка минеральных кислот и их солей.

Для определения тория в виде иодата применяют либо иодометрическое титрование с крахмалом в качестве индикатора, либо потенциометрическое титрование нитрата тория непосредственно иодатом калия. При иодометрическом титровании осаждают торий в виде иодата, и по количеству иодата, связанного с торием, судят о содержании последнего в исследуемом растворе. Метод применим для определения тория в

присутствии РЗЭ и иттрия. Метод применяется для определения тория и церия при их совместном при условии предварительного восстановления  $Ce^{IV}$  до  $Ce^{III}$  3%-ной перекисью водорода.

Определение тория с молибдатом аммония производится как прямым титрованием солей тория реагентом, так и косвенным методом, основанным на осаждении тория в виде нормального молибдата  $Th(MoO_4)_2 \cdot xH_2O$  с последующим восстановлением и титрованием молибдена, связанного с торием. Для



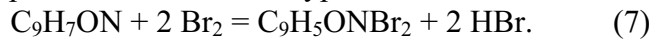
установления точки эквивалентности используют индикаторы дифенилкар-базид и ферроин, а также методы потенциометрического и амперометрического титрования. Возможно прямое и косвенное титрование тория.

Амперометрическое титрование тория молибдатом аммония основано на восстановлении избытка молибдат-иона на ртутном капельном электроде при потенциале  $-0,95$  В относительно насыщенного каломельного электрода в кислом растворе, содержащем NaCl. Кривая амперометрического титрования тория молибдатом аммония представлена на **Рис. 1**.

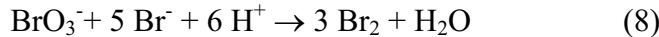
**Рис. 1.** Типичная кривая амперометрического титрования нитрата тория молибдатом аммония.

В присутствии  $ClO_4^-$ -иона высота волны молибдат-иона возрастает в десять раз по сравнению с предельным током в соляно- или фосфорнокислой среде. Нитрат- и сульфат-ионы мешают титрованию тория молибдатом аммония.

Определение тория с оксихинолином можно произвести объемным путем при титровании хорошо промытого осадка  $Th(C_9H_6ON)_4$  раствором бромид-броматной смеси после растворения его в соляной кислоте. Титрование тория в виде оксихинолината основано на бромировании остатков оксихинолина, связанного с торием, до 5,7-дибромоксихинолина по уравнению

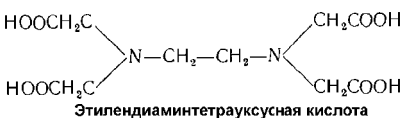


При достижении эквивалентной точки раствор окрашивается в слабо-желтый цвет свободным бромом:

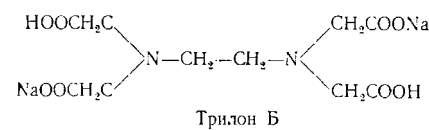


В качестве индикатора применяется 1%-ный раствор индиго-кармина (переход окраски от синей через зеленую к желтой) или 0,2%-ный спиртовой раствор метилового красного, который обесцвечивается при первом появлении брома.

Важным методом является трилометрическое титрование тория. Щелочные соли нитрилтриуксусной и этилендиаминтетра-уксусной кислот способны образовывать со многими катионами, в том числе и с торием, чрезвычайно прочные клешневидные комплексные соединения. Эти кислоты, как и некоторые другие аминополикарбоновые кислоты, обладающие тем же свойством названы комплексонами, а их натриевые соли - трилонами:

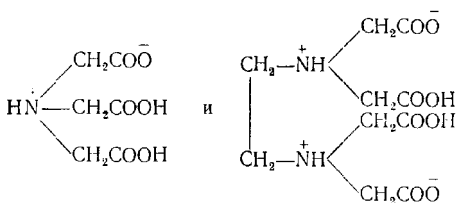


(9)



(10)

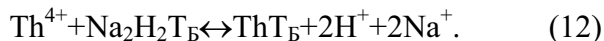
Вследствие того, что нитрилтриуксусная и этилендиамин-тетрауксусная кислоты имеют бетаиновое строение:



(11)

протоны, связанные с аминным азотом, диссоциируют значительно труднее, чем протоны карбоксильных групп, и отщепляются лишь в результате реакций комплексообразования. При этом координационная связь с катионом осуществляется через атомы кислорода карбоксильных групп и атомы азота. Свободные координационные связи металла насыщаются либо молекулами воды, либо другими заместителями. Анион этилендиаминтетрауксусной кислоты образует с торием комплексные соединения при молярных соотношениях тория к комплексону 1:1 и 1:2.

Трилометрическое титрование тория двуназатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) основано на образовании его растворимого комплекса и выделении при этом свободных ионов водорода по реакции:



Количественное определение тория может осуществляться как прямым титрованием иона тория двузамещенным этилендиаминтетраацетатом натрия, так и обратным титрованием непрореагировавшего избытка реагента стандартным раствором нитрата тория, либо алкалиметрическим титрованием выделенных при комплексообразовании ионов водорода, эквивалентных количеству тория. Для определения конечной точки при титровании тория трилоном Б применяют как физико-химические так и химические методы, использующие некоторые органические соединения, образующие с торием окрашенные комплексы, менее прочные, чем комплексы тория с трилоном Б. При этом в конечной точке титрования происходит полное освобождение индикатора и соответствующее изменение окраски раствора. Титрование тория трилоном Б производят в кислой среде (рН 2,3—3,4), что даёт возможность получить отчетливую точку эквивалентности. Кроме того, при этих условиях сравнительно немногие катионы образуют комплексы с трилоном Б и поэтому не мешают. В качестве индикаторов используют ализариновый красный S и пирокатехиновый фиолетовый. Ализариновый красный S является кислотно-основным индикатором (область рН перехода окраски 3,8-5,0). При использовании индикатора ализаринового красного S не мешают ионы Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Cr, Mn, Co, Ag, Zn, Cd и UO<sub>2</sub>, но мешают титанил, цирконил, Се<sup>III</sup>, ванадил, Fe<sup>III</sup>, Ni, Cu<sup>II</sup>, Sn<sup>II</sup> и Sn<sup>IV</sup>, Pb и Bi. Определение тория в присутствии урана возможно до соотношения Th:U=1 : 500.

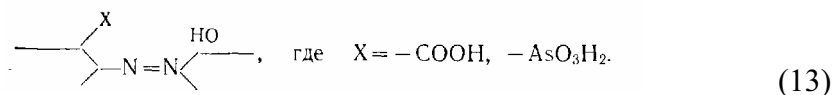
Анионы, образующие осадки или комплексы с торием (фосфаты, фториды, оксалаты, сульфаты и анионы миндальной кислоты), должны быть предварительно удалены из исследуемого раствора.

В случае присутствия в исследуемом растворе мешающих примесей, предварительно производят экстракцию тория окисью мезитила, обеспечивающую отделение его от ряда сопутствующих элементов, в том числе от РЗЭ и от больших количеств фторидов и фосфатов. Метод прямого титрование в присутствии цветных индикаторов заключается в прямом титровании тория стандартным раствором трилона Б в присутствии внутреннего индикатора (ализарин красный S или хромазурол S), дающего резкий переход окраски в эквивалентной точке. Обратное комплексометрическое определение тория основано на оттитровывании непрореагировавшего избытка трилона Б стандартным раствором нитрата тория при рН 3-5.

## 1.5 Колориметрические и спектрофотометрические методы

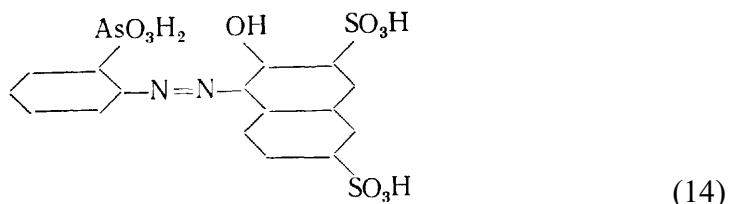
Несмотря на то, что в настоящее время известно довольно много цветных реакций на торий, для его колориметрического определения используют лишь некоторые из них вследствие недостаточной чувствительности и избирательности.

Цветные реакции с торием дают окрашенные реагенты, образующие с ним комплексные соединения и содержащие функциональные атомные группировки, например



Особенно характерно для тория, когда реагент содержит остаток - AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> и гидроксильную группу в другом орто-положении к азогруппе, т. е. когда X=-AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>.

Торон (бензол-2-арсоновая кислота-<1-азо-1>-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота) позволяет с большой чувствительностью определять торий в присутствии некоторых сопутствующих элементов и РЗЭ.



Растворы *торона* в воде или разбавленных кислотах окрашены в оранжевый цвет; разбавленные его растворы - желтые. В присутствии тория образуется красно-малиновый осадок, в разбавленных растворах - красное окрашивание. В соляно- или азотнокислых растворах такую цветную реакцию дает только торий.

С торием в слабокислой среде даёт фиолетовую окраску, нафтазарин - пурпуровую или фиолетовую, хинализарин – фиолетовую, сализарин S – красную или фиолетовую, кверцетин – жёлто-зелёную, карминово красный – фиолетовую, парарсоновая кислота – коричневую, а *m*-нитробензойная кислота – оранжевую окраску.

## 1.6 Методы флюоресценции

Окрашенные осадки соединений тория с морином, карминовой кислотой (кошинелью) и 1,4-аминооксиантрахиноном флюоресцируют в ультрафиолетовом свете. В случае морины и карминовой кислоты реакция не избирательна для тория, так как многие элементы также образуют флюоресцирующие продукты. Реакция хлорида или нитрата тория с 1,4-аминооксиантрахиноном при pH-2 приводит к образованию пурпурного осадка, интенсивная флюоресценция в фиолетовом свете может служить для идентификации элемента. Источником ультрафиолетовых лучей служит ртутная лампа, дающая излучение между 310 и 400 нм с максимумом при 365 нм.

## 1.7 Полярографические методы

Изучение поведения иона тория на ртутном капельном электроде показало, что его восстановление происходит лишь при значениях pH 3,6, когда начинается гидролиз тория. Вследствие того, что значение потенциала восстановления ионов тория (-1,8 В) находится за потенциалом восстановления ионов водорода (-1,6 В), полярографические методы для определения тория почти не применяют. Для определения тория амперометрическим титрованием предложен метод комплексохимических реакций вытеснения. К раствору соли тория добавляют комплексопат свинца, после чего полярографически определяют количество вытесненного свинца, эквивалентное содержанию тория.

## 1.8 Определение тория методом спектрального анализа

Наиболее интенсивные и характерные линии тория приведены в Табл. 13. Для определения тория чаще всего используют линии 2832,32 и 2837,30 А. Оптический спектральный анализ лучше всего применять в отсутствие РЗЭ.

Табл. 2. Спектральные линии тория

Длина волны, Å	Интенсивность		Длина волны, Å	Интенсивность	
	дуга	искра		дуга	искра
2684,29	15	15	2870,41	18	20
2692,42	20	20	3108,30	15	20
2832,32	18	25	3119,48	15	15
2837,30	15	10	3180,20	15	15
2842,82	12	10	3188,19	4	4

## 1.9 Определение тория методом рентгеноспектрального анализа

Рентгеновские спектры многовалентных элементов, в частности тория, построены значительно проще оптических. Линии их распределяются в пределах небольшого числа *K*-, *L*-, *M*-серий в соответствии с конечными уровнями излучающих электронов. Для определения тория обычно используют линии *L*-серии. Из линий *M*-серии применяют наиболее сильную пару линий -  $\alpha_1$  (4130X) и  $\alpha_2$  (4143X). При количественном эмиссионном анализе сравнивают интенсивность линии определяемого элемента с интенсивностью линии элемента сравнения. В качестве элементов сравнения в случае определения тория используют стронций или уран. Абсорбционный анализ пригоден лишь для обнаружения тория в некоторых материалах, основу которых составляют элементы с низкими атомными весами.

## 1.10 Радиометрические методы

Радиометрические методы анализа основаны на определении радиоактивных элементов по интенсивности  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучений материнского вещества или продуктов его распада. Очень большой период полураспада тория ( $T=1,389 \cdot 10^{10}$  лет), а, следовательно, и малая радиоактивность затрудняют определение элемента по первичному  $\alpha$ -излучению, поэтому для аналитических целей используют обычно

активность членов ряда тория. В связи с этим при радиометрическом определении тория необходимым условием является установление радиоактивного равновесия между торием и продуктами его распада. Для получения точных результатов вводят поправки на активность присутствующих радиоактивных элементов других рядов распада. Для определения тория используют эманационный метод, подсчет  $\alpha$ -частиц, измерение  $\gamma$ -излучения, фотографический метод, а также радиометрическое титрование.

Наиболее чувствительным методом определения тория, даже в присутствии урана, является эманационный метод, основанный на измерении радиоактивности эманации тория – торона ( $^{220}\text{Rn}$ ). Для установления содержания торона в пробе применяют метод непрерывного просасывания воздуха через ионизационную камеру. При этом измеряют ионизационный ток насыщения, создаваемый  $\alpha$ -лучами эманации и ее продуктов распада; в некоторых случаях используют также регистрацию импульсов отдельных  $\alpha$ -частиц. Содержание торона в обоих случаях определяют путем сравнения результатов измерения исследуемых образцов с эталонами. Метод счета  $\alpha$ -частиц торона применяют лишь для определения очень малых количеств тория –  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  г, - соответствующих содержанию его в породах. Для практически полного удаления торона необходимо, чтобы исследуемый раствор был по возможности прозрачным. Однако получение такого раствора в случае анализа некоторых минералов представляет значительные трудности, так как при их разложении не должно нарушаться радиоактивное равновесие. Поэтому нельзя, например, разлагать монацит общепринятым способом с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вследствие осаждения при этом ThX (изотоп радия) и нарушения радиоактивного равновесия. Сплавление с бикарбонатами щелочных металлов в случае монацита неудобно, так как полное его разложение достигается лишь после многократного повторения операции. Напротив, при анализе известняка и доломита используют именно этот метод разложения. Для вскрытия монацита применяют безводную метафосфорную кислоту и кислый фторид калия. Полученный плав растворяют в ортофосфорной кислоте и небольшом количестве воды, в результате чего получают прозрачный раствор, из которого вытесняют эманацию током воздуха или инертного газа. Если измерению подвергают пробы, в которых содержание торона соответствует 0,2 г Th и более, то с одной и той же ионизационной камерой можно производить не более трех измерений в день, так как в противном случае наблюдается накопление «радиоактивных осадков» (ThA, ThB и ThC). Вследствие того, что эманация радия (радон) обладает относительно большим периодом полураспада ( $T=3,825$  дн), торий можно точно определить по торону в присутствии значительных количеств радия после предварительного удаления радона. Эманация актиния (актинон,  $T=3,92$  с) мешает лишь в редких случаях, когда присутствуют большие количества актиния, например при анализе минералов с большим содержанием урана. В этом случае для отдельного определения торона и актинона используют метод «дополнительного объема».

Несмотря на то, что РЗЭ в основном обладают естественной радиоактивностью, они не образуют эманации и не мешают определению тория эманационным методом. Ошибка определений может составлять  $\pm 1,5\%$  при точности измерений 1%.

Методы, использующие регистрацию  $\alpha$ -частиц, предусматривают:

- 1) подсчет всех  $\alpha$ -частиц, испускаемых гладкой полированной поверхностью пробы;
- 2) подсчет всех  $\alpha$ -частиц, испускаемых измельченными в порошок образцами;
- 3) подсчет  $\alpha$ -частиц только ThC после исключения  $\alpha$ -частиц с коротким пробегом подходящим поглотителем.

Наиболее распространенным является метод измерения ионизационных токов насыщения, вызванных  $\alpha$ -излучением измельченной в порошок пробы и эталона. При этом следует учитывать, что образцы, содержащие Ra, Ac и Th, выделяют эманации, которые, проникая в ионизационную камеру детектора  $\alpha$ -излучения, вызывают добавочную ионизацию, искажающую результат измерения радиоактивности пробы, если не вводится соответствующая поправка. Однако при измерении ториевых руд во многих случаях наблюдается сильное влияние выделяющейся эманации, что делает иногда невозможным точное измерение проб по  $\alpha$ -лучам. На точность определения не влияет космическое излучение, нет необходимости перевода в раствор анализируемого образца и возможно непосредственное определение активности порошков проб с небольшим содержанием тория и урана.

Для определения радиоактивных элементов по слабому  $\gamma$ -излучению применяют преимущественно импульсный  $\gamma$ -метод. Измерение активности порошковой пробы производят в цилиндрических стаканчиках, в которые помещают гильзу счетной трубки. Метод позволяет определять торий при его содержании в исследуемом образце до  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . Для определения содержания урана, радия и тория при их совместном присутствии в исследуемом образце предложен комбинированный метод измерения по  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучам. Фотографический метод, разработанный И. Кюри, используют для определения содержания тория и урана в горных породах.



## 2. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ТОРИЯ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Получение чистых соединений тория из монацитовых песков и анализ промышленных объектов на содержание в них тория связаны обычно с отделением его от природных спутников: РЗЭ, иттрия, урана, железа, кремния и фосфора, а также в ряде случаев - от титана, циркония, гафния, кальция и др. Отделение тория от металлов подгруппы титана и ряда других элементов не вызывает особых затруднений. Напротив, сходство, существующее между соединениями тория и РЗЭ, иттрия и скандия, делает это разделение весьма нелегким.

Методы разделения тория и РЗЭ основываются на некотором имеющемся различии их химических и физических свойств: основности, растворимости соединений, отношении к органическим растворителям и, наконец, летучести соединений. Отметим, что церий в четырехвалентном состоянии ведет себя аналогично торью.

Основность элементов связана с тенденцией к потере или приобретению электронов, зависящей от размера катиона и величины его положительного заряда. В ряду РЗЭ с увеличением порядкового номера происходит постепенное уменьшение ионного радиуса, в связи с чем возрастает притяжение гидроксильных групп ионом металла и наблюдается падение основности при переходе от лантана к лютецию. У четырехвалентного церия сильно сказывается влияние заряда на уменьшение способности отщепления гидроксильных групп. По сравнению с  $Ce^{IV}$  у тория при равном заряде увеличивается ионный радиус, поэтому в ряду La-Lu, Sc, Th,  $Ce^{IV}$  торий по основности занимает место между скандием и четырехвалентным церием. Действительно, гидроксид тория осаждается при более низких значениях pH (3,6), чем гидроксиды трехвалентных РЗЭ, pH осаждения которых находится в интервале 6,2 - 8,4. Исключение составляет  $Ce^{IV}$ , гидроксид которого осаждается при значениях pH, близких к 3. Такое различие в основности дает возможность при тщательном контроле pH раствора и применении подходящих реагентов осуществить разделение тория и РЗЭ.

Разделение тория и сопутствующих ему элементов можно осуществить при помощи аммиака, едких щелочей, окислов и карбонатов металлов, органических производных аммиака или при помощи гидролитического осаждения. Методы, использующие различие в растворимости соединений тория и редкоземельных элементов подразделяются на осаждение из сильноокислых растворов и осаждение из слабоокислых или нейтральных растворов. Отделение производят фенилуксусной кислотой, *o*-толуиловой  $C_8H_8O_2$ , 7-оксикумарин-4-уксусной кислотой  $C_{11}H_8O_5$ , арилуксусными кислотами, 2,4-дизлорфеноксикуксусной кислотой  $C_8H_6O_3Cl_2$ , *m*-крезоксикуксусной кислотой  $C_{10}H_{12}O_3$ , коричной кислотой  $C_9H_8O_2$ , бензойной кислотой и бензоатом аммония, *m*-нитробензойной кислотой  $C_7H_5O_4N$ , *o*-хлорбензойной кислотой  $C_7H_5O_2Cl$ , иодбензойной кислотой  $C_7H_5O_2J$ , тория анисовой кислотой  $C_8H_8O_3$ , ванилиновой кислотой  $C_8H_8O_4$ , малеиновой кислотой  $C_4H_4O_4$ , фумаровой кислотой  $C_4H_4O_4$ , себациновой кислотой  $C_{10}H_{18}O_2$ , бензолсульфинатом натрия  $C_6H_5SO_2Na$ , тетрахлорфталевой кислотой  $C_8H_2O_4Cl_4$ , камфарной кислотой  $C_{10}H_{16}O_4$ , *n*-аминосалициловой кислотой (ПАСК)  $C_7H_7O_3N$ , *m*-оксибензойной кислотой  $C_7H_6O_3$ , ацетилсалициловой кислотой  $C_9H_8O_5$ , *o*- и *n*-аминобензойными кислотами -  $C_7H_7O_2N$ , 5-иодантраниловой кислотой  $C_7H_6ONJ$ , сульфанилатом натрия  $C_6H_6O_3NSNa$ , нафтионатом натрия  $C_{10}H_8O_3NSNa$ , фенилглицин-*o*-карбоновой кислотой  $C_9H_9O_4N$ , триметилгалловой кислотой  $C_{10}H_{12}O_5$ , ганнином, фениларсоновой кислотой  $C_6H_7O_3As$ , пикриновой кислотой  $C_6H_3O_7N_3$ , фурилатом аммония  $C_{10}H_{11}O_5N$  и многими другими реагентами. Методики подробно описаны в соответствующих методических пособиях.

Для разделения тория и РЗЭ используется различие в прочности их комплексных соединений. Торий и РЗЭ являются специфическими комплексообразователями, осуществляющими координационную связь с аддендами преимущественно через активные атомы кислорода. Усиление прочности комплексных соединений в ряду лантанидов от La к Lu в конечном итоге связано с закономерным уменьшением ионных радиусов и постепенным увеличением ионного потенциала. Обладая большими значениями ионных потенциалов, Th и  $Ce^{IV}$  склонны образовывать с некоторыми аддендами, например оксалатами и карбонатами щелочных металлов, более прочные комплексы по сравнению с РЗЭ цериевой подгруппы. Последние члены иттриевой подгруппы мало отличаются в этом отношении от Th и  $Ce^{IV}$ ; поэтому применение описываемых методов не обеспечивает полноты разделения. Лучшие результаты даёт отделение тория оксалатом или карбонатом аммония.

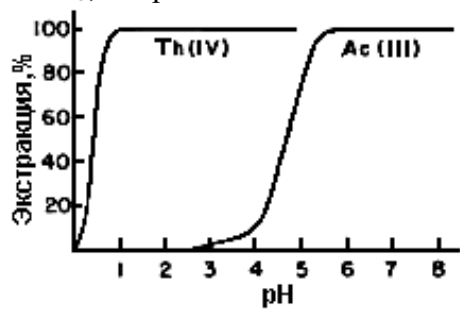
Для отделения тория от РЗЭ применяются методы распределительной хроматографии, использующие в качестве сорбентов оксид алюминия и целлюлозу. Метод разделения тория и РЗЭ, основан на различном отношении этих элементов к экстракции эфиром непосредственно с целлюлозной колонки. Метод бумажной хроматографии представляет интерес из-за простоты и быстроты выполнения; он не требует дорогой аппаратуры, позволяет обнаружить незначительные количества металлов и разделить элементы, которые трудно разделяются существующими методами.

Возможность отделения тория от РЗЭ и других элементов путем сорбции на ионообменных смолах обусловлена малым радиусом и большим зарядом ионов тория. Этим объясняется сильная сорбция его катионитами из кислых растворов и трудность десорбции при действии концентрированных соляной или азотной кислот. Так как для вымывания РЗЭ с таких колонок расходуются довольно значительные объемы указанных кислот, сорбцию чаще всего осуществляют из разбавленных растворов, пользуясь для селективного вымывания тория растворами комплексообразующих агентов с определенным значением pH, например лимонной или молочной кислот.

Остановимся несколько подробнее на экстракционных методах разделения тория и редкоземельных элементов. Известно, что кислородсодержащие соединения - сложные эфиры, спирты и кетоны - в присутствии высаливателей проявляют в большинстве случаев экстракционные свойства по отношению к нитрату тория. Напротив, углеводороды, хлор-производные, нитро- и аминсоединения, а также простые эфиры и низшие спирты почти не растворяют его.

Все соли РЗЭ они, за исключением  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , обладают очень малыми коэффициентами распределения между водной и органической фазами, что позволило разработать методы разделения тория и РЗЭ на основе экстракции. Для экстракционного выделения нитрата тория из смесей, содержащих нитраты РЗЭ, наиболее пригодны окись мезитила, трибутилфосфат, диэтиловый эфир, изоамиловый и гексилловый спирты, диэтилкетон, метилбутил-, изобутил-, метил-амил- и метилгексилкетоны. Кроме того, растворимость некоторых клешневидных комплексных соединений также может использоваться для их разделения.

Для экстракции тория широко применяются эфиры фосфорной кислоты, особенно трибутилфосфат. В азотнокислых растворах наблюдаются высокие значения коэффициентов распределения, даже при низких концентрациях кислоты: 5-10 в 1 M  $\text{HNO}_3$  и 100-400 в 6-15 M  $\text{HNO}_3$ . При насыщении водной фазы, 0,1 M по  $\text{HNO}_3$ , нитратом кальция индикаторные количества тория экстрагируются более чем на 99,9%.

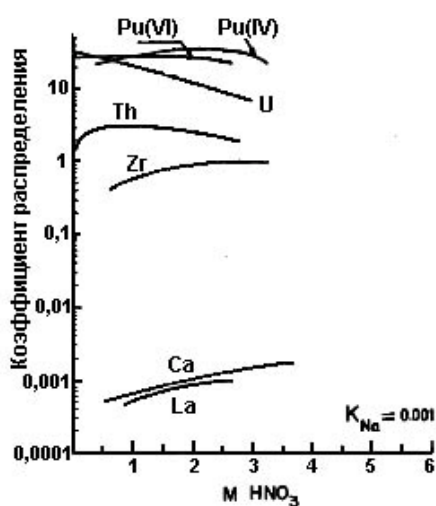


**Рис. 2.** Влияние величины pH на экстракцию следовых количеств актиния и тория из разбавленного раствора азотной кислоты равным объемом 0,25 M раствором  $\alpha$ -теноилтрифторацетоном (ТТА) в бензоле.

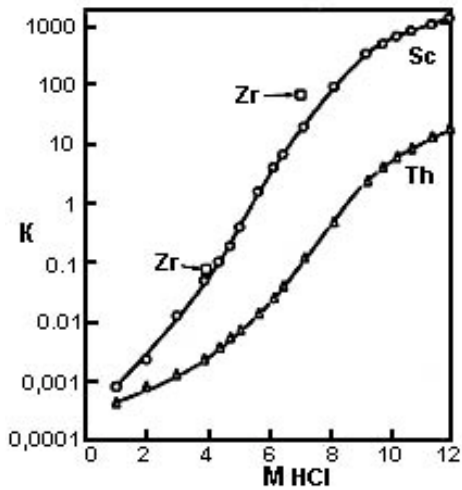
В растворах 10-12 M по HCl коэффициент распределения тория 2-10. Вследствие неудобства работы с неразбавленным вязким трибутилфосфатом его разбавляют на 10-20% по объему другими растворителями (бутиловым эфиром, бензолом, четыреххлористым углеродом или, чаще всего, керосином). Максимальный коэффициент экстракции тория разбавленным трибутилфосфатом равен 4 из растворов 4-8 M по  $\text{HNO}_3$ ; чрезвычайно эффективна также экстракция тория из растворов, 0,5 M по  $\text{HNO}_3$  и 4-6 M по  $\text{NaNO}_3$ . Несмотря на понижение коэффициентов экстракции тория при работе с разбавленным трибутилфосфатом, метод представляет значительный интерес, так как одновременно сильно уменьшается переход примесей в органическую фазу. Для реэкстракции тория в водный раствор используют растворы азотной кислоты ниже 0,5 M. Вместе с торием экстрагируются  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  и  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Np}^{\text{VI}}$  и  $\text{Np}^{\text{IV}}$ . Лантан и трехвалентные РЗЭ не экстрагируются в описанных условиях, но из концентрированных солянокислых растворов наблюдается значительная экстракция некоторых из них.

Большие количества тория очищают от РЗЭ экстракцией метилизобутилкетонам из растворов, 3 M по  $\text{HNO}_3$  и 3 M по  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (коэффициент распределения 9-1). Торий затем отделяют от оставшихся после выщелачивания 10-20% нитратов РЗЭ жидкостной экстракцией этиловым эфиром, изоамиловым и гексилловым спиртами, метил-изобутил-, метиламил- и метилгексилкетонами при условии 80%-ной или большей насыщенности водной фазы нитратом тория. Такой комбинированный метод дает возможность получить чистейшие препараты тория.

**Рис. 3.** Влияние равновесной концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе на величину коэффициента распределения U, Pu, Th, Zr, La и Ca при экстракции метилизобутил кетоном.



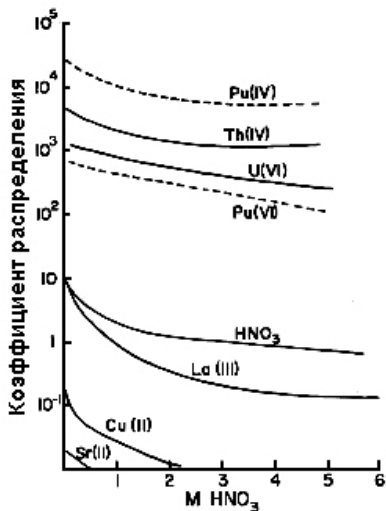
Конкретные методики отделения тория от сопутствующих элементов касаются отделения тория от скандия (аммиаком в присутствии тартрата аммония, карбонатом натрия, иодатом калия фторидом аммония, щавелевой кислотой, экстракцией эфиром, хроматографическим методом на целлюлозе, экстракцией смесями органических растворителей на полосках бумаги, сублимацией ацетилацетоната), от титана (щавелевой или плавиковой кислотой, салицилатом аммония, *n*-оксифениларсоновой кислотой, хроматографией на катионите дауэкс-50), от циркония (щавелевой или плавиковой кислотой, фосфатом аммония, мышьяковой кислотой, 2,4-ди хлорфеноксиуксусной, *m*-нитробензойной или миндальной кислотой, танином, метиларсоновой, пропиларсоновой, *n*-оксифениларсоновой или фениларсоновой кислотой, хроматографическими методиками), от урана (щавелевой кислотой или оксалатом аммония, плавиковой кислотой, гексаметилентетрамином, солянокислым гидроксиламином, тиосульфатом натрия, йодной



кислотой, молибдатом аммония, 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислотой, *m*-крезоксиксусной коричной или бензойной кислотой, *m*-нитробензойной и *o*-хлорбензойной кислотами, анисовой или себаценовой кислотой, нафтионатом натрия, методами хроматографии и экстракции) от железа (щавелевой и плавиковой кислотой, сульфатом калия, сероводородом или сульфидом аммония, ацетатом натрия, 2,4-дихлорфенокси уксусной кислотой, *a*-нитрозо- $\beta$ -нафтолом, электролизом), от алюминия

**Рис. 4.** Влияние концентрации HCl в водной фазе на величину коэффициента распределения (ТБФ/вода) скандия, тория и циркония при экстракции в чистом, неразбавленном трибутилфосфате.

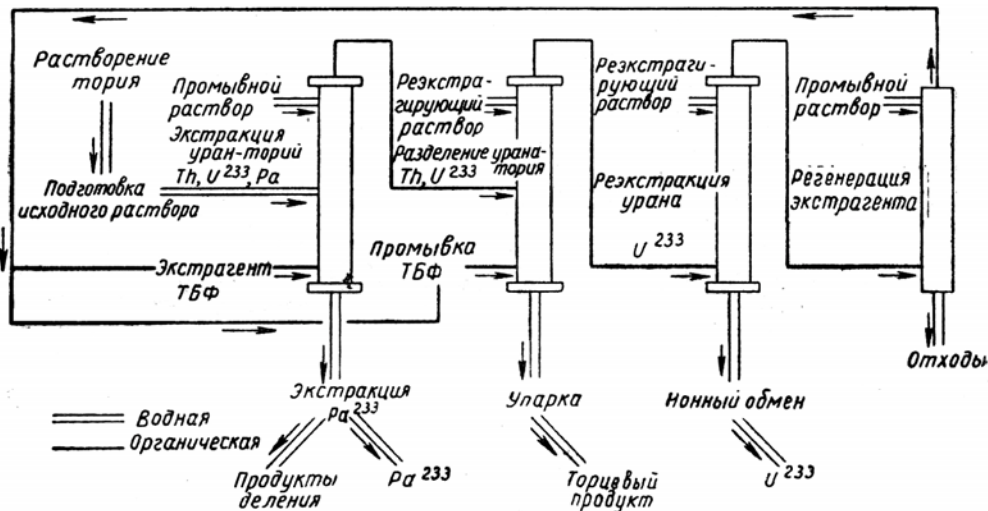
(щавелевой кислотой, едкими щелочами, селенистой кислотой, карбонатом аммония), от свинца (сероводородом, серной кислотой, электролитически), от хрома (щавелевой кислотой, в виде хромилхлорида, электролизом), от щелочных металлов (щавелевой кислотой), от щелочноземельных металлов (аммиаком, электролизом, хроматографическим методом), от бериллия (щавелевой или плавиковой кислотой, едкими щелочами, селенистой кислотой, танином, гуанидинкарбонатом, оксихинолином), от кобальта, никеля и цинка (плавиковой или щавелевой кислотой, аммиаком, электролитически), от галлия (щавелевой кислотой, едким кали, купферроном), от металлов аналитической группы сероводорода (осаждением  $H_2S$  в кислом растворе, электролизом), от марганца (щавелевой или плавиковой кислотой, в виде фторида, гексаметилентетрамином, пиридином, персульфатом аммония, сероводородом и сульфидом аммония, ацетатом натрия), от ниобия и тантала (щавелевой или плавиковой кислотой, перекисью водорода и аммиаком), от кремния (желатиной), от фосфора (щавелевой кислотой).



электродом), от галлия (щавелевой кислотой, едким кали, купферроном), от металлов аналитической группы сероводорода (осаждением  $H_2S$  в кислом растворе, электролизом), от марганца (щавелевой или плавиковой кислотой, в виде фторида, гексаметилентетрамином, пиридином, персульфатом аммония, сероводородом и сульфидом аммония, ацетатом натрия), от ниобия и тантала (щавелевой или плавиковой кислотой, перекисью водорода и аммиаком), от кремния (желатиной), от фосфора (щавелевой кислотой).

**Рис. 5.** Влияние концентрации  $HNO_3$  в водной фазе на коэффициенты распределения (орг/вода) Th(IV) и некоторых примесных ионов при экстракции неразбавленным ТБФ.

В настоящее время ведётся проработка способов использования ториевого топлива в ядерной энергетике. В одном из вариантов – закрытом ториевом цикле – предполагается, что  $^{232}Th$  будет облучаться в реакторе-размножителе (бридере) с целью накопления в нём делящегося радионуклида –  $^{233}U$ . Облученный торий извлекается из реактора и перерабатывается с выделением из него  $^{233}U$ , из которого затем изготавливается новое топливо для другого (энергетического) реактора.



**Рис. 6.** Технологическая схема регенерации тория из пластинчатых ТВЭЛов.

По традиционной (мокрой) методике облучённый нейтронами торий растворяют в азотной кислоте с последующей переработкой водных растворов посредством торекс-процесса, технологическая схема которого представлена на **Рис. 6.** после растворения и получения чистых соединений тория и урана их восстанавливают до металла, из которого затем изготавливают элементы ТВЭЛов (металлический уран предварительно легируют цирконием, а к торию добавляют соответствующее количество  $^{235}U$  для поддержания реактивности реактора на необходимом уровне). Процесс регенерации отработанных ТВЭЛов возможно можно упростить путём исключения операций выделения урана и тория, с тем чтобы отделить лишь продукты деления и проводить возможно полную дезактивацию.

В «сухом» способе переработки облучённого тория, материал перерабатывается в металлической форме. Эти методы позволяют избежать стадии восстановления соединений урана до металла, а также осложнений, связанных с растворением тепловыделяющих элементов и с применением органических экстрагентов, разлагающихся под действием радиоактивного излучения. Возможная схема такого процесса приведена на **Рис. 7.** Продукты деления удаляются настолько удовлетворительно, что обеспечивается необходимое уменьшение захвата нейтронов. Однако радиоактивность элементов остаётся на очень высоком уровне, уменьшаясь во всех операциях процесса в 10-20 раз. Поскольку при обработке расплавленными солями некоторые тугоплавкие металлы (менее реакционные, чем уран) не отделяются (особенно молибден и рений), небольшую часть тория необходимо направлять на электролитическую рафинировку, чтобы снизить концентрацию этих примесей до нескольких процентов. Если в тории содержится менее 5% этих элементов, то их присутствие не оказывает вредного влияния на металл и потеря нейтронов, поглощаемых этими элементами, остаётся в допустимых пределах.

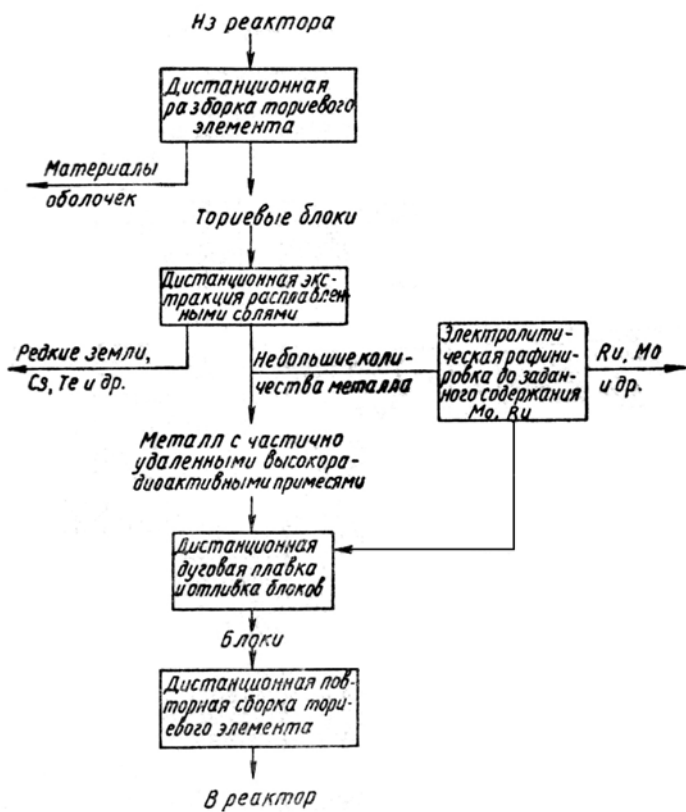


Рис. 7. Технологическая схема пирометаллургической переработки ториевых тепловыделяющих элементов.

### 3. АНАЛИЗ ПРИМЕСЕЙ В ТОРИИ

Присутствие примесей в ториевых препаратах является следствием их наличия в монаците и других видах сырья, частично – результатом коррозии материалов оборудования в процессе производства. Наличие их в тории влияет как на степень использования нейтронов в реакторах-размножителях, так и на химические и физические свойства ториевого материала.

В качестве примера, остановимся на химическом анализе металлического тория.

#### 3.1 Классификация примесей в тории

Механические и физические свойства тория сильно зависят от некоторых примесей, таких как углерод, кислород, азот, водород, бериллий, алюминий, железо, кремний и цирконий. Например, добавление 0,25% углерода в три раза повышает предел прочности при растяжении с соответствующим снижением пластичности. Все элементы, которые оказывают аналогичное влияние на свойства большинства металлов, относят к первой группе. Однако в тории они присутствуют в настолько незначительных количествах, что их влияние на их свойства мало.

Вторая группа примесей влияет на пригодность тория для использования его в качестве ядерного горючего. Вследствие того, что эти элементы обладают большим поперечным сечением захвата тепловых нейтронов, они могут сильно снизить полезное использование нейтронов в процессе облучения. Поглощающий нейтроны  $^{238}\text{U}$ , разбавляет  $^{233}\text{U}$ , образующийся в результате процесса воспроизводства ядерного горючего. Элементы, присутствие которых нежелательно: гадолиний, диспрозий, эрбий, европий, самарий, литий, индий, кобальт, кадмий, бор, серебро, хлор и уран.

Третья группа состоит из всех других примесей, влияние которых пока не ясно. Некоторые из них могут влиять на такие химические свойства, как коррозия в различных средах.

**Табл. 3.** Анализы образцов металла, полученных с применением эймского процесса восстановления фторида тория кальцием.

Первая группа		Вторая группа		Третья группа	
Элемент	Содержание $\times 10^{-4}\%$	Элемент	Содержание $\times 10^{-4}\%$	Элемент	Содержание $\times 10^{-4}\%$
C	230	U	1,9	Na	10
N	64	Gd	1.8	Cu	1
O	1350	Dy	0,6	Ca	<10
Be	150	Er	0,2	Mg	10
Al	20	Cd	<0,2	Zn	<10
Fe	140	B	0,6	Ni	10
Si	10	Ag	0,3	Cr	6
Zr	400	Co	<1	Pb	3
		Li	<1	Sn	2
				J	2-20
				Ce	20-100
				Ga	<2
				Ti	3
				Mo	3

#### 3.2 Методы определения элементов в металлическом тории

Содержание большей части примесей определяется спектрально, поскольку химические методы более сложны. Однако и спектральные методы требуют химических методов определений для приготовления стандартов. Часто применяются химические методы обогащения, позволяющие отделить примеси и повысить содержание определяемых групп элементов, таких, как редкие земли, а также титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, молибден и вольфрам.

**Алюминий.** Металл растворяется в азотной кислоте, содержащей следы плавиковой кислоты, и торий осаждается щавелевой кислотой. Аликвотная часть раствора после центрифугирования упаривается досуха, щавелевая кислота разрушается путём обработки концентрированной серной кислотой и прокаливании, после чего осадок сплавляется со смесью тетрабората и карбоната натрия. Расплав растворяется в воде и фильтруется. Алюминий затем определяется флуорометрически с понтрахромом сине-чёрным марки Р. Для анализа применяют также 8-оксихинолин в хлороформе. Чтобы предотвратить экстракцию тория, применяется либо 4-сульфофениаларсоновая кислота, либо буферный раствор концентрированной уксусной

кислоты как комплексообразователь. Вредное влияние железа устраняется путём проведения до операции экстракции комплексования с 1,10-фенантролином. Также применяют спектрофотометрический способ, основанный на измерении поглощения оксихинолинового комплекса хлороформенного экстракта из 6М уксусного раствора как при 385 нм, так и при 480 нм. В этом случае необходимость восстановления или комплексообразования железа исключена.

**Углерод.** Обычно используют метод сжигания при низком давлении. Способы сжигания различаются по типу применяемых нагревателей, по схеме очистки кислорода, по способу окисления СО и по способу измерения количества выделяющегося СО<sub>2</sub>.

**Водород.** Способ вакуумного выделения водорода, состоящий в нагревании металла в вакууме, в процессе которого выделяется водород, не применяется широко для определения содержания водорода в тории. Иногда образец растворяется в предварительно дегазированном расплавленном олове, не содержащем углерода, при 1150°. Выделяющийся газ собирается и анализируется методом фракционного вымораживания. Чаще используется метод вакуумной плавки.

**Железо.** Тиоцианат – классический реагент для колориметрического определения железа – используется и для определения железа в тории. Раствор, содержащий торий, вводится борная кислота, чтобы связать в комплекс фтор, используемый на операции растворения, после чего добавляется тиоцианат аммония. Сразу же проводятся спектрофотометрические измерения при длине волны 480 нм. Железо в тории можно также определять по жёлтой окраске иона трёхвалентного железа в хлоридных растворах. Орто-фенантролин является наиболее распространённым реагентом для колориметрического определения железа в тории, из-за его чувствительности и большей стабильности окраски.

**Азот.** Для определения азота применяются различные варианты микроаналитической методики Къелдаля, а также метод вакуумной плавки.

**Кислород.** В результате селективного растворения металла соляной кислотой остаётся нерастворимый осадок – оксид тория. Однако обычно кислород определяют методом вакуумной плавки, а также метод капиллярной ловушки.

**Кремний.** Применяется обычный спектрофотометрический метод, предусматривающий реакцию диоксида кремния с молибдат-ионом в кислой среде с последующим восстановлением различными восстановителями образующейся кремне-молибденовой кислоты до гетерополярного комплекса, имеющего синюю окраску.

**Цирконий.** Цирконий экстрагируется из тория в 2М азотной кислоте 0,5М раствором теноилтрифторацетона в четырёххлористом углероде. Экстрагированный цирконий определяется спектрофотометрически при помощи кверцетина или хлораниловой кислоты. Возможно ионообменное разделение циркония и тория сильно основной смолой дауэкс-1 в хлоридной форме, с последующим определением циркония с помощью хлораниловой кислоты.

**Бор.** Применяются способы, основанные на окрашивании бората щелочного металла с куркумой в определённых условиях. Здесь метилборат отгоняется из пробы раствора, к которому добавляется метиловый спирт и ионы кальция и поглощается раствором извести или гидроксида натрия. Спиртовой раствор бората упаривается досуха, окраска выделяется с помощью куркумы и щавелевой кислоты. После упаривания этого раствора досуха, продукт экстрагируется этанолом и окраска раствора измеряется спектрометрически.

**Кадмий** определяется спектрофотометрически с помощью дитизла.

**Хлор** определяется нефелометрически.

**Редкие земли определяют** спектрофотометрически, но их надо предварительно отделить от тория. Используют такие способы, как возгонку, осаждение (например, в виде йодатов, или оксалатов), или хроматографическое разделение РЗЭ и тория. Экстракционные методы не требуют предварительного разделения (например, экстракция салицилата тория смесью этилацетата и диэтилового эфира).

**Уран.** Для определения содержания урана в тории используется флуоресценция урана под действием ультрафиолетового света (например, флуоресценция в стеклообразной фосфорной кислоте). Обычно флуориметрическое определение урана проводят в расплаве фтористого натрия, смесях фторидов щелочных металлов или смесях карбонатов и фторидов щелочных металлов. Лучшие результаты даёт предварительное отделение урана от тория (например, экстракцией трибутилфосфатом или гексоном, или методом целлюлозной колонки). После экстракции трибутилфосфатом уран определяют спектрофотометрически с помощью 8-оксихинолина.

**Кальций и магний** определяют путём гомогенного осаждения тория мочевиной в присутствии форматиона с последующим титрованием кальция и магния в фильтрате трилоном.

**Хром.** Реакция хромат-иона с дифинилкарбазидом с образованием интенсивно окрашенного пурпурного комплекса является основой спектрофотометрических методов. Обычно образец растворяют в азотной кислоте, содержащей следы плавиковой кислоты. К раствору добавляется фосфорная кислота, после чего

кипячением удаляются оксиды азота. Хром окисляется добавлением перманганата калия и повторным кипячением раствора. Избыток перманганата разлагается соляной кислотой. Окраску получают добавлением дифинилкарбазида в ледяной уксусной кислоте, поглощение определяют при длине волны 550 нм.

**Медь** определяют спектрофотометрически с диэтилдитиокарбаматом. Раствор металла обрабатывается лимонной кислотой для связи тория в комплекс, а затем пирофосфатом для исключения помех со стороны железа и марганца, диметилглиоксимом для связывания никеля и кобальта, а также раствором аммиака для поддержания pH выше 9. Окраска появляется после добавления диэтилдитиокарбамата натрия. После этого проводят экстракцию изоамиловым спиртом. Интенсивность окраски измеряют спектрофотометрически при 440 нм.

**Фтор** определяют приротогидролитическим способом, в котором торий реагирует с перенретым паром в платиновой трубке, освобождая фтористый водород, который затем титруется нитратом тория с использованием в качестве индикатора ализаринсульфата натрия.

**Свинец** определяют полярографическим методом.

**Марганец** определяют колориметрически путём окисления его до перманганата в кислых растворах.

**Молибден** определяют тиоцианатным методом.

**Никель** определяют диметилгликсидным методом. Предварительная экстракция диметилглоксимата двухвалентного никеля перед определением интенсивности окраски диметилглоксимата трёхвалентного никеля исключает вредное влияние таких элементов, как кобальт и медь.

**Титан** определяют экстракцией смесью 8-оксихинолята с хлороформом, полярографически или пероксидным методом. Титан отделяется от тория перед его спектрографическим определением.

**Цинк** определяют полярографически. Другой способ основан на экстракции цинка дитизоном в присутствии тиосульфата с последующим спектрофотометрическим определением.

### **3.3 Спектральный анализ тория**

Выбор металлического тория высокого качества для использования в реакторах определяется не только содержанием тех примесей, которые влияют на физические и механические свойства металла, но и содержанием примесей, имеющих большое эффективное сечение захвата тепловых нейтронов. Различные элементы сильно различаются по своим эффективным сечениям поглощения, поэтому содержание одних элементов в тории не должно превышать десятитысячной доли процента, тогда как содержание других может составлять несколько процентов. Таким образом, возникает задача определения содержания примесей многих элементов, причём в некоторых случаях с исключительно высокой точностью. Поскольку методы эмиссионного спектрального анализа особенно удобны для одновременного определения большой группы элементов, они широко используются для спектрального анализа тория.

Спектр излучения тория очень сложен, поэтому используются методы предварительного отделения примесей от основного вещества.

Метод фракционной возгонки с носителем основан на принципе селективного испарения, позволяющего уменьшить интенсивность или даже устранить сложный спектр тория. Возгонка разбивается на этапы: 1) перевод металлического образца в соединение, летучесть которого очень мала; 2) добавление к образцу небольшого количества вещества носителя; 3) испарение носителя и более летучих примесей из пробы оксида тория под действием тепла дугового разряда постоянного тока; 4) возбуждение свечения возогнанных примесей в плазме дуги. Испарение носителя увеличивает диффузию более летучих примесей в плазму разряда, что повышает чувствительность метода и способствует отделению более летучих примесей от тугоплавкого оксида тория. Носитель добавляется к образцам в таком количестве, чтобы независимо от изменения содержания примесей процесс испарения образца определялся и регулировался носителем. Функция носителя – создание в процессе испарения достаточного количества паров, чтобы стабилизировать дуговой разряд. В качестве носителя применяются добавки: 6% хлорида серебра, 10% оксида галлия, 2% оксида галлия и смесь 2% оксида галлия и 3% хлорида серебра. Торий переводят в оксид прокаливанием мелкой стружки при 750-800° или прокаливанием высаженного из раствора гидроксида тория.

Особенно важно при анализе тория определение бора, обладающего большим сечением захвата тепловых нейтронов. Метод возгонки с использованием длин волн аналитических линий 2497,7 и 2496,8 при использовании стандартных спектров от тория без бора, позволяет получить хорошие результаты при определении тория.

По методу проводящего брикета, смесь измельчённого оксида тория и порошка слоистого графита изготавливаются проводящие брикеты, которые служат образцами. Брикеты формируются путём штамповки при высоком давлении. Искры высокого напряжения проскакивают между проводящим брикетом и



электродом. В точке, в которую удаляет искра, создаются очень высокие температуры, что приводит к локализованному взрывному испарению как из примешенного проводника, так и оксида тория.

Поскольку здесь сложный спектр тория не подавляется, требуются спектрографы с высокой дисперсией. В тоже время, поскольку при использовании метода проводящего брикета селективное испарение почти не имеет места, летучие и тугоплавкие примеси определяются с одинаковой лёгкостью и точностью. Линии тория могут служить превосходными внутренними стандартами для определения всех примесей.

**Табл. 4.** Аналитические пары линий, используемые при определении часто встречающихся примесей (длины волн – в ангстремах).

	Интервал концентраций, $\times 10^{-4}\%$
Fe 2599,39	20-600
Th 2603,57	
Be 3130,42	10-500
Th 3142,85	
Mg 2802,69	20-600
Th 2816,08	
Al 3961,53	10-600
Th 3923,81	
Ca 3933,66	20-600
Th 3895,42	
Si 2516,123	30-600
Th 2534,61	
Ni 3012,00	20-600
Th 2993,07	
Zr 3496,21	100-1200
Th 3489,83	
Zr 3496,21	250-4000
Th 3491,579	

Заметим, что от сложного линейчатого спектра тория можно избавиться, если предварительно отделить примеси от ториевой основы химическим способом (экстракцией, адсорбцией на активированной целлюлозе, ионообменной хроматографией и т.п.).

Некоторые схемы обогащения тория редкими землями основаны на отделении тория от редких земель с помощью активированной (обработанной азотной кислотой) целлюлозы. Для десорбирования редких земель из колонки используется 2*N* раствор HNO<sub>3</sub>.

Стабильность этилендинитрилтетрауксусных комплексов РЗЭ увеличивается с атомным номером. Сам торий значительно сильнее связывается в комплексе, чем любой из РЗЭ. Таким образом, по мере того, как рН раствора, содержащего РЗЭ, торий и комплексообразующий агент понижается, первыми диссоциируют комплексы, в состав которых входят лёгкие редкие земли, за ними идёт диссоциация комплексов, содержащих РЗЭ со всё большими атомными номерами, и, наконец, диссоциируют комплексы, в состав которых входит торий. Этот принцип используется для обогащения тория иттрием и лантаном.

Один из методов разделения основан на способности катионообменных смол к преимущественной адсорбции ионов большого заряда. Четырёхзарядные ионы тория задерживаются смолой при промывании колонки 4*M* соляной кислотой, тогда как трёхзарядные ионы редких земель легко вымываются. С помощью этого метода достигается полное разделение РЗЭ и проводится количественное извлечение редких земель. Одновременно от РЗЭ отделяются прочие элементы.

Профессор  
И.Н.Бекман

## ТОРИЙ

Курс лекций

### Лекция 4. ГОРНОРУДНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ ТОРИЯ

#### 1. ТОРИЙ В ПРИРОДЕ

В небольших количествах торий присутствует во всех горных породах (например, граните), грунтах и почвах. Запасы тория в земной коре ( $3,3 \times 10^6$  т) соизмеримы с запасами урана ( $3,5 \times 10^6$  т) - его количество примерно равно количеству свинца. Почвы обычно содержат 5-12 частей на миллион (ppm) тория. Торий концентрируется в нескольких минералах, в основном – в монаците – смешанном фосфате редкоземельных элементов (в основном – церия) и тория (до 12% ThO<sub>2</sub>). Именно минералы РЗЭ служат источником получения тория. Радиоактивность ториевых минералов связана не с главным изотопом, <sup>232</sup>Th (изотоп распадается медленно, т.к. его период полураспада в 3 раза больше времени жизни Земли), а с другими изотопами тория – членами ториевого и урановых рядов, хотя их содержание по массе пренебрежимо мало. Торий, как радиоактивный элемент, является одним из источников радиоактивного фона Земли. Тепло, разогревающее нашу планету, возникает за счёт энергии распада тория и урана. Энергия, которую можно извлечь из земных минералов тория, выше из урана и плутония вместе взятых.

Из актинидов в значительных количествах земная кора содержит только Th( $6 \cdot 10^{-5}\%$ ) и U( $2 \cdot 10^{-5}\%$ ). Ничтожные примеси обоих элементов входят в состав таких горных пород, как граниты.

По распространённости в земной коре (0,001-0,002%) торий приближается к свинцу, хотя тория всё же почти в 2 раза меньше свинца (занимает 35-е место среди других элементов). Содержание тория в 3 раза выше содержания урана.

Содержание тория в земной коре  $8 \cdot 10^{-4}$  вес.% (8 – 13 г/тВ). Торий - характерный элемент верхней части земной коры - гранитного слоя и осадочной оболочки, где его в среднем содержится соответственно  $1,8 \cdot 10^{-3}\%$  и  $1,3 \cdot 10^{-3}\%$  по массе. Торий сравнительно слабомигрирующий элемент; в основном он участвует в магматических процессах, накапливаясь в гранитах, щелочных породах и пегматитах. Способность к концентрации слабая. В магматических породах содержание тория уменьшается от кислых (18 г/т) к основным (3 г/т). Содержание тория в минерале торианите составляет 45 - 88 %, в минерале торите - до 62%. В природных водах содержится мало тория: в пресной воде  $2 \cdot 10^{-9}\%$  ( $8,1 \cdot 10^{-4}$  Бк/л), в морской воде  $1 \cdot 10^{-9}\%$  (0,05 мкг/л) речной воде. Это на порядок ниже, чем урана, и на два порядка ниже, чем <sup>40</sup>K ( $3,7 \cdot 10^{-2}$  Бк/л). Он очень слабо мигрирует в биосфере и гидротермальных растворах.

В Табл.1 распространённость элементов представлена в единицах ppb (одна часть на миллиард, 1 миллиард =  $10^9$ ), как по весу, так и по числу атомов. Величины распространённости элемента точно определить невозможно: значения варьируются на порядки величины.

В Табл. 1. Распространённость тория в различных природных средах.

Среда	ppb по весу	ppb на атом
Вселенная	0.4	0.002
Солнце	0.3	0.002
Метеориты (углеродистые)	40	3
Горные породы	6000	540
Морская вода	0.00004	0.0000011
Лава	0.1	0.0004
Человек	нет	нет

Основной промышленный источник тория - монацитовые россыпи (морские и континентальные). Монацит не является минералом с преимущественным содержанием тория. Это скорее безводный фосфат редких земель. В трёхмерном каркасе монацита торий замещает атом РЗЭ, координированный фосфатными группами.

Сам торий обычно не добывается. Его в качестве побочного продукта извлекают при добыче редкоземельных элементов или урана. Урановые руды, содержащие относительно небольшое количество

тория, можно использовать для получения граммовых количеств тория, характеризующихся значительным содержанием иония,  $^{230}\text{Th}$ . Так, сообщается, что из остатков руды после выделения урана был получен торий, в котором содержалось 26,4% иония и 73,6%  $^{232}\text{Th}$ .

## 2. МИНЕРАЛЫ ТОРИЯ

Табл. 2. Минералы тория (71 минерал)

Содержание	Название	Хим. формула	g
87.88%Th	Thorianite	$\text{ThO}_2$	264.04
72.13%Th	Thorogummite	$\text{Th}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_x$	321.72
71.59%Th	Huttonite	$\text{ThSiO}_4$	324.12
71.59%Th	Thorite	$\text{ThSiO}_4$	324.12
50.22%Th	Brabantite	$\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$	462.06
45.57%Th	Thorbastnasite	$\text{Th}(\text{Ca,Ce})(\text{CO}_3)_2\text{F}_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	509.19
43.73%Th	Grayite	$(\text{Th,Pb,Ca})\text{PO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	318.38
31.55%Th	Brockite	$(\text{Ca,Th,Ce})(\text{PO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$	220.66
29.73%Th	Cerianite-(Ce)	$(\text{Ce}^{+++}, \text{Th})\text{O}_2$	195.09
29.29%Th	Thorosteenstrupine	$(\text{Ca,Th,Mn})_3\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{F} \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	712.88
29.02%Th	Cheralite-(Ce)	$(\text{Ce,Ca,Th})(\text{P,Si})\text{O}_4$	239.85
27.79%Th	Ytttrialite-(Y)	$(\text{Y,Th})_2\text{Si}_2\text{O}_7$	417.54
27.08%Th	Ekanite	$\text{ThCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	856.87
25.29%Th	Steacyite	$\text{K}_{1-x}(\text{Ca,Na})_2\text{ThSi}_8\text{O}_{20}(x=0.2\text{to}0.4)$	825.70
23.79%Th	Tuliokite	$\text{BaNa}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_6 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	975.45
23.75%Th	Thorutite	$(\text{Th,U,Ca})\text{Ti}_2(\text{O,OH})_6$	390.82
21.11%Th	Turkestanite	$\text{Th}(\text{Ca,Na})_2(\text{K}_{1-x},[\text{x}]\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot n(\text{H}_2\text{O}))$	879.42
20.41%Th	Thornasite	$\text{Na}_{12}\text{Th}_3\text{Si}_8\text{O}_{19}\text{J}_4 \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$	3,410.96
19.29%Th	Eylettersite	$(\text{Th,Pb})_{1-x}\text{Al}_3(\text{PO}_4, \text{SiO}_4)_2(\text{OH})_6$	481.10
18.38%Th	Umbozerite	$\text{Na}_3\text{Sr}_4\text{ThSi}_8(\text{O,OH})_{24}$	1,262.17
18.25%Th	Britholite-(Ce)	$(\text{Ce,Ca,Th,La,Nd})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH,F})$	762.67
15.73%Th	Monazite-(Sm)	$\text{SmPO}_4$	221.25
14.16%Th	Ciprianiite	$\text{Ca}_4[(\text{Th,U})(\text{REE})]_2[\text{Al,}]_2[\text{Si}_4\text{B}_4\text{O}_{22}](\text{OH,F})_2$	1,032.51
11.33%Th	Niobaeschynite-(Y)	$[(\text{Y,REE}), \text{Ca,Th,Fe}](\text{Nb,Ti,Ta})_2(\text{O,OH})_6$	368.70
9.94%Th	Iraqite-(La)	$\text{K}(\text{La,Ce,Th})_2(\text{Ca,Na})_4(\text{Si,Al})_{16}\text{O}_{40}$	1,634.63
9.31%Th	Arapovite	$(\text{U,Th})(\text{Ca,Na})_2(\text{K}_{1-x}[\text{x}]\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}, x=0.5)$	897.66
9.29%Th	Samarskite-(Yb)	$(\text{Yb,Y,REE,U,Th,Ca,Fe}^{++})(\text{Nb,Ta,Ti})\text{O}_4$	312.29
9.08%Th	Vicanite-(Ce)	$(\text{Ca,Ce,La,Th})_{15}\text{As}^{++++}(\text{As}^{+++}0.5, \text{Na}0.5)\text{Fe}^{+++}\text{Si}_6\text{B}_4\text{O}_{40}\text{F}_7$	2,554.77
8.42%Th	Kukharenkoite-(La)	$\text{Ba}_2(\text{La,Ce})(\text{CO}_3)_3\text{F}$	605.99
8.16%Th	Kivuite	$(\text{Th,Ca,Pb})\text{H}_2(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_8 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	1,706.20
8.04%Th	Althupite	$\text{ThAl}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$	2,884.36
7.93%Th	Orthochevkinite	$(\text{Ce,La,Ca,Na,Th})_4(\text{Fe}^{++}, \text{Mg})_2(\text{Ti,Fe}^{+++})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$	1,170.75
7.79%Th	Yttrocrasite-(Y)	$(\text{Y,Th,Ca,U})(\text{Ti,Fe}^{+++})_2(\text{O,OH})_6$	298.05
7.53%Th	Saryarkite-(Y)	$\text{Ca}(\text{Y,Th})\text{Al}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4, \text{SO}_4)_2(\text{OH})_7 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	924.75
6.22%Th	Polycrase-(Y)	$(\text{Y,Ca,Ce,U,Th})(\text{Ti,Nb,Ta})_2\text{O}_6$	372.96
6.18%Th	Karnasurtite-(Ce)	$(\text{Ce,La,Th})(\text{Ti,Nb})(\text{Al,Fe}^{+++})(\text{Si,P})_2\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	450.31
6.06%Th	Zirkelite	$(\text{Ca,Th,Ce})_2\text{Zr}(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_7$	382.76
5.88%Th	Calcibetafite	$\text{Ca}_2(\text{Ti,Nb})_2(\text{O,OH})_7$	394.30
5.58%Th	Uranopolycrase	$(\text{U,Y})(\text{Ti,Nb,Ta})_2\text{O}_6$	415.77
5.31%Th	Yttrobetafite-(Y)	$(\text{Y,U,Ce})_2(\text{Ti,Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{OH})$	437.15
5.14%Th	Melanocerite-(Ce)	$(\text{Ce,Th,Ca})_5(\text{Si,B})_3\text{O}_{12}(\text{OH,F}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$	903.06
5.11%Th	Piergorite-(Ce)	$\text{Ca}_8\text{Ce}_2(\text{Al}_0.5\text{Fe}^{+++}0.5)[\text{Li,Be}]_2\text{Si}_6\text{B}_8\text{O}_{36}(\text{OH,F})_2$	1,498.89
4.84%Th	Monazite-(La)	$(\text{La,Ce,Nd})\text{PO}_4$	239.90
4.83%Th	Monazite-(Ce)	$(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$	240.21
4.82%Th	Monazite-(Nd)	$(\text{Nd,Ce,La})(\text{P,Si})\text{O}_4$	240.72
4.59%Th	Menezesite	$\text{Ba}_2\text{MgZr}_4(\text{BaNb}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2,778.48
4.42%Th	Tritomite-(Ce)	$(\text{Ce,La,Ca,Y,Th})_5(\text{Si,B})_3(\text{O,OH,F})_{13}$	787.79
3.79%Th	Dissakisite-(La)	$(\text{Ca,Fe}^{++}, \text{Th,La})(\text{La,REE,Ca})(\text{Al,Cr,Ti})_2(\text{Mg,Fe,Al})\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH,F})$ with $\text{La} > \text{Ce}$	551.33
3.66%Th	Cervandonite-(Ce)	$(\text{Ce,Nd,La})(\text{Fe}^{+++}, \text{Fe}^{++}, \text{Ti}^{+++}, \text{Al})_3(\text{SiO}_7)_{1-x}\text{y}(\text{AsO}_3)_{1+x}\text{y}(\text{OH})_{3x-3y}$	634.48
3.61%Th	Zirconolite-3O	$(\text{Ca,Fe,Y,Th})_2\text{Fe}(\text{Ti,Nb})_3\text{Zr}_2\text{O}_7$	385.57
3.29%Th	Coutinhoite	$\text{ThxBa}_{1-2x}(\text{H}_2\text{O})_y(\text{UO}_2)_2\text{Si}_5\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,118.94
3.20%Th	Sazhinite-(La)	$\text{Na}_3\text{La}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	652.93
3.02%Th	Bussyite-(Ce)	$(\text{Ce,REE})_3(\text{Na,H}_2\text{O})_6\text{MnSi}_9\text{Be}_5(\text{O,OH})_{30}\text{F}_4$	1,329.21
2.97%Th	Fersmite	$(\text{Ca,Ce,Na})(\text{Nb,Ta,Ti})_2(\text{O,OH,F})_6$	390.96
2.30%Th	Mottanaite-(Ce)	$\text{Ca}_4(\text{Ce,Ca})_2\text{AlBe}_2[\text{Si}_4\text{B}_4\text{O}_{22}]\text{O}_2$	1,007.13
1.93%Th	Chevkinite-(Ce)	$(\text{Ce,La,Ca,Th})_4(\text{Fe}^{++}, \text{Mg})_2(\text{Ti,Fe}^{+++})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$	1,205.27
1.85%Th	Polyakovite-(Ce)	$(\text{Ce,La,Nd,Pr,Ca})_4(\text{Mg,Fe}^{++})(\text{Cr,Fe}^{+++})_2(\text{Ti,Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$	1,255.42
1.85%Th	Steenstrupine-(Ce)	$\text{Na}_{14}\text{Ce}_6\text{Mn}^{++}\text{Mn}^{+++}\text{Fe}^{++} + 2(\text{Zr,Th})(\text{Si}_6\text{O}_{18})_2(\text{PO}_4)_7 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	3,142.39
1.66%Th	Okanoganite-(Y)	$(\text{Na,Ca})_3(\text{Y,Ce})_{12}\text{Si}_6\text{B}_2\text{O}_{27}\text{F}_{14}$	2,660.88
1.51%Th	Fluorbritholite-(Ce)	$(\text{Ca,Ce,La,Na})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH,F})$	769.69
1.31%Th	Fluorcalcibritolite	$(\text{Ca,REE})_5(\text{Si,P})\text{O}_4]_3\text{F}$	710.23
1.04%Th	Ilimaussite-(Ce)	$(\text{Ba,Na})_{10}\text{K}_3\text{Na}_4.5\text{Ce}_5(\text{Nb,Ti})_6[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}][\text{Si}_9\text{O}_{18}(\text{O,OH})_2]_4\text{O}_6$	4,253.30
0.97%Th	Perrierite-(Ce)	$(\text{Ce,La,Ca})_4(\text{Fe}^{++}, \text{Mg})_2(\text{Ti,Fe}^{+++})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$	1,201.74
0.86%Th	Proshchenkoite-(Y)	$(\text{Y,REE,Ca,Na,Mn})_{15}\text{Fe}^{++}\text{Ca}(\text{P,Si})\text{Si}_6\text{B}_3(\text{O,F})_4$	2,711.51
0.78%Th	Lakargiite	$\text{CaZrO}_3$	177.87
0.74%Th	Iwashiroite-(Y)	$\text{YTaO}_4$	313.16
0.55%Th	Yakovenchukite-(Y)	$\text{K}_3\text{NaCaY}_2(\text{Si}_{12}\text{O}_{30}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,256.79
0.40%Th	Uedaite-(Ce)	$\text{Mn}^{++}\text{CeAl}_2\text{Fe}^{++}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	584.87
0.27%Th	Kuannersuite-(Ce)	$\text{Ba}_6\text{Na}_2\text{REE}_2(\text{PO}_4)_6\text{FCl}$	1,704.53
0.25%Th	Allanite-(La)	$\text{Ca}(\text{REE,Ca})\text{Al}_2(\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$	557.74
0.19%Th	Dingdaohengite-(Ce)	$(\text{Ce,La})_4\text{Fe}^{++}(\text{Ti,Fe}^{++}, \text{Mg,Fe}^{+++})_2\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$	1,237.85

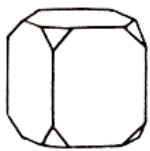
В минералах торий находится в виде устойчивого положительного многозарядного иона Th(IV) и встречается вместе аналогами – четырёхзарядными ионами Zr(IV) и Hf(IV). Торий также обнаруживают вместе с U(IV), который имеет довольно близкий ионный радиус. Однако, поскольку при окислении уран(IV) легко превращается в  $UO_2^{2+}$ , имеющий большой ионный радиус, то уран в этом состоянии и Th(IV) не могут находиться вместе. Ионный радиус Th(IV) весьма сходен с радиусами трёхзарядных катионов PЗЭ и Ce(IV). Кроме того, торий подобно PЗЭ, образует нерастворимые фосфаты и гидроксиды. Поэтому торий часто обнаруживают в минералах совместно с редкоземельными элементами.

Минералы, содержащие торий, найдены во всех континентах, но в совершенно незначительных месторождениях. Главный источник тория – монацит в довольно больших отложениях найден в Индии и Южной Америке. В природных соединениях торий связан с ураном, редкоземельными элементами и цирконием, относится к типично литосферным элементам и концентрируется преимущественно в верхних слоях литосферы. Торий обнаружен более чем в 100 минералах, представляющих собой кислородные соединения, преимущественно оксиды и значительно реже – фосфаты и карбонаты. Более 40 минералов являются соединениями тория или же торий входит в них в качестве одного из главных компонентов. Основными промышленными минералами тория являются монацит (Ce, La, Th...)PO<sub>4</sub>, торит – силикат тория, ThSiO<sub>4</sub> и торианит – содержащий уран оксид тория, (Th,U)O<sub>2</sub>. Торит очень богат торием (45 до 93% ThO<sub>2</sub>), но редок, так же как и другой богатый ториевый минерал - торианит (Th, U)O<sub>2</sub>, содержащий от 45 до 93% ThO<sub>2</sub>. Важный минерал тория - монацит, встречающийся в смеси с различными типами песка. Это тёмный минерал с радужным тёмнокрасным отблеском. Монацит - сложный фосфат тория и редкоземельных элементов (церия, лантан, празеодим, неодим и др. PЗЭ), но содержит также переменные количества кремнесодержащих соединений, урана, железа, алюминия, магния и др. элементов. В общем виде его формулу записывают в виде (Ce, Th)PO<sub>4</sub>. Тория в монаците - от 2.5 до 12%, типичные образцы содержат около 4% тория.

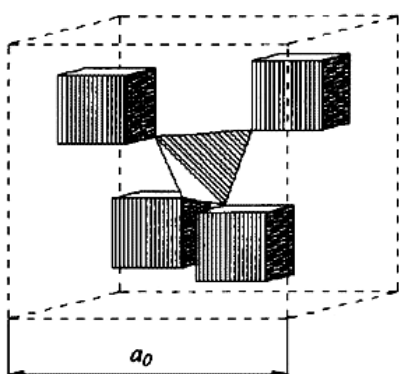
Торий образует 12 собственных минералов. Рассмотрим некоторые из них подробнее.



**Рис. 1.** Минерал торианит из различных месторождений.



**Торианит** (Th,U)O<sub>2</sub> - минерал класса оксидов, ThO<sub>2</sub> (содержание Th 88%). M=264.04. Отношение Th:U от 20 до 5. Кристаллизуется в кубической сингонии (кубически-гексоктаэдрический вид симметрии). Структура типа флюорита. Параметры ячейки  $a = 5.6 \text{ \AA}$ , объем элементарной ячейки  $V 175.62 \text{ \AA}^3$ . Кристаллы формы куба и октаэдра, размером от долей мм до 3-5 см (крупнейшие находки - кристалл 6 см, и сросток 2,2 кг из Мадагаскара). Кристаллы кубические с мелкими гранями октаэдра, в россыпях - окатанные зёрна. Цвет чёрный, при выветривании – бурый или желтовато-бурый, блеск смолистый, полуметаллический, в тонких осколках просвечивает красно-бурый цвет. Черта чёрная, серовато-чёрная, до зеленовато-серой.



**Рис. 2.** Основно-электронная модель структуры торианита ThO<sub>2</sub> (тип флюорита) в полиэдрическом изображении. Th – куб, O – тетраэдр.

Спайность несовершенная, излом неровный до полураковистого. Часты двойники прорастания по (111). Хрупкий. Твёрдость 6,5-7, плотность 8070-9600 кг/м<sup>3</sup>. Образует непрерывный изоморфный ряд с уранинитом. Преимущественно метамиктный, сильно радиоактивен (немного менее

радиоактивный, чем уранинит, но с более высокой энергией  $\gamma$ -лучей). Чаще встречаются торианиты, содержащие  $UO_2$  от 5 до 32%. Типичные примеси U, Ce, La, Pb. При соотношении  $ThO_2:UO_2=1:1$  минерал называется уранторианитом. Торианиты содержат примеси редкоземельных элементов цериевой группы (РЗЭ замещают Th в объёме до 8 весовых %), Fe, He, а также неструктурные примеси радиогенного Pb, Zr, Se. Не растворяется в HCl, хорошо растворяется в  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$  с выделением гелия. Довольно трудно отличить торианит от уранинита. Наиболее существенны для такого различия характер нахождения и легкая растворимость в азотной кислоте.



**Рис. 3.** Торианит из Канады.

Для торианита характерно залегание в аллювиальных месторождениях, в пегматитах, в карбонатитах, а также в метаморфизованных известняках, где этот минерал встречается в ассоциации со шпинелью, диопсидом, флогопитом и др. Имеются также и месторождения пегматитового типа. Добывается главным образом из россыпей совместно с цирконием, ильменитом, торитом (месторождения в России, Индии, аллювиальные месторождения в Шри-Ланке и на Мадагаскаре, коренные – в Канаде, на Аляске). Канадский материал содержит заметную примесь урана (ураноторианит) и имеет постепенные переходы к ураниниту. Торианит - важный источник получения тория (попутно добывается уран, если он присутствует). Разновидности: алданит - торианит, содержащий от 14,9% до 29%  $UO_2$  и от 11,2% до 12,5%  $PbO$ ; ураноторианит -  $(Th,U)O_2$ ; Се-торианит.

**Торит  $Th[SiO_4]$**  - минерал из класса островных силикатов. Содержит примеси Fe, U, Pb, Ca, РЗЭ, Mn, P, Al, Ti кристаллизуется в тетрагональной сингонии, кристаллы призматические, столбчатые, агрегаты сплошные, часто в виде зернистых агрегатов. Цвет черный, красно-бурый, сургучно-красный, оранжевый (оранжит - прозрачная разновидность оранжевого цвета), блеск стеклянный до смолистого. Урано-торит прозрачен, оливково-зеленый до зеленого; фарриториты бурые, темно-бурые, черные, сургучно-красные и красные. Нередко окрашен неравномерно. Плотные и порошковатые выделения, частью кристаллические корочки и псевдоморфозы по ториту и другим ториевым минералам, метаколлоидные агрегаты, иногда несовершенные кристаллы, похожие на кристаллы циркона. Твердость 4,5—5, плотность 4100-6700  $кг/м^3$ . Сильно радиоактивен. Часто метамиктный. Встречается как аксессуарный минерал в пегматитах, нефелиновых сиенитах, гранитах, в некоторых щелочных породах, пегматитах и гидротермальных жилах.



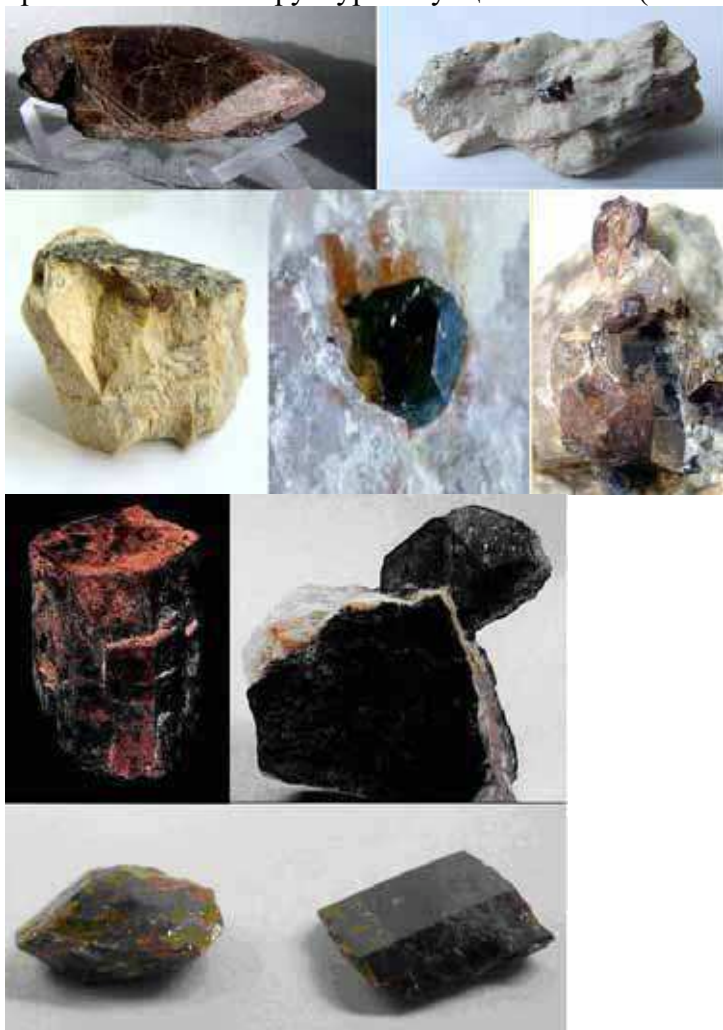
**Рис. 4.** Кристаллы торита из Норвегии.

Крупных скоплений торит не образует; добывается из россыпей попутно с цирконом, касситеритом и др. Разновидности торита: оранжит; ураноторит  $ThU[SiO_4]$  с  $UO_2$  (до 17%  $U_3O_8$ , в настоящее время важный источник урана, прозрачен, оливково-зелёный; торогуммит (до 15%  $H_2O$ ,  $(Th,U)[(SiO_4)_2(OH)_4$  отношение Th:U = 2:1, кристаллизуется в тетрагональной сингонии; ферриторит (до 13%  $Fe_2O_3$ ); кальциоторит и фосфорсодержащий торит – ауэрлит.



**Рис. 5.** Образцы торита из различных месторождений.

**Монацит** (от *monázō* - бываю один, уединяюсь, живу одиноко, т.к. обычно встречается в виде отдельных кристаллов) - минерал, фосфат редкоземельных элементов преимущественно цериевой группы; химическая формула  $(Th, Ce, La, Nd...)[PO_4]$  – безводная смесь ортофосфатов РЗЭ и Th. Впервые минерал открыт на Южном Урале в Ильменских горах (Челябинская область). Химический состав монацита не постоянный, а определяется его происхождением. Сумма редкоземельных оксидов в монаците составляет 55-74%, в том числе иттрий и элементы иттриевой группы 1-3%, реже 4-8%, содержание оксида фосфора ( $P_2O_5$ ) - 18,4 - 31,5%. Часто содержит различные примеси, из которых главнейшие:  $ThO_2$  (до 28% и более),  $UO_2$  (до 6,6 %),  $ZrO_2$ ,  $CaO$  (2%), а также  $SiO_2$  (6%),  $SO_3$ . Кристаллизуется в моноклинной сингонии, образуя пластинчатые, иногда толстотаблитчатые кристаллы, неправильные зёрна, зернистые массы. Умеренно парамагнитен. Отмечается широкий изоморфизм с хаттонитом  $Th(SiO_4)$  и чералитом  $Th_{0,5}Ca_{0,5}(PO_4)$ . Основной мотив кристаллической структуры - субцепочечный (сложные цепочки

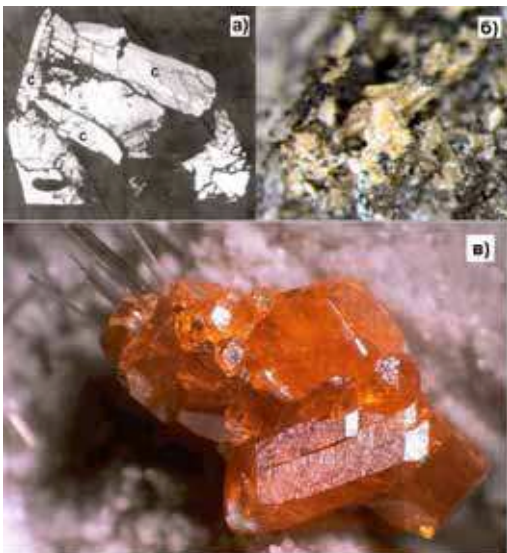


**Рис. 6.** Образцы монацита различных месторождений.

из тетраэдров ( $\text{PO}_4$ ) и полиэдров ( $\text{CeO}_9$ ). Кристаллы уплощённые до таблитчатых (часто сдвойникованные), также коротко-призматические, изометричные. В кристаллической структуре монацит изолированные группы  $[\text{PO}_4]^{3-}$  связаны с ионами  $\text{PЗЭ}^{3+}$  в девятирной координации (одноклиномерная система). Образует корочки, землистые скопления, зернистые и сферические агрегаты. Окраска минералов бывает медово-жёлтой, жёлто-зелёной, коричневой, красно-бурой, розовой и фиолетово-красной. Кристаллы — непрозрачные или полупрозрачные. Блеск жирный до смолистого, на плоскостях спайности и отдельности — стеклянный. Спайность совершенная в одном направлении (поперёк кристаллов), несовершенная — в другом; отдельность отмечается обычно по плоскостям срастания двойников. Твёрдость — 5,0-6,0. Плотность колеблется в зависимости от состава от 4900 до 5500  $\text{кг/м}^3$  (возрастает с увеличением содержания  $\text{ThSiO}_4$ ). Хрупкий. Радиоактивность зависит от содержания Th, которое обычно повышено в высокотемпературном монаците из гранитов и пегматитов и значительно ниже в монаците из щелочных пород, гидротермальных месторождений и в аутигенном монаците из россыпей.



**Рис. 7.** Образцы монацита из различных месторождений.



**Рис. 8.** Образцы монацитов PЗЭ, содержащие торий. а - монацит (Sm),  $\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Th}_{0.15}\text{Ce}_{0.15}\text{Ca}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}(\text{PO}_4)_{0.9}$ ; б - монацит (La),  $(\text{La,Ce,Nd})\text{PO}_4$ ; в - монацит (Ce),  $(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$ .

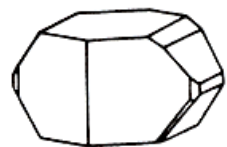
Монацит с наиболее богатым содержанием по торию (28,2%) был найден на Цейлоне. Встречаются также практически бесториевые монациты, например, в Боливии. Происхождение магматическое (акцессорный монацит гранитоидов и щелочных изверженных пород), пегматитовое, пневматолито-гидротермальное (в грейзенах, кварц-вольфрамитовых жилах, прожилково-метасоматических редкоземельных месторождениях, карбонатах, фенитах, альбититах и др.). Встречается в альпийских жилах. Месторождения монацита связаны обычно с гранитными пегматитами, реже — с гидротермальными карбонатными жилами в щелочных

гранитах, сиенитах. В поверхностных условиях монацит устойчив, накапливается в россыпях. В современных морских осадках (Тайвань) и аллювиальных россыпях (золотых и оловянных) имеет отчасти аутигенное происхождение (серый и чёрный глобулярный монацит - куларит), возникая при переотложении обломочного монацита и за счёт рабдофанита  $\text{Ce}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Добывается монацит из речных и морских россыпей (например, в Индии, Шри-Ланка, Бразилии, США, Австралии, Украине), куда он попадает при размыве гранитов и гнейсов, содержащих монацит в качестве характерного акцессорного минерала. Сырьё для получения лёгких лантаноидов, иттрия церия и тория.



**Рис. 9.** Образцы браннерита из различных месторождений.

**Браннерит** (по фамилии американского геолога Джона Браннера)- минерал. Сложный титанат урана, тория и редких земель приблизительного состава  $\text{UTi}_2\text{O}_6$ , где U может замещаться Th, редкоземельными элементами, Ca, Pb, а Ti железом; часто содержит адсорбированную воду. Формула  $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Th}, \text{Ce}, \text{Y})(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_6$ . Сингония моноклинная (ромбическая): призматические кристаллы. Метамиктный, сильно радиоактивен. Кристаллы призматические со штриховкой. Цвет чёрный, при изменениях - буровато-желтый. Блеск жирный стекловатый. Цвет черты коричнево-зеленоватый. Прозрачность по краям, иногда непрозрачен. Плотность  $4020\text{-}5880 \text{ кг/м}^3$ , твердость по минералогической шкале 4,5-6,5. Спайность легко проявляется. Излом раковистый, чешуйчатый, иногда неровный. Очень хрупок. Обычно образуется в магматические и пневматолитогидротермальные стадии интрузивного процесса как акцессорный минерал гранитов, в скарнах, пегматитах, грейзенах, реже в кварцевых и кварцево-карбонатных образованиях. Браннерит - руда для извлечения урана



**Гадолинит** (уст. **Итербит**) - минерал чёрного (буро-чёрного) цвета с жирным стекловатым блеском, просвечивающийся по краям, иногда совсем непрозрачен. Очень редко встречается в форме кристаллов, обычно, - в виде плотной массы. Гадолинит является иногда в виде аморфного однопреломляющего тела, то в виде двупреломляющего, то в виде агрегата одно- и двупреломляющих частиц. В зависимости от преобладания церия или иттрия различают гадолинит-Ce и гадолинит-Y, соответственно. Химический состав гадолинита непостоянный - содержание основных компонентов, особенно FeO, сильно колеблется. В основном гадолинит состоит из силикатов, церия, лантана, неодима, иттрия, бериллия и железа. Также, содержит торий, реже - уран. Формулы гадолинита:  $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ , или  $\text{Be}_2\text{Y}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2\{\text{Ca}, \text{La}, \text{Mg}, \text{Re}, \text{Sc}, \text{Th}\}$ . Соляная кислота разлагает гадолинит с осаждением студенистой кремниевой кислоты. Сингония моноклинная. Твердость- 6,5 - 7, удельный вес 4 - 4,3. В пламени некоторые разновидности очень быстро накаливаются, вспучиваются и становятся белыми, но не расплавляются. Из-за наличия тория и/или урана - радиоактивен. Почти всегда гадолинит встречается в виде небольших скоплений чёрного цвета (в измененных образцах темно-зелёного), вкрапленных в гранит. Спайность легко проявляется Блеск стеклянный, жирный. Излом раковистый или занозистый. Отмечались футлярообразные и скелетные метакристаллы.

и иттрия различают гадолинит-Ce и гадолинит-Y, соответственно. Химический состав гадолинита непостоянный - содержание основных компонентов, особенно FeO, сильно колеблется. В основном гадолинит состоит из силикатов, церия, лантана, неодима, иттрия, бериллия и железа. Также, содержит торий, реже - уран. Формулы гадолинита:  $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ , или  $\text{Be}_2\text{Y}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2\{\text{Ca}, \text{La}, \text{Mg}, \text{Re}, \text{Sc}, \text{Th}\}$ . Соляная кислота разлагает гадолинит с осаждением студенистой кремниевой кислоты. Сингония моноклинная. Твердость- 6,5 - 7, удельный вес 4 - 4,3. В пламени некоторые разновидности очень быстро накаливаются, вспучиваются и становятся белыми, но не расплавляются. Из-за наличия тория и/или урана - радиоактивен. Почти всегда гадолинит встречается в виде небольших скоплений чёрного цвета (в измененных образцах темно-зелёного), вкрапленных в гранит. Спайность легко проявляется Блеск стеклянный, жирный. Излом раковистый или занозистый. Отмечались футлярообразные и скелетные метакристаллы.





**Рис. 10.** Образцы гадолинита из различных месторождений.

Очень редкие кристаллы, имеют призматический облик, иногда достигают гигантских размеров. Вес некоторых несовершенных кристаллов достигает 80 кг (Барингер-Хил, США). В природе чаще всего представлен в виде небольших скоплений. Под действием соляной кислоты желатинизирует, в пламени свечи не плавится. Желатинирует с кислотами (особенно легко метамиктный). После прокаливания растворяется в HCl с трудом. Кристаллический гадолинит не плавится, вспучивается и становится белым. Метамиктный также не плавится, но вспучивается очень сильно, растрескивается, становится слабопрозрачным, серовато-зеленым. При нагревании наблюдается вспышка, которая ярче у метамиктного гадолинита. При нагревании в закрытой трубке кристаллический гадолинит сильно раскаляется, не растрескиваясь; частично изотропизированный, слабо раскаляется и растрескивается после продолжительного нагревания. При нагревании в колбочке выделяет значительное количество воды и газов. В полированных шлифах все обычно применяемые реактивы не действуют. Вторичный минерал; встречается в гранитных и сиенитовых пегматитах и кристаллических сланцах. Распространён в кварцевом порфире в Гуассо-аль-Монте (провинция Варезе) в Италии, в Финбо, Ютерби, Фалуни в Швеции, Гиттероё в Норвегии, Гарце и в Силезии, в США, на Кольском полуострове в России. В Италии гадолинит установлен в кварцевом порфире в Гуассо-аль-Монте (провинция Варезе) и в жеодах гранитов Бавено в Мортотано на Лаго-Мажоре. Гадолинит есть в Норвегии, где обнаружено его скопление весом около 500 кг, в Швеции, Германии и США. В большинстве месторождений выделения гадолинита покрыты снаружи коричневой коркой вторичных продуктов. Добывается в промышленных масштабах для производства тория, урана и редкоземельных элементов.



**Рис. 11.** Эканит,  $\text{ThCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$ , Канада.

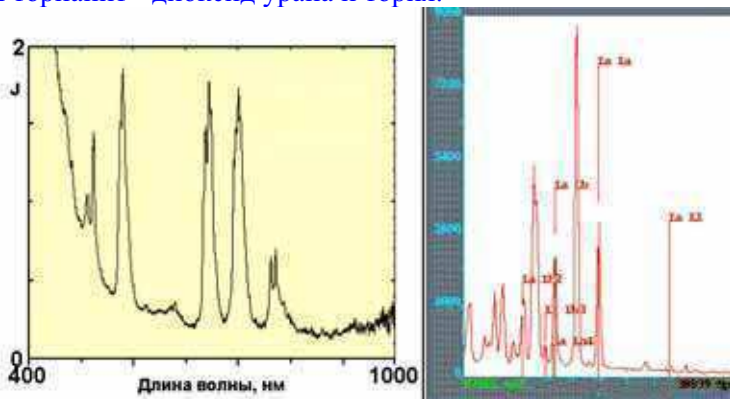
**Эканит** - очень редкий метамиктный минерал класса силикатов. Формула:  $\text{ThCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ,  $(\text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Pb})_2(\text{Th}, \text{U})[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ ,  $(\text{Th}, \text{U})(\text{Ca}, \text{F}, \text{Pb})_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$ . Состав (%): 13,09- CaO; 30,81-  $\text{ThO}_2$ ; 56,10 —  $\text{SiO}_2$ . Сингония тетрагональная. Цвет Зелёный, жёлтый, тёмно-красный Цвет черты – белый, блеск стеклянный, прозрачный или просвечивающий. Твёрдость 4,5-6,5 Плотность 2,95-3,28 г/см<sup>3</sup> Показатель преломления 1,597. Камень аморфный, с включениями, ориентированными по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Проявляет слабый астеризм. Содержит значительное количество радиоактивного элемента тория. При нагревании до 1000С проявляется упорядоченная кристаллическая структура с тетрагональной симметрией. Кристаллическая структура распадается в результате метамиктизации. Минерал можно спутать с турмалином. Возникает в местах контакта щелочных магматических пород с известняками. Проявляется в

аллювиях (россыпях). Часто встречается вместе с чароитом, микроклином, кварцем, кальцитом. Встречается помимо Шри-Ланки (Ратнапур) в России (с чароитом, в Прибайкалье), Канаде (Юкон).

### 3. ТОРИЕВЫЕ РУДЫ

Ториевые руды - условное название природных минеральных образований, содержащих торий в таких соединениях и концентрациях, при которых промышленное использование технически возможно и экономически целесообразно. Собственно ториевые месторождения неизвестны; торий извлекается попутно из комплексных полиметалльных руд обычно совместно с Nb, Ta, Zr, U, РЗЭ и др. элементами. Содержание тория в таких рудах колеблется от сотых до десятых долей %. Главные минералы тория: монацит (3,5-10% ThO<sub>2</sub>), торит (до 77% ThO<sub>2</sub>), торианит (Th, U)O<sub>2</sub> (45-93%). Минеральными носителями тория в рудах являются силикаты, простые и сложные оксиды (титано-тантало-ниобаты), фосфаты и карбонаты, в которых он присутствует в качестве изоморфной примеси.

**Ториевые руды** - природные минеральные агрегаты, использование которых в качестве сырья для получения тория технически возможно и экономически целесообразно. Важнейшим промышленным минералом тория является монацит - фосфат тория и редких земель, содержащий от 4 до 12% ThO<sub>2</sub>; кроме него, некоторое значение имеют торит - силикат тория и торианит - диоксид урана и тория.



**Рис. 12.** Оптический (а) и рентгеновский (б) спектры монацитового песка. Узкие линии соответствуют редкоземельным элементам.

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

Как уже упоминалось, главнейшие минералы, в виде которых встречается церий и торий в природе, - ортосиликаты: *гиацит* и *циркон*, ZrSiO<sub>4</sub>, и *оранжит* и *торит*, ThSiO<sub>4</sub> - минералы, изоморфные между собой, а также с рутилом и оловянным камнем, TiO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub>. В значительных количествах встречается торий в монацитах, каков, например, монацит из Ильменских гор - фосфат тория, церия и лантана (с небольшим содержанием олова, марганца и кальция): P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 28,5, ThO<sub>2</sub> 17,95%, SnO<sub>2</sub> 2,1%, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 26, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23,4, MnO 1,86, CaO 1,68%.

Главной рудой тория является монацит, формулу которого можно представить в виде: (Ce,La,Nd)PO<sub>4</sub>, где все металлы входят как трёхзарядные катионы. В образце из Боливии с составом, соответствующем теоретическому, содержится менее 0,001% тория. Однако и такое, казалось бы низкое содержание считается хорошим, поскольку содержание тория в расчёте на ThO<sub>2</sub>, как правило, составляет 5-30: оксидов других металлов (Табл. 3).

**Табл. 3.** Химический состав монацитов (Mn, Th)PO<sub>4</sub> различного происхождения

Содержание оксида			
	Бразилия	Индия	США
ThO <sub>2</sub>	6,8	9,9	3,4
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,9	27,5	19,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,5	29,5	20,5
SiO <sub>2</sub>	2,51	1,5	8,5
ZrO <sub>2</sub>	3,5	1-3	0,1-1
TiO <sub>2</sub>	1,1	0,4	2,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,9	4,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	12,5
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,5	59,8	40,1
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,18	0,27	0,15
MoO <sub>2</sub>	0,01	0,01	-

Внедрение тория в решётку часто происходит при параллельном замещении фосфата оксидом. Замещение PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> на SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> приводит к сохранению электронейтральности поскольку дисбаланс ликвидируется при замещении трёхзарядных редких земель на четырёхзарядные ионы тория. Монацит можно также представить в виде твёрдого раствора силиката тория в монаците. Замещение фосфата на силикат может сопровождаться замещением двухзарядными ионами тяжёлых металлов (Ca(II), Mg(II)), так как при этом также сохраняется баланс электрических зарядов. Как правило, в монацитах уран не встречается в значительных количествах (обычно содержание не превышает 1%).

#### 4. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТОРИЯ

Торий накапливается: 1) в магматических месторождениях, 2) в пегматитовых, 3) в высокотемпературных вулканогенных гидротермальных и 4) в россыпях. В магматических месторождениях торий концентрируется в гранитах — в акцессорном монаците и частично торите, а также в нефелиновых сиенитах (в лопарите). Из лопарита торий извлекается в качестве побочного продукта при добыче ниобия и редких земель. Торий может также накапливаться в карбонатитах, где он входит в состав микролита. В пегматитовых месторождениях торий накапливается в гранитных пегматитах в виде эшенита, приорита других минералов. Промышленных концентраций эти минералы не образуют, а являются дополнительным источником тория. В высокотемпературных вулканогенных гидротермальных месторождениях торий концентрируется в торите, ферри-торите, торианите и урано-торианите. В ряде урановых рудных полей, где основным минералом является настуран, минеральные образования тория могут достигать промышленных концентраций. К россыпным месторождениям относятся в основном монацитсодержащие пески. Они широко распространены в Австралии, Индии, Новой Зеландии и других странах. В настоящее время именно этот тип месторождений имеет главное промышленное значение в качестве минерального сырья на торий.

Основные месторождения тория образованы монацитсодержащими россыпями тантало-ниобатов, связанными с массивами гранитоидов. Они, как правило, не распространяются за их пределы. Содержание монацита первые сотни граммов на м<sup>3</sup> (Бэр-Велли, США). Аллювиальные россыпи монацита и циркона формируются на удалении от коренного источника. Они часто сопровождаются эоловыми россыпями. Содержание монацита обычно сотни граммов на м<sup>3</sup>, иногда до нескольких килограммов на кубический метр; отношение монацита к циркону может быть переменным (Малайзия, Пакистан, остров Тайвань, Бразилия. С точки зрения добычи ториевого сырья важны также современные прибрежно-морские россыпи в береговой зоне конечных бассейнов седиментации (дельтовые, пляжные, дюнные, подводного склона и морских террас). Их протяжённость может достигать десятков километров при мощности песков в современных россыпях 0,5 – 1,5, в древних 6 – 10 м. В большинстве таких россыпей монацит содержится в резко подчинённом количестве по отношению к ильмениту и циркону ( 3 – 3,5 кг/т). Существенно монацитовые россыпи с содержанием монацита 150 – 200 кг/т известны на западном побережье острова Шри-Ланка.

Главным источником тория на земном шаре являются прибрежно-морские россыпи. Наиболее крупные месторождения этого типа находятся на южном и вост. побережьях Индии (штаты Керала, Мадрас, Андхра-Прадеш, Орисса) и на восточном берегу Бразилии (штаты Минас-Жераис, Баия, Эспириту-Санту, Рио-де-Жанейро и др.). Содержание монацита в индийских россыпях варьирует от 0,5 до 2,0%, в бразильских — от 2,0 до 5,0%. Второстепенную роль играют континентальные, в основном долинные, россыпи, известные, в частности, в ряде районов США. Единственным коренным месторождением ториевых руд, имеющим промышленное значение, является жильное месторождение Стинкасмкрааль в ЮАР. В

качестве попутного компонента торий получают из урансодержащих конгломератов месторождения Блайнд-Ривер в Канаде, а также и из других комплексных месторождений.

Некоторые месторождения монацита осадочного происхождения чрезвычайно крупные. Траванкорское месторождение в Индии – важный источник промышленного тория. Высокая плотность и относительная химическая инертность фосфатов монацита способствовали его отложению в результате разрушения россыпей на отмелях, а также в ротбрежных растонах в виде крупного песка, от жёлтого до коричневого или красного цвета. Поскольку монацит проявляет заметные магнитные свойства, его можно концентрировать с помощью магнитных полей.

Значительное количество тория накапливается в связи с пегматитовыми и постмагматическими процессами, при этом его содержание увеличивается с повышением количества калия в породах. Основная форма нахождения тория в породах в виде основной составной части уран-ториевых либо изоморфной примеси в аксессуарных минералах. В постмагматических процессах в определённых благоприятных условиях (обогащённость растворов галоидами, щелочами и углекислотой) торий способен мигрировать в гидротермальных растворах и фиксироваться в скарновых уран-ториевых и гранат-диопсидовых ортитсодержащих месторождениях. Здесь главными минералами тория являются монацит и ферриторит. Накапливается торий также в некоторых грейзеновых месторождениях, где он концентрируется в ферриторите либо образует минералы, содержащие титан, уран и др.

Среди генетических типов ториеносных месторождений выделяются эндогенные и экзогенные. В группе эндогенных месторождений известны магматические, пегматитовые, карбонатитовые, альбититовые, скарновые и гидротермальные. Все они обнаруживают связь со щелочными магматическими породами. К крупнейшим пегматитовым относятся месторождения района Банкрофт (Канада). Из карбонатитовых выделяется торийсодержащее редкоземельное месторождение Маунтин-Пасс в Калифорнии. Максимальные содержания тория в рудах (3-6%) известны на гидротермальном редкоземельном месторождении Стинкампскрааль в ЮАР. Экзогенные месторождения представлены разнообразными (элювиальными, аллювиальными и прибрежно-морскими современными и погребёнными) монацитовыми россыпями. Они являются главным источником тория. Крупнейшие прибрежно-морские россыпи известны в Индии (среднее содержание монацита в песках 0,75%) и Бразилии (от 2 до 5%).



**Рис. 13.** Монацитовый песок с Кольского полуострова.

Торий почти всегда содержится в минералах РЗЭ, которые служат одним из источников его получения. В магматических породах содержание тория уменьшается от кислых (18 г/т) к основным (3 г/т). Значительное количество тория накапливается в связи с пегматитовыми и постмагматическими процессами, при этом его содержание увеличивается с увеличением калия в породах. Основная форма нахождения тория в породах в виде составной части уран-ториевых минералов, либо изоморфной примеси в аксессуарных минералах. В пост магматических процессах в определённых благоприятных условиях (обогащённость растворов галоидами, щелочами и углекислотой) торий мигрирует в гидротермальных растворах и фиксируется в скарновых уран-ториевых и гранат диопсидовых ортитсодержащих месторождениях, где он концентрируется в ферриторите либо образует минералы, содержащие титан, уран и др.



**Рис. 14.** «Чёрные» (монацитовые) пески (пляж г. Мариуполя).

В коренном нахождении - в пегматитах – торий очень редок. Встречается главным образом в аллювиальных отложениях, в наносах песчаных пляжей, среди тяжёлых минералов россыпей. В России - в чёрных речных песках россыпного золота в Забайкалье; Ковдорский массив (Кольский п-ов); Енисейский кряж в Сибири. За рубежом: в США - Истон (шт. Пенсильвания), чёрные пески в реке Миссури (близ Хелена, шт. Монтана); пески реки Скотт (Калифорния); чёрные пески в нескольких районах Аляски. Самые крупные кристаллы монацита найдены в Бетанимена и Tôlanaro (Форт-Дофин) на о. Мадагаскар. В пегматитах и метасоматически

изменённых зонах кристаллических известняков во многих местах провинции Квебек (Канада). В качестве аксессуарного минерала в карбонатах Восточного Трансваала в Южной Африке совместно с бадделитом. В Индии - в песках пляжа Travancore (шт. Керала).

## 5. РЕСУРСЫ ТОРИЯ

Торий встречается во многих минералах, наиболее распространенным из которых является редкоземельный минерал - фосфат тория - монацит, в котором содержится до 12% оксида тория. Залежи этого минерала имеются в нескольких странах. Ради тория монацит не добывается. Его добычу ведут ради извлечения редкоземельных элементов, торий извлекается попутно.

**Табл. 4. Мировые запасы тория (доступные для добычи)**

Страна	Запасы (в тоннах)
Австралия	300000
Индия	290000
Норвегия	170000
США	160000
Канада	100000
Южная Африка	35000
Бразилия	16000
Прочие страны	95000
Всего	1200000

(Источник - Служба геологической разведки США, январь 1999)

**Замечание.** Служба геологической разведки США выдала довольно странную таблицу: нет ни Китая, ни России, ни Гренландии. А в этих странах тория довольно много

По данным той же Геологической службы США, но на конец 2001, всего запасы тория (в тыс. тонн в пересчёте на оксид титана) составляли: 1200-1400, Австралия 300-340, Индия 290-300, США 160-300, Норвегия 170-180, Канада 100, ЮАР 35-39, Бразилия 16 -18, Малайзия 4,5, прочие страны 90-100.

В начале 2010 та же Геологическая служба США выдала следующую таблицу

**Табл. 5. Мировые запасы тория (2010)**

<b>США</b>	<b>440000</b>
<b>Австралия</b>	<b>300000</b>
<b>Бразилия</b>	<b>16000</b>
<b>Канада</b>	<b>100000</b>
<b>Индия</b>	<b>290000</b>
<b>Малайзия</b>	<b>45000</b>
<b>ЮАР</b>	<b>35000</b>
<b>Другие</b>	<b>90000</b>
<b>Всего</b>	<b>1300000</b>

Country	Tonnes	% of total	
Australia	489,000	19	<p>Америка вышла на первое место. Гренландии (Дания) опять нет. Этот же отчёт сообщает, что в 2009 по сравнению с 2008 запасы тория на месторождениях США увеличились, а на месторождениях Норвегии уменьшились.</p> <p>Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ, Вена) выдала свою таблицу запасов тория, годных к добыче (такowymi считаются запасы, добыча которых дешевле \$80/кгTh).</p>
USA	400,000	15	
Turkey	344,000	13	
India	319,000	12	
Venezuela	300,000	12	
Brazil	302,000	12	
Norway	132,000	5	
Egypt	100,000	4	
Russia	75,000	3	
Greenland	54,000	2	
Canada	44,000	2	
South Africa	18,000	1	
Other countries	33,000	1	
<b>World total</b>	<b>2,610,000</b>		<p><b>Табл. 6. Мировые запасы тория по данным МАГАТЭ (2007).</b></p> <p>Здесь уже Россия обогнала Канаду, ЮАР и Гренландию.</p> <p><b>Замечание.</b> Путаница в оценках запасов происходит из-за неоднозначности толкования понятия «извлекаемые запасы тория». В настоящее время информацию о мировых ресурсах тория публикуют две организации: Геологическая разведка США (ГР) и МАГАТЭ. ГР считает, что основными запасами тория владеют Австралия и Индия, примерно одинаковыми – 300000 метрических тонн, т.е. каждая страна обладает по 25% мировых ресурсов тория. Однако МАГАТЭ оценивает только точно оценённые запасы (RAR). В</p>

результате появляется огромное различие в оценках ГА и МАГАТЭ запасов тория в таких странах, как Бразилия, Турция и Австралия. Однако в оценке запасов в Индии они более-менее сходятся: 290000 т (ГА) и 319000 т (МАГАТЭ). МАГАТЭ также сообщает, что Индия обладает двумя третями (67%) общемировых запасов монацита, первичной руды тория. МАГАТЭ заявило, что недавние уточнения заставили переоценить запасы тория Индии с 300 000 т до 650000 т. Похоже, МАГАТЭ полагает, что Бразилия и Индия владеют львиной долей запасов тория в мире. Австралия в 2009 сообщила, что обладает 489000 т запасами, себестоимость добычи которых менее US\$80/кг Th.

Запасы тория свыше 500000 тонн содержатся в россыпях, жилах, и карбонатитных отложениях. Щелочные вулканические породы содержат более двух миллионов тонн тория. Большие ресурсы тория найдены в Австралии, Бразилии, Канаде, О. Гренландия (Дания), Индии, ЮАР и США.

Торий извлекают в качестве побочного продукта при добыче титана, олова и циркония. Основным торийсодержащим минералом является монацит ( $\text{ThSiO}_4$ ). Достоверные запасы монацита расположены в Индии, Бразилии и США, а вероятные — в Канаде, АРЕ, Австралии и США. Содержание тория в монацитовых песчаниках в Индии, Бразилии, Австралии и АРЕ составляет 4,6 - 1%.



**Рис. 15.** Монацитовый песок с побережья Азовского моря.

В СССР поиск ториевых руд начался ещё до 2-ой Мировой войны.

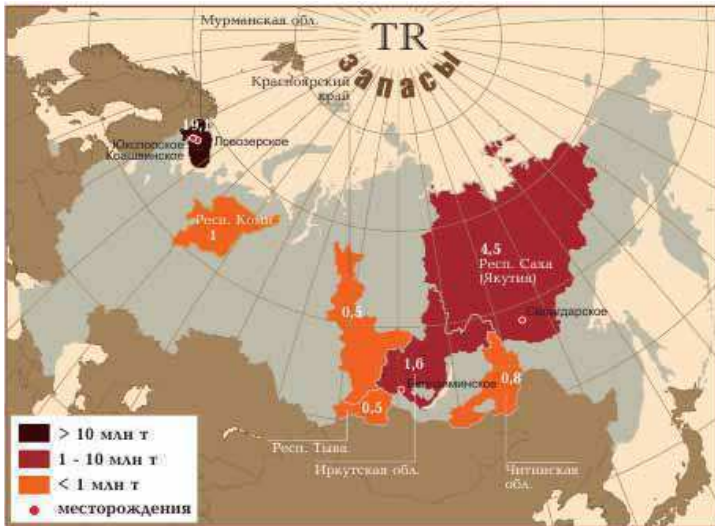
В 1937 была организована Красноярская поисково-тектонико-геохимическая партия № 3 Западносибирского отделения Союзредметразведки под руководством профессора Томского индустриального института Ю. А. Кузнецова с целью выяснения возможностей редкометалльного оруднения Южно-Енисейского кряжа. В состав этой партии входил специальный отряд В. А. Тимофеевского. Главной его задачей явились детальные поисковые работы на площади Таракского месторождения. Партией были подсчитаны первые промышленные запасы, которые составили более 4 млн кубометров оруднённых песков с 2762,96 т монацита. В 1938-1939 годах организовали специализированную геологоразведочную партию "Промразведка" во главе с геологом В. Н. Старковым и инженером М. Г. Русановым. Ею были изучены условия залегания и возможной разработки месторождений монацита на речках Тараке, Казачке и на Осиновом ручье, где под руководством горного техника М. Н. Афанасьева было добыто первых 11 тонн монацита. Разведанные промышленные запасы полезных ископаемых создали основу для начала строительства в 1939 году предприятия "Таракстрой" с производительностью 500- 600 тысяч кубометров песка в год и получением металла церия (тория) в концентратах до 14,5 тонны в год. С конца 30-х годов в 65 километрах от города Канска вниз по течению реки Кан в глухой тайге начало работать горнопромышленное предприятие (посёлок Таёжный). Через некоторое время оно было засекречено и участвовало в подготовке к производству расщепляющихся материалов для первой атомной бомбы. Попутно с монацитом добывали золото. Добычу монацита прекратили в 1964, накопив большое количество.

Полномасштабная геологическая разведка ториевых руд была начата в СССР после окончания 2-ой Мировой войны, в рамках проекта создания ядерного оружия.

В августе 1946 Л.П. Берия направил И.В. Сталину письмо с представлением на утверждение проекта постановления СМ СССР об организации в Министерстве цветной металлургии Второго главного управления. Задачей этого управления было руководство предприятиями по добыче ториевых руд, получению окиси тория и металлического тория для наработки  $^{233}\text{U}$  в специальных ядерных реакторах. Постановление было утверждено 13.08.1946. 7.09.1947 Б.Л. Ванников направил И.В. Сталину письмо с представлением проекта постановления СМ СССР по добыче ториевых руд и производству концентратов тория и металлического тория. Проект предусматривал выплавку 70 тонн металлического тория к середине 1949 года и производство солей тория 130 тонн в год. В апреле 1948 года Л.П. Берия направил И.В. Сталину письмо с представлением проекта постановления СМ СССР "Об организации добычи тория в Алданском районе Якутской АССР". В письме, в частности, отмечалось, что в 1947 в Алданском районе были открыты россыпи монацитовых песков с содержанием тория более 1000 тонн и предполагалось создать предприятие и начать добычу тория с 1949 года. 4.03.1947 было принято Постановление СМ СССР об организации производства урана из криворожских железных руд.

В 1949 на месторождении монацитовых песков (запасы тория более 1000 тонн) в Алданском районе Якутской АССР была начата добыча тория. В 1977 ОАО «Химико-металлургический завод» Красноярский край создал участок по получению оксида тория и металлического тория. В 1985 была проведена реконструкция ториевого производства, был освоен новый вид продукции – нитрат тория. В настоящее время это производство закрыто: никакой ториевой продукции завод не выпускает.

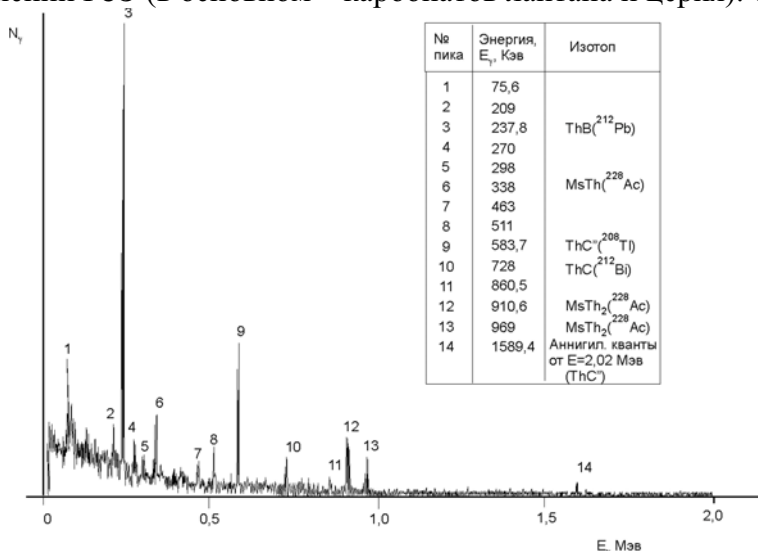
Запасы тория тесно связаны с запасами редкоземельных элементов. По количеству запасов РЗЭ Россия занимает второе место в мире после Китая. Более 68% их находится в Мурманской области, кроме того они разведаны в Республике Саха (Якутия) и Иркутской области.



**Рис. 16.** Основные месторождения РЗЭ России и распределение балансовых запасов РЗЭ по субъектам РФ, млн т (в пересчёте на сумму триоксидов РЗЭ).

Содержание редкоземельных элементов в рудах большинства российских месторождений значительно ниже, чем зарубежных: на разрабатываемых месторождениях Китая средние содержания  $TR_2O_3$  в рудах достигают 5%, в российских объектах – редко превышают 1%. Основная часть балансовых запасов РЗМ России (почти 82%) связана с апатитовыми рудами, причём 70% запасов заключено в апатит-нефелиновых рудах Хибинской группы месторождений в Мурманской области. Среднее содержание  $TR_2O_3$  здесь не превышает 0,4%. Многие из этих месторождений активно разрабатываются, однако при применяемой сегодня технологии из руд извлекается только фосфор и в небольших количествах - титан; редкоземельные элементы остаются в материале складированных отвалов обогатительных фабрик.

В настоящее время в России редкометалльной промышленности как комплексного единого производства нет; перерабатывающие производства расположены в странах ближнего зарубежья. Сегодня основным источником ниобиевого и редкоземельного сырья в России является Ловозерское месторождение Мурманской области, в рудах которого около 1 % РЗО и 0,24 %  $Nb_2O_5$ . Минерал лопарит - руда тантала, ниобия и целого ряда других редких металлов (церий, неодим, европий, лантан и пр.). В Ловозерских тундрах в настоящее время добывается 100% российского тантала и основная часть ниобия. Руды, как правило, радиоактивны. Месторождение разрабатывается комбинатом Севредмет двумя рудниками суммарной проектной мощностью 1.5 млн.т руды и фактической в 2000 г. -около 500 тыс.т. Обеспеченность всеми разведанными запасами комбината более 100 лет, а действующих рудников 40 и 70 лет. Получаемые из руды лопаритовые концентраты содержат 30-31 % РЗЭ, преимущественно цериевой группы и 7-8 %  $Nb_2O_5$ . Максимальный объем производимого концентрата - 10-12 тыс. т в год. Лопаритовые концентраты перерабатываются на Соликамском магниевом заводе в Пермской области с получением оксидов ниобия, тантала, редкоземельной продукции и титановой губки (титан содержится в лопарите). В настоящее время (2010) это единственное предприятие России, на котором ведётся попутное извлечение РЗЭ и производство соединений РЗЭ (в основном – карбонатов лантана и церия). Торий не извлекается и идёт в отвалы.



**Рис. 17.** Гамма-спектр монацитового песка с пляжа Азовского моря. Выделены линии ряда тория.



**Рис. 18.** Минералы – компоненты монацитового песка с Азовского моря.

В Мурманской области помимо Ловозёрского месторождения (нифелиновые селениты с лопаритом), имеются Юкспорское и Коашвинское месторождения (апатин-нефелиновый тип). На этих рудниках добыча сырья ведётся, минералы, содержащие РЗЭ извлекаются, но не перерабатываются и отправляются на хранение.

Если говорить о добыче РЗЭ в России (а в дальней перспективе и тория), то следует упомянуть Томторское месторождение на северо-западе Республики Саха (Якутия), коренные руды которого содержат в среднем 7,98% суммы триоксидов РЗЭ (в том числе 0,5% триоксида наиболее ценного из редкоземельных элементов – иттрия), а в корах выветривания содержание  $TR_2O_3$  повышается до 12,8%. Кроме того, руды содержат ниобий (7%) и скандий.

Главное отличие томторских фосфатно-Sc-TR-Nb руд от ловозерских Ti-TR-Ta-Nb заключается в возможностях организации эффективного и масштабного производства из них феррониобия, а также крайне дефицитных во всем мире скандия, иттрия и индивидуальных РЗЭ среднетяжелой группы и, наконец, выпуска фосфатного концентрата, необходимого для производства собственных минеральных удобрений в южных регионах Сибири. Кроме того, в отличие от затратной добычи редкометалльного сырья на Ловозере, осуществляемой подземным способом из коренных пород в условиях повышенной радиоактивности и малой выемочной мощности рудного пласта, на Томторе добыча может осуществляться открытым способом, т.е. карьерами. Обогащение руды будет заключаться в прямой пирометаллургической переработке сырья с разделением и селективным концентрированием его редкометалльных и фосфатных компонентов и одновременно – с устранением радионуклидов как главных лимитируемых экологически опасных компонентов (т.е. производить ториевую продукцию никто не собирается). Месторождение находится в неосвоенном районе со сложными климатическими условиями и не только не разрабатывается, но и не лицензировано (2010).

Кроме Томторского, в нераспределённом фонде России находится ещё четыре месторождения РЗМ из шестнадцати, учитываемых Государственным балансом, в том числе крупные Селигдарское и Белозиминское.

Редкоземельно-апатитовое Селигдарское месторождение (Южная Якутия) содержит 23% от запасов РЗЭ России (апатитовый тип в карбонатах). Минералы фосфатных руд включают элементы: фтор, церий и торий. Концентрации  $ThO_2$  в апатите селигдарского типа составляют 0,02 – 0,07%.

Белозиминское (Иркутская область, предгорье Саян) месторождение коры выветривания карбонатов 0.5-1%  $Nb_2O_5$  и 12-14%  $P_2O_5$ . Руды редкометалльно-апатитовые, коренные и рассыпные. Среднее содержание  $P_2O_5$  в коренных рудах 4,2%, в рассыпных 11,45%. Кроме уран-тантал-ниобиевых пирохлор-гатчеттолитовых руд практический интерес имеют редкоземельные паризит-монацитовые и свинцово-цинковые сфалерит-галенитовые руды. Все они могут разрабатываться открытым способом. О содержании тория никакой информации нет.



**Рис. 19.** Красно-уфимский склад ториевой руды.

В последние годы были предприняты некоторые шаги по увеличению производства РЗЭ в России. Так, компания ОАО «Горные технологии» подготавливает к разработке среднее по масштабу Катугинское место рождение редкоземельно-редкометалльных руд в Читинской области. Готовятся к освоению два объекта Хибинской группы в Мурманской области – Партомчоррское и Олений Ручей. Их владелец, ОАО «Северо-Западная фосфорная компания», намерен получать из апатит-нефелиновых руд не только фосфорный концентрат, но и редкоземельные элементы. Часть запасов Нижней россыпи Ярегского нефть титанового месторождения в Республике Коми готовится к отработке компанией ОАО «Ярега Руда», однако извлечение редкоземельных металлов пока не предусматривается, предприятие будет добывать тяжёлую нефть, титан и цирконий. Благодаря принятию на учёт Чуктуконского редкоземельно-ниобиевого месторождения в Красноярском крае на 486 тыс.т, или почти на 5%, выросли предварительно оцененные запасы оксидов РЗЭ. Чуктуконское месторождение является



одним из наиболее перспективных объектов для создания сырьевой базы Metallургического завода. В настоящее время на месторождении еще не завершена оценочная стадия работ, не выяснены структурно-геологические условия локализации редкометального орудения.

Практически все ресурсы РЗЭ прогнозируются в Красноярском крае. В конце 2001 ОАО «Стальмаг» (Татарское месторождение, Красноярский край) приступило к выпуску пирохлорового концентрата. На базе Горно-химического комбината (ГХК) в г. Железногорске заканчивается создание опытного производства Metallургического завода (МЗ) по переработке руд, содержащих ниобий и редкоземельные элементы. В дальнейшем завод может стать основным продуцентом редкометальной продукции в России.

Торием богато Туганское и Георгиевское (Томская область), Богатырское (Кемеровская область), Ордынское (Новосибирская область), Тарское месторождения (Омская область).

В Томской области к настоящему времени сконцентрировано до 30% запасов диоксида титана и значительная часть запасов циркония России. Запасы титана и циркония сосредоточены в двух крупных россыпных ильменит-цирконовых месторождениях - давно известном Туганском и новом Георгиевском. Туганское месторождение циркон-рутил-ильменитовых руд содержит  $TiO_2$  19.71 кг/куб.м Особенностью песков Тугана является высокое содержание скандия, тантала, гафния, редких земель - лантана, церия, самария, неодима, иттербия, и других. Туганский горно-обогатительный комбинат «Ильменит» производит цирконовый и ильменитовый концентраты. Добывать торий он не собирается.

Следует отметить, что помимо рудных месторождений в России монацитовые пески залегают на пляжах внутренних морей. Скопления таких песков наблюдаются в устье рек на Кольском побережье Белого моря, а также на побережье Азовского моря (по линии Таганрог (Россия) - Мариуполь-Бердянск (Украина)). Радиоактивность «чёрных песков» с пляжей этих городов приведена в Табл. 7. Возможно кто-нибудь, когда-нибудь и будет добывать эти пески, хотя бы для того, чтобы не облучать отдыхающих. Или из-за ферротитана. Но чтобы кто-то перерабатывал азовские пляжи с целью извлечения тория представить себе трудно.

**Табл. 7.** Общая гамма-активность проб черных песков с пляжей Азовского моря (Средняя радиоактивность обычного песка: 17 мР/час).

Регион	Торий-232, мкР/ч	Уран-238, мкР/ч
Таганрог	9240	698
Мариуполь	777	1459
Бердянск	1548	360

Начало развития добычи ториевых руд и производства тория в России сдерживается не только отсутствием спроса на такую продукцию, но и тем обстоятельством, что наша страна обладает огромным запасом уже добытого и складированного монацитового песка. На складах предприятия ГУ «Урал монацит» г. Красноуфимск (Свердловская область) 50 лет хранится 82653 тонн монацитового концентрата. Монацитовый песок собирался на месторождениях России, Монголии, Китая и Вьетнама.

**Замечание.** Огромные запасы тория в качестве военного трофея были вывезены из гитлеровской Германии. Немцы экспериментировали с торием, рассматривая его в качестве потенциального компонента для создания ядерного оружия. Советская армия конфисковала ториевый монацит у гитлеровской Германии и вывезла в СССР. По-видимому, он и находится в красно-уфимских складах.

В среднем, монацит, хранящийся на складах, имеет следующий состав: сумма редкоземельных оксидов  $Ln_2O_3$  -54, оксид фосфора  $P_2O_5$  - 22,2, оксид тория  $ThO_2$  - 7,8, оксид урана  $U_3O_8$  - 0,6, оксид циркония  $ZrO_2$  - 3,0, оксид титана  $TiO_2$  - 2,2%. Суммарная радиоактивность всей массы складированного монацита оценивается в 7800 Ки. Активность монацитовых песков обусловлена наличием в них радиоактивных изотопов семейства тория и урана, имеющих природное происхождение.



В процессе распада 1000 тонн тория выделяют 22000 кал в час, то есть мощность тепловыделения составляет около 25 ватт. При таких масштабах тепловыделения локального разогрева ториевого материала не происходит. В черте хранилищ радиоактивный фон составляет до 1000 микрорентген.

**Рис. 20.** Саркофаг-укрытие на красно-уфимском складе монацитового концентрата.

Монацитовый песок находится в деревянных ящиках (1620000 штук), складированных в деревянных складах, построенных в первые годы 2-ой Мировой войны. К началу 21-го века и тара и склады сильно разрушились, что создало

радиационную опасность для населения. В 2002 принято решение о строительстве завода по переработке монацита с целью улучшения экологической обстановки в этом районе. Однако из-за протестов, это решение было отменено. В настоящее время над старыми складами строят металлические ангары, что рассматривается как временная мера. Предполагается строительство на территории складов небольшой фабрики по переносу монацитового концентрата в новую герметичную тару. Тогда концентрат можно будет хранить ещё сто лет, вплоть до появления потребности в тории.

Таким образом, в настоящее время в России добыча ториевой руды не производится. Не выпускается торий содержащая продукция. И, надо полагать, в ближайшие 50 лет выпуститься не будет.

## 6. РЫНОК ТОРИЯ

Мировое производство монацитовых концентратов (без социалистических стран) в 1982 составляло 17609 т: более половины - в Австралии; 4200 т - в Индии, 1800 т - в Бразилии. Мировое производство тория в период 1978-1980 гг. составило примерно 150 т  $\text{ThO}_2$  в год. В 2000 мировое производство монацитового концентрата составляло 12000 тонн в год.

Мировая потребность в тории на современном этапе достаточно низкая, во всем мире в 2000 году его потребление составило 200 тонн, при производстве специальных сплавов. К середине 90-х годов продажа монацитового концентрата практически прекратилась ввиду отсутствия спроса. В 1997 году базисная цена на оксид тория составляла 65.55\$ за килограмм, 82.50\$ за 99.9% чистоту и 107.25\$ за килограмм металлического тория 99.99% чистоты.

Рассмотрим тенденцию добычи и использования тория на примере США.

В США торий - побочный продукт переработки монацитового песка, добываемого ради титана и циркония. В динамике потребления ториевых руд, соединений и металлического тория в США на протяжении длительного времени наблюдается понижительная тенденция. Значительно сократилось использование тория с 80-х годов, когда его потребление в стране составляло в среднем 45 т в год. Добыча монацита была практически прекращена в конце 1994 ввиду снижения спроса на руды, содержащие природный радиоактивный торий.

По стоимости потребление металлического тория, его сплавов и соединений в США оценивается в 100 тыс. долл.

В 2001 весь потреблявшийся в стране торий поступал либо из-за рубежа, либо из имеющихся складских запасов. В 1997 - 2000 монацит ввозился в США из Франции, а основными поставщиками соединений тория являлись (%): Франция - 72, Канада - 11, Япония - 4, Сингапур - 2. В 2009 в США торийсодержащие руды не добывались вообще. Все соединения и сплавы тория, используемые промышленностью страны, были получены по импорту: 100% монацита поставила Канада, 72% соединений - Великобритания, 26% - Франция и 2% - Канада.

В 2009 ожидали, что использование тория увеличится в производстве катализаторов, микроволновых печей, и оптического оборудования. Однако, рост затрат (особенно из-за ужесточения требований к радиоактивным материалам, мониторингу и могильникам торийсодержащих отходов) заставил производителей более активно переходить на бесториевые материалы. В результате уменьшился как импорт ториевого сырья, так и экспорт готовой продукции. Применение тория будет снижаться и дальше, если только не появятся дешёвые способы захоронения, какие-то новые технологии, стимулирующих спрос на этот металл, или торий не начнёт применяться в ядерной энергетике.

В 2009 восемь компаний США работали с торием в неэнергетической сфере, осуществляя производство катализаторов, высокотемпературной керамики, и сварочных электродов. Одна из американских компаний сообщила о разработке ториевого оксидного полупродукта для ядерного топлива.

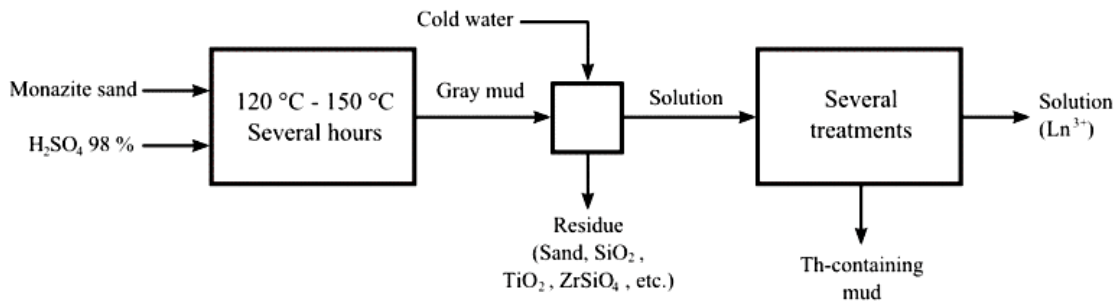
Стоимость конкретных соединений тория, используемых промышленностью США, увеличивалась с 121000 \$ в 2008 до 350000 \$ в 2009. При этом из-за снижения спроса количество тория, циркулирующего в США, уменьшилось. В 2009 средняя стоимость импортированных соединений тория уменьшилась до 149.39 \$ за килограмм по сравнению с 174.61 \$/кг (вес брутто) в 2008. Средняя стоимость экспортируемых изделий с торием уменьшилась до 73.37 \$/кг (2009), по сравнению с 96.55 \$ (2008).

## 7. ДОБЫЧА И ОБОГАЩЕНИЕ ТОРИЕВОЙ РУДЫ

Торий получают переработкой монацитового песка, который перемешан с кварцевым, цирконовым, рутиловым... Поэтому первая стадия производства тория – получение чистого монацитового концентрата.

Монацитовые концентраты из россыпей получают гравитационными методами (включая отсадку, обогащение в тяжёлых суспензиях, на концентрационных столах и винтовых сепараторах); при доводке и разделении коллективных концентратов используют комбинированные схемы (электромагнитная и электрическая сепарация, гравитация и флотация с жирными кислотами). Извлечение монацита из коренных тонковкрапленных руд производится флотацией с олеиновой и другими жирными кислотами, а также с реагентом ИМ-50 (Состав ИМ-50: 60...70 % алкигидраксамовых кислот, 15...20% жирных кислот и 20...30% влаги. Это жидкость коричневатого - красного цвета, имеющая сильно щелочную реакцию с запахом аммиака).

Для отделения монацита используют разные способы и приспособления. Первоначально грубо отделяют его на дезинтеграторах и концентрационных столах, используя разницу в плотности минералов и их смачиваемости различными жидкостями. Тонкого разделения достигают путем электромагнитной и электростатической сепарации. Магнитная сепарация приводит к разделению монацитового песка на три фракции: сильномагнитную - *ильменит* ( $\text{FeTiO}_3$ ), слабомагнитную - *монацит* и немагнитную — *циркон* ( $\text{ZrSiO}_4$ ), *кварцевый песок* ( $\text{SiO}_2$ ), *рутил* ( $\text{TiO}_2$ ) и *гранат* ( $\text{R}_2+3 \text{R}_3+2 [\text{SiO}_4]_3$ , где  $\text{R}_2+$ -Mg, Fe, Mn, Ca;  $\text{R}^{3+}$ -Al, Fe, Cr). Полученный таким образом концентрат содержит 95...98% монацита. В состав монацитового концентрата входят  $\text{ThO}_2$  (7,8 %) и редкоземельные металлы, в том числе La(13%), Ce(23%), Pr(3%), Nd(11%), Sm(1%), Eu(0,1%), Gd(0,6%), Tb(0,4%), Dy(0,2%), Ho(0,05%), Er(0,2%), Tm(0,05%), Yb(0,03%), Lu(0,05%), Y(0,8%).



**Рис. 21.** Основной процесс в переработке монацитового песка.

На следующей станции монацит вскрывают, извлекают торий и очищают его от примесей, в первую очередь – от РЗЭ.

# ТОРИЙ

Курс лекций

## Лекция 5. ПРОИЗВОДСТВО ТОРИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

### 1. ПЕРЕРАБОТКА ТОРИЕВЫХ РУД И ВЫДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ

#### 1.1 Вскрытие монацита

Концентрат тория, полученный после переработки руды РЗЭ или урановой руды, поступает на химическую (щелочную или кислотную) переработку. Отделение тория чрезвычайно затруднено, поскольку монацит содержит элементы, по свойствам близкие к торью, – редкоземельные металлы, уран.

Прежде всего, монацитовый концентрат «вскрывают». Для этого его обрабатывают горячими концентрированными растворами серной кислоты (кислотный способ) или едкого натра (щелочной способ).

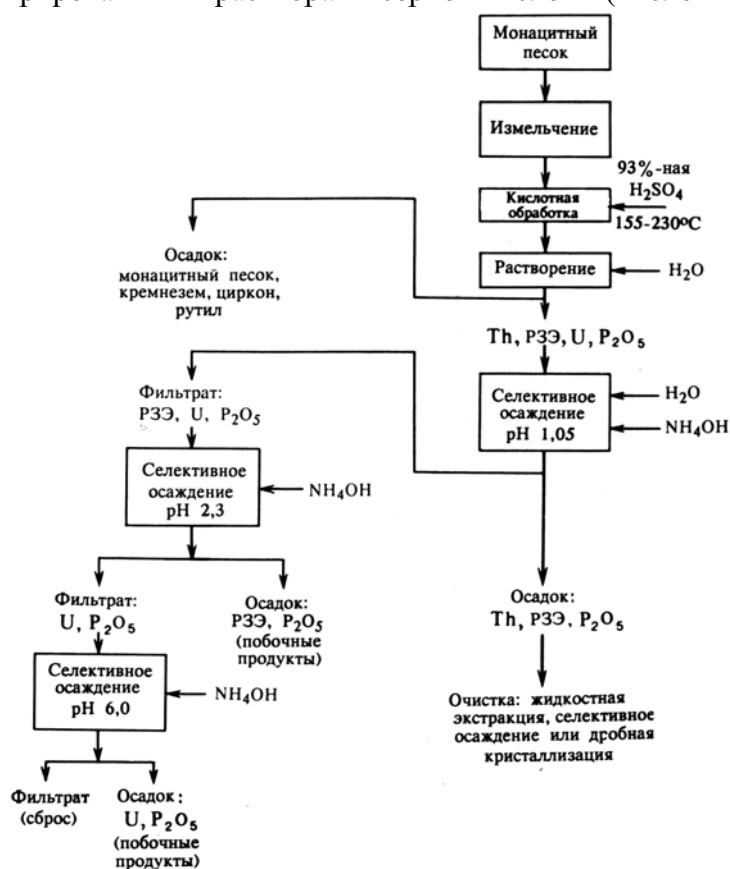
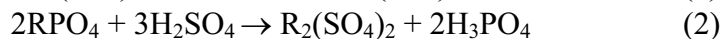


Рис. 1. Упрощенная технологическая схема сернокислотной обработки монацитового песка и извлечения тория, урана и РЗЭ.

#### 1.1.1 Кислотный способ

В кислотном способе проводится обработка концентрата концентрированной серной кислотой при 200° (сульфатизация):



где R – сумма редкоземельных элементов.

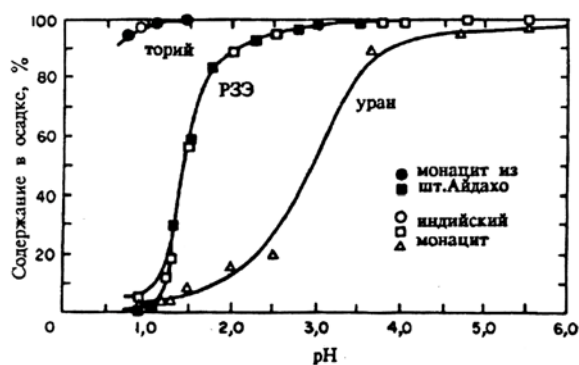


Рис. 2. Влияние кислотности на осаждение тория, РЗЭ и урана из сернокислотного раствора монацита. Время перемешивания 5 мин; разбавление 45-50 частей воды на 1 часть монацитового песка; соотношение компонентов (по объёму) – 93%-ная серная кислота: обрабатываемый песок = 1,77; для нейтрализации используется 3,1%-ный гидроксид аммония.

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

Монацит химически весьма устойчив. При действии на минерал сильной кислоты происходит превращение фосфат-ионов и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , благодаря чему ионы металла переводятся в соли, растворимые в воде.

Процесс кислотного вскрытия монацита состоит из следующих стадий:

Монацитовый песок обрабатывается 93%-ной серной кислотой в течение 4 ч при  $210^\circ$ . Количество кислоты в 1,56 раза больше веса обрабатываемого песка.

Обработанная масса растворяется в холодной воде. Количество воды берётся в 10 раз больше веса сульфатированного песка. Получаемый раствор отделяется от непрореагировавшего монацитового песка и кремнезёма декантацией.

Чтобы довести концентрацию фосфат- и сульфат- ионов до концентрации, благоприятной для осаждения оксалата, сульфатный раствор разбавляется водой (4,5 объёма). Для получения значения pH, равного 1, добавляется раствор аммиака.

Торий и редкие земли осаждаются из разбавленных сульфатных растворов путём добавления 10% водного раствора щавелевой кислоты. Осадок содержит оксалаты тория и редких земель без примесей сульфат-, фосфат- и уранил-ионов.

Осадок оксалатов фильтруется, промывается и прокаливается до оксидов. Оксиды растворяются в 8 н азотной кислоте. Азотнокислый раствор подвергается экстракции ТБФ. Весь четырёхвалентный церий и торий экстрагируются, остальные редкие земли остаются в водной фазе.

Четырёхвалентный церий отделяется от ТБФ путём реэкстракции 0,1 М раствором нитрита натрия. Торий при этом остаётся в органической фазе и выделяется из неё обработкой 2% серной кислотой. Предложен другой вариант разделения четырёхвалентного церия и тория с применением в качестве экстрагента оксида мезитила.

Урансодержащий фосфат после операции 4 обрабатывается октилпирофосфорной кислотой (ОПФК) с целью экстракции всего количества урана из сульфатно-фосфатного раствора. В качестве экстрагента используется 10% раствор ОПФК в керосине. Уран в растворе восстанавливается до четырёхвалентного состояния добавлением раствора сульфата двухвалентного железа. Раствор ОПФК после экстракции обрабатывается плавиковой кислотой, и уран осаждается в виде тетрафторида.

В результате применения описанной технологической схемы удаётся выделить торий, редкие земли и уран, практически не содержащие примесей, с высокими показателями по извлечению.

При выщелачивании руды торий, присутствующий в монаците, следует за редкими землями. В растворах концентрированной серной кислоты торий можно отделить от редких земель путём разбавления раствора или путём снижения его кислотности при добавлении аммиака до pH 1,0; при этом выпадает в осадок гидратированный фосфат тория, захватывающий небольшое количество РЗЭ. Кислотность необходимо понизить до pH 2,3, чтобы гарантировать осаждение основной части редких земель. (На этой стадии любые количества урана, присутствующие в растворе, отделяются от РЗЭ). Неочищенный осадок фосфата тория с целью удаления нежелательных сульфат- или фосфат-ионов обрабатывают щёлочью; образующийся осадок гидроксида тория растворяют в азотной кислоте для последующей очистки. Эффективная очистка достигается экстракцией тория трибутилфосфатом в керосине. В этом процессе нитрат тория отделяется от редких земель и других неэкстрагируемых соединений. Редкие земли выделяются из раствора осаждением в виде двойных сульфатов с натрием. Можно также выделять из раствора РЗЭ осаждением в виде оксалатов. Недостаток процесса состоит в необходимости использования очень больших количеств воды.

Метод нейтрализации кислого раствора после кислотного вскрытия руды или кислотного растворения осадка после щелочного вскрытия руды позволяет получить:

- (1) концентрат тория, содержащий некоторое количество редкоземельных элементов, урана, железа, титана, кремния, фосфора и хлора,
- (2) концентрат редкоземельных элементов.

Сульфатное концентрирование тория осуществляют следующим образом. Гидроксид тория и РЗЭ обрабатывают 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  так, что в осадок выделяется сульфат тория с примесями редкоземельных элементов, урана, железа, фосфора и кремния. Для дальнейшей очистки от примесей сульфат тория обрабатывают едким натром, полученные гидроксиды растворяют в серной кислоте и осаждают сульфат тория. Последний переводят в нитрат.

**Табл. 1.** Свойства некоторых простых соединений тория.

Соединение	Симметрия решетки	Структурный тип	Параметры решетки, Å или град			
			a	b	c	$\beta$
ThN	ГЦК	NaCl	5,16			
Th <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ( $\alpha$ )	Гексагон.		3,87		27,39	
Th <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ( $\beta$ )	Моноклин.		6,95	3,83	6,20	90,7
ThP	ГЦК	NaCl	5,83			
Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	ОЦК		8,65			
ThAs	ГЦК	NaCl	5,97			
Th <sub>3</sub> As <sub>4</sub>	ОЦК	Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	8,85			
ThAs <sub>2</sub> ( $\alpha$ )	Ромбич.	ZrAs <sub>2</sub>	7,29	9,78	4,00	
ThAs <sub>2</sub> ( $\beta$ )	Тетрагон.	Fe <sub>2</sub> As	4,09		8,57	
ThSb	ГЦК	NaCl	6,32			
Th <sub>3</sub> Sb <sub>4</sub>	ОЦК	Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	9,37			
ThSb <sub>2</sub>	Тетрагон.	Fe <sub>2</sub> As	4,35		9,17	
Th <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub>	ОЦК	Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	9,56			
ThBi <sub>2</sub>	Тетрагон.	Fe <sub>2</sub> As	4,49		9,30	

Выделение тория из растворов можно проводить осаждением, экстракцией в системе жидкость-жидкость и путём ионного обмена.

В способе сульфофосфатного концентрирования тория, при обработке кислого раствора смесью концентрированных серной и фосфорной кислот сначала осаждается основная масса редкоземельных элементов, затем из упаренного раствора выделяется сульфофосфат тория.

При оксалатном концентрировании тория растворение гидроксидов тория и редкоземельных элементов проводят в соляной кислоте с последующим осаждением менее растворимого оксалата тория щавелевой кислотой. Осадок снова переводят в гидроксид, а гидроксид растворяют в азотной кислоте, после чего подвергают дополнительной очистке экстракцией ТБФ.

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

Для извлечения тория из растворов, содержащих скандий используют методы, основанные на соосаждении тория с осадками Ba(Ca)SO<sub>4</sub>, а также способы избирательной сорбции гидрооксокомплексов тория пористыми сульфокатионитами при pH 2,5-3,0 и T = 60-90°.

### 1.1.2 Щёлочной способ

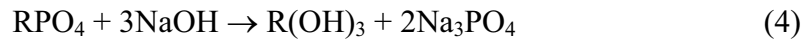
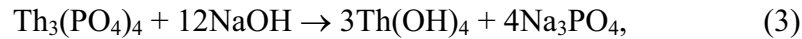
Технология щелочного вскрытия монацита состоит из следующих стадий:

1. Измельчённый монацитовый песок обрабатывают при 138° 45%-ным раствором едкого натра течение 3 час. Продуктами реакции являются гидроксиды тория и РЗЭ, нерастворимый уранат тория и полупродукт – тринатрийфосфат.
2. Нерастворимую часть отфильтровывают при 82°. Фильтрат, содержащий тринатрийфосфат и избыток едкого натра, направляют на переработку с целью попутного извлечения ценного продукта – тринатрийфосфата.
3. Осадок гидроксидов тория и редких земель растворяют в 38%-ной кислоте (T=80°, t=1 ч).
4. Нерастворившуюся часть отфильтровывают. К фильтру добавляют регенированный едкий натр для повышения pH до 5,8 в целях осаждения тория и урана. В осадок вместе с ураном и торием переходит 8% присутствующих в растворе РЗЭ.
5. Отфильтрованный осадок репульпируют и отфильтровывают вторично для дополнительного отделения редких земель. В торий- урановом ОСАДКЕ остаётся до 7% РЗЭ.
6. Путём нейтрализации фильтрата после операции 4 выделяют концентрат РЗЭ.

7. Осадок, содержащий торий и уран, растворяют в крепкой азотной кислоте. Торий и уран отделяются от редких земель в экстракторе с применением в качестве экстрагента смеси ТБФ и нафтеновых кислот.

8. Торий отделяется селективно от урана обработкой азотной кислотой. Уран реэкстрагируется водой.

При действии сильных щелочей нерастворимые фосфаты превращаются в нерастворимые гидроксиды металлов, которые легко растворяются в кислоте после их предварительного отделения от маточного раствора, содержащего фосфаты щелочных металлов. Обработка тонокоизмельчённого концентрата проводится 45%-ным раствором NaOH при 140°:



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

Замечание. Нерастворимый в воде гидроксид тория состава  $\text{Th}(\text{OH})_4$  имеет щелочной характер и потому, растворяясь в кислотах, не растворяется в щелочах. Начинает выпадать в осадок уже при  $\text{pH} = 3,5$ , в то время как гидроксиды трехвалентных редких земель получают лишь при  $\text{pH} = 7...8$ . Именно это свойство используют для грубого разделения редкоземельных элементов и тория.

Твёрдый осадок (кек), получаемый при обработке монацита щёлочью после отделения после отделения маточного раствора можно растворить в кислоте. Однако растворимость тория зависит от условий, при которых проводилась обработка щёлочью. Продолжительная щелочная обработка при слишком высокой температуре приводит к продукту, в котором большая часть тория находится в труднорастворимой форме и плохо взаимодействует с кислотой, используемой для растворения осадка. По-видимому, это происходит в результате превращения гидроксида в нерастворимый диоксид  $\text{ThO}_2$ . В зависимости от кислоты (соляная, азотная или серная), используемой для растворения кека, далее применяют различные методики. В случае соляной кислоты (наименьшие затруднения) получают раствор, содержащий хлориды тория и РЗЭ. Для избирательного осаждения тория из этого раствора имеется несколько путей: либо проводить осаждение тория в виде гидроксида (предпочтительный путь), пероксида или фосфата, либо осуществить осаждение редких земель карбонатом (при этом достигается отделение тория (и урана), которые образуют растворимые анионные комплексы). Окончательную очистку предпочтительно проводить путём экстракции.

Использование растворов не обязательно, часто проводят вскрытие ториевых руд методом сплавления со щелочами. Однократное сплавление со щелочами обеспечивает почти полное разложение таких минералов, как монацит, циркон, касситерит ( $\text{SnO}_2$ , до 9% Nb, Ta, Zr, Sc, W, Fe), ильменит, сфен ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) и пирохлор  $(\text{Ca,Na,U,Ce,Y})_2\text{-m}(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6(\text{OF})_{1\text{-m}}\times n\text{H}_2\text{O}$  (бетафит, менделеевит, микролит).

Существуют и другие варианты метода сплавления. Сплавление монацита можно проводить с перекисью натрия или со смесью нефтяного кокса, извести и плавикового шпата. Плав охлаждается, а затем разлагается, а затем разлагается водной обработкой.

Иногда для вскрытия монацита применяют высокотемпературную обработку песков хлором в присутствии угля. Так, при хлорировании индийского монацита при 730° дало 98% вскрытия. Хлориды редких земель и тория растворяют в 0,1 н соляной кислоте.

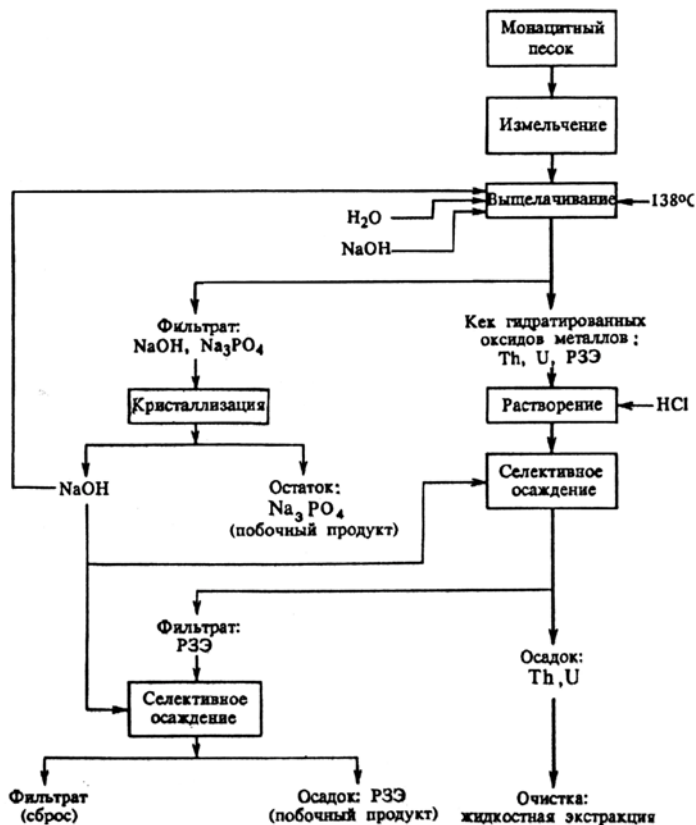


Рис. 3. Упрощенная технологическая схема содового выщелачивания монацитового песка и извлечения тория, урана и РЗЭ.

## 1.2 Отделение тория от РЗЭ и урана

Широкое распространение получили экстракционные методы отделения тория от урана и РЗЭ. Чаще всего из водных растворов торий и уран экстрагируют несмешивающимся с водой трибутилфосфатом. Разделение урана и тория происходит на стадии избирательной рекстракции. При определенных условиях торий из органического растворителя перетягивается в водный раствор азотной кислоты, а уран остается в органической фазе. Из-за схожести свойств серьезную проблему представляет отделение тория от лантана. В качестве экстрагентов могут применяться также метилизобутилкетоны, пентаэфир, оксид мезитила, моно- и диэтилфосфаты, -дикетоны. Исключительно высокие коэффициенты распределения тория дают моно- и диалкилфосфаты в инертных растворителях. Они извлекают торий (IV), цирконий (IV), нептуний (IV), плутоний (IV). Коэффициенты распределения достигают нескольких тысяч, а избирательность извлечения достигается подбором кислотности раствора и концентрации экстрагента.

Торий от урана можно отделить с помощью диэтилового эфира, который экстрагирует только уран. 0,25 М раствор ТТА (теноилтрифтор ацетон) в бензоле при pH=1 и выше количественно экстрагирует торий, при этом актиний и РЗЭ практически не экстрагируются. Ионы урана (IV), плутония (IV), нептуния (IV), циркония (IV), гафния (IV) и (III) экстрагируются с торием, но при рекстракции водным 1 М раствором кислоты остаются в органической фазе.

Отделение тория от других элементов может осуществляться хроматографией на катионите и анионите. Четырёхзарядный ион тория прочно адсорбируется катионитом и в отличие от одно-, двух- и трёхзарядных ионов, в частности ионов редкоземельных элементов, не может быть вымыт с катионита азотной и соляной кислотами любых концентраций. Для его элюирования необходимо применять комплексобразователи, например щавелевую, лимонную, молочную кислоту и т.п. С азотной кислотой торий образует анионные комплексы, поэтому из достаточно концентрированных растворов азотной кислоты он адсорбируется на анионите и может быть отделён от щёлочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, актиния, циркония и урана. Отделение от последнего происходит при нагревании колонки. Элюирование урана ведётся 4 М HNO<sub>3</sub>, а тория – водой.

Торий можно также выделять в виде побочного продукта при переработке уранинита или уранторианита с целью получения урана. Торий, остающийся в сернокислом растворе после удаления урана, экстрагируют с помощью длинноцепочечных алкиламинов в керосине. Торий образует анионный комплекс с сульфат ионами, который в виде соединения с протонизированным амином в катионной форме переходит в органическую фазу. При нейтрализации четвертичной аммониевой соли торий из органической фазы переходит в осадок или рекстрагируется в водную фазу.



Многочисленные сложности ториевого производства усугубляются необходимостью надежной радиационной защиты.

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

При весовом определении тория чаще всего используется осаждение щавелевой кислотой с прокаливанием оксалата до двуокиси или же осаждение и непосредственное взвешивание двойного иодата тория и калия. Из объемных методов применяют комплексометрическое титрование в присутствии ряда индикаторов. В основу колориметрических методов положены реакции образования окрашенных соединений тория с органическими реагентами, чаще всего с ТОРОНОМ (красно-фиолетового цвета) и арсеназо III (синекрасного цвета).

В зависимости от поставленной задачи при определении тория используются гравиметрические, объемные, колориметрические и радиометрические методы. Стандартным гравиметрическим методом является осаждение тория растворами аммиака или щавелевой кислоты с последующим прокаливанием до  $\text{ThO}_2$ . Объемные методы основаны на титровании трилоном-Б или осаждении тория в виде труднорастворимых соединений постоянного состава и определении его по избытку осадителя. Для определения малых количеств тория применяются колориметрические методы с использованием торона или *n*-арсоновой кислоты, а также радиометрические методы. Непосредственное радиометрическое определение тория ( $^{232}\text{Th}$ ) затруднено из-за его очень большого периода полураспада. В связи с этим радиометрическое определение тория производится по продуктам его распада при наличии радиоактивного равновесия. Известен также метод радиометрического титрования тория. Титрование в этом случае производится фосфатом натрия, меченным радиоактивным изотопом фосфора  $^{32}\text{P}$ .

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

## 2. МЕТАЛЛУРГИЯ ТОРИЯ

### 2.1 Производство металлического тория

После того как торий отделен, нужно превратить его соединения в металл. Распространены два способа: восстановление двуокиси  $\text{ThO}_2$  или тетрафторида  $\text{ThF}_4$  металлическим кальцием и электролиз расплавленных галогенидов тория. Обычно продуктом этих превращений бывает ториевый порошок, который затем спекают в вакууме при 1100...1350°C.

Сочетание очень высокой температуры плавления и химической активности делают приготовление чистого компактного металлического тория трудной задачей.

Получение металлического тория осуществляют следующими методами:

- 1) Восстановлением двойных галогенидов натрием, калием или кальцием.
- 2) Восстановлением безводного хлорида натрием.
- 3) Восстановлением диоксида тория магнием или смесью натрия и кальция. При использовании металлического кальция, образующийся оксид кальция выщелачивают, а остающийся порошок тория сушат и спекают в компактный металл. Полученные таким методом образцы содержат 0,5-2,0% оксида тория.
- 4) Восстановлением кальцием смеси диоксида тория с хлоридом кальция.
- 5) Разложением иодида или фторида тория на раскалённой вольфрамовой нити.
- 6) Электролизом хлорида или фторида тория в расплаве хлоридов натрия или калия; при этом получают чешуйки довольно загрязнённого пирофорного продукта.

Указанные методы, за исключением электролиза, дают порошкообразный металл. Восстановление оксида щелочными металлами или магнием даёт весьма низкие выходы, которые несколько улучшаются при восстановлении смесью 70% кальция и 30% натрия.

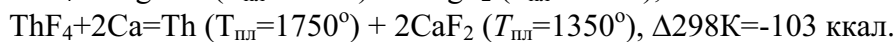
Реальная металлургия тория начала развиваться после открытия сплавов тория с цинком. Сплав Zn-Th имеет физические свойства, подходящие для использования его в качестве промежуточного материала в производстве металла. При совместном восстановлении смеси галогенид цинка – фторид тория металлическим кальцием образуется корольёк сплава Zn-Th. Цинк отделяют путём перегонки, получая «губчатый» торий. Для приготовления восстанавливаемой шихты используют хлорид или фторид цинка. После удаления цинка из королька торий-цинкового сплава получается совершенно чистый металлический торий с очень хорошим выходом.

В связи с тем, что металлический торий плавится при относительно высокой температуре (1750°) и весьма реакционен, при восстановлении и отливке чистого пластичного металла возникает ряд серьёзных проблем. Поскольку обычные, широкодоступные соединения тория термодинамически устойчивы, для получения из них металлического тория требуется или электролиз расплавленных солей, либо восстановление этих соединений очень активными металлами. Восстановить галогениды тория можно с помощью натрия, калия, магния и кальция; однако процессы осложняются технологическими трудностями, которые делают практически неосуществимыми некоторые из возможных комбинаций. В некоторых случаях трудно получить чистые безводные галогениды тория из ториевых соединений.

### 2.1.1 Восстановление тетрафторида тория (эймский процесс)

Тетрафторид тория является наиболее подходящим для переработки галогенидом тория, т.к. он не гидроскопичен и легко может быть получен.

В принципе, тетрафторид тория можно восстановить по двум реакциям:



Однако, ни одна из этих реакций не позволяет достигнуть высоких температур (выше температуры плавления тория), и следовательно, не приводит к получению компактного слитка металлического тория. Использование дополнительных подогревающих веществ (KClO<sub>3</sub>, йод, и др.) и предварительный прогрев шихты делу не помогает. Введение в шихту другого металла позволяет снизить температуру плавления металлической фазы за счёт образования сплава с более низкой температурой плавления. Образование такого ториевого сплава в бомбе снижает максимальную температуру, необходимую для образования жидкой металлической фазы и отделения металла от жидкого шлака.

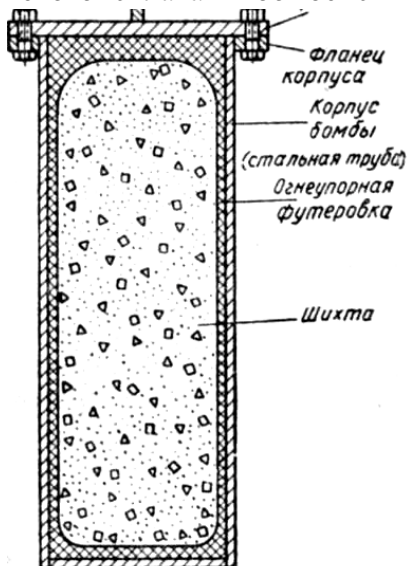


Рис. 4. Схема бомбы для восстановления тория кальцием (эймский процесс).

По химическим эквивалентам добавка безводного хлористого цинка в шихту ThF<sub>4</sub> с точки зрения теплового баланса менее эффективна, чем добавка BiF<sub>2</sub> и PbCl<sub>2</sub>. Однако применение ZnCl<sub>2</sub> более выгодно, т.к. низкая температура кипения цинка (906°) по сравнению с температурами кипения висмута (1450°) и свинца (1620°) создаёт преимущество лёгкого удаления цинка из сплава. Чтобы восстановление в бомбах проходило эффективно и безопасно, хлористый цинк следует получать и хранить в безводном состоянии.

Тетрафторид тория, хлористый цинк и кальций после нагревания шихты до температуры возгорания реагирует одновременно. Продуктами первичной реакции является металлический торий, металлический цинк, фторид кальция и хлорид кальция. Добавка безводного хлорида цинка улучшает процесс разделение металла и шлака по трём причинам: 1) металлический цинк образует с торием сплав с пониженной температурой плавления; 2) хлорид кальция разжижает шлак – фтористый кальций; 3) теплота вспомогательной реакции между хлористым цинком и кальцием дополнительно разогревает реакционную смесь и обеспечивает расплавление продуктов реакции. В результате действия этих факторов при добавке в шихту хлористого цинка продукты реакции разогреваются до плавления, и фазы легко разделяются. Вследствие того, что при температуре процесса восстановления металлический цинк имеет высокое давление паров, реакцию необходимо проводить в закрытых сосудах.

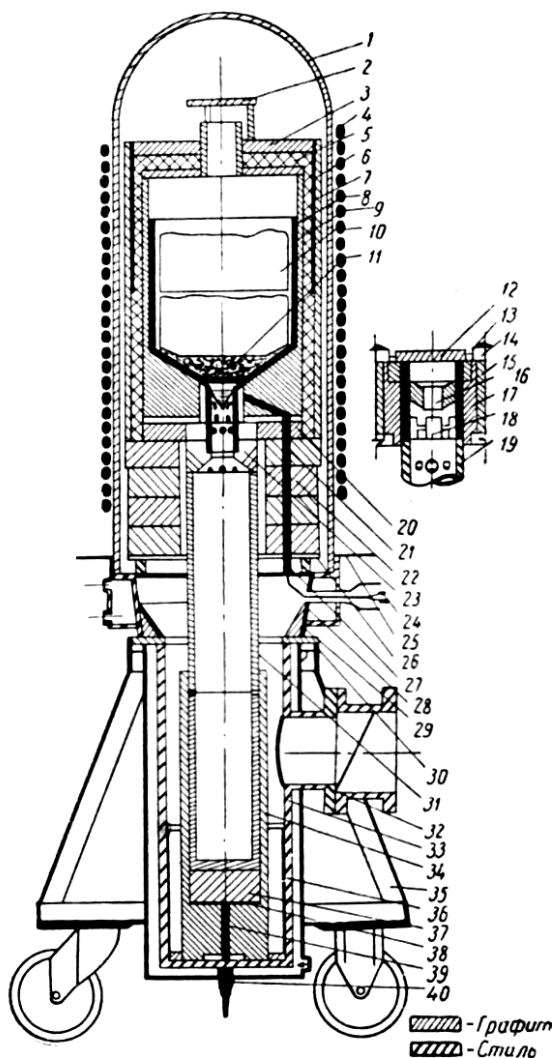
Высокая температура плавления и химическая активность тория затрудняет не только восстановление, но также плавку и литьё. Одним из основных промышленных методов плавки тория является высокочастотная индукционная плавка под вакуумом, которую осуществляют в тигле из оксида бериллия.

Процесс производства ториевых слитков включает несколько стадий. В процессе используется промышленный нитрат тория достаточной чистоты приблизительно соответствующий формуле  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . из нитрата в несколько стадий получают тетрафторид тория, который вместе с хлористым цинком восстанавливают кальцием в футерованной оксидом кальция бомбе; при этом получается сплав тория с цинком. Затем из сплава удаляют цинк; переуплавляют в индукционной печи под вакуумом и отливают в слитки цилиндрической формы. При вакуумной плавке полностью удаляется цинк. Поверхность слитков обрабатывают на токарных станках, слитки обрезают и отправляются на завод для обработки давлением. Получаемый металл (эймский торий) пластичен и может выдерживать значительные деформации при холодной прокатке без промежуточных отжигов.

### 2.1.2 Получение йодидного тория

Для ряда применений требуется торий высокой чистоты с низким содержанием неметаллических примесей и углерода. Наиболее подходящим для производства тория высокой чистоты является йодный процесс. В процессе осаждения применяется накалённая нить, поверхность которой изготовлена из осаждаемого металла.

Йодидный процесс проводится в баллоне из пирексового стекла, к которому прикреплены два вольфрамовых электрода. Перфторированный молибденовый цилиндр служит перегородкой, отделяющий очищаемый металл от внутренней области сосуда. Исходный материал представляет собой крупную стружку металлического тория, нарезанную на станке из толстых пластин. V – образная ториевая нить с помощью молибденовой проволоки прикрепляется к вольфрамовым электродам. Затем цоколь впаивают в баллон. Расположенная рядом с баллоном небольшая ампула, содержащая йод, с помощью длинной пирексовой трубки соединяется с цоколем. Температура осаждения лежит в пределах  $1100 - 1400^\circ$ . В процессе осаждения температуру баллона поддерживают постоянной, близкой к температуре диссоциации.

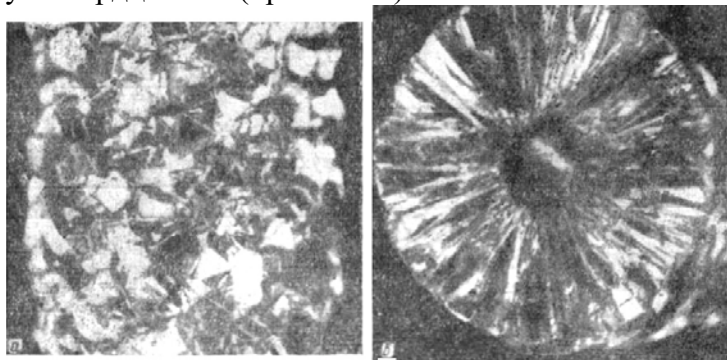


**Рис. 5.** Поперечный разрез индукционной печи для вакуумной плавки и литья тория. 1 – кварцевый колпак, 2 – отражательная плита, 3 – силлиманитовый экран, 4 – индуктор, 5 – изоляция из графитовой хрупки, 6 – цилиндр из плавленного кварца, 7 – графитовый экран, 8 – графитовый нагреватель, 9 – тигель из оксида бериллия, 10 – ториевая губка, 11 – ториевая стружка, 12 – пластина клапана из оксида бериллия, 13 – опора клапана из оксида бериллия, 14 – направляющие из оксида бериллия, 15 – графитовые подъёмные штифты клапана, 16 – сливное отверстие, 17 – подпятник клапана, 18 – отверстия для откачки, 19 – толкатель, 20 – суппорт подпятника клапана, 21 – пластина их карбоцелла-60, 22 – огнеупорная кладка, 23 – подпятник подъёмника, 24 – чехол для термопары, 25 – медные диски, 26 – неопреновая прокладка, 27 – опора плавильного агрегата, 28 – переходник, 29 – дефлектор, 30 – неопреновая прокладка, 31 – изложница, 32 – вакуумный вентиль, 33 – кожух с водяным охлаждением, 34 – кожух изложницы, 35 – рама из уголкового материала, 36 – футеровка кожуха, 37 – прокладка, 38 – опорная площадка изложницы, 39 – стержень, 40 – уплотнение из резиновой трубки, 41 – к вакуумному насосу.

Оптимальная температура баллона, в котором проводится осаждение йодистого тория, определяется относительными скоростями реакции образования тертрайодида тория и реакции тетрайодида тория с металлическим торием. Повышение температуры выше  $450^\circ$  увеличивает скорость обеих реакций. При этих температурах превращение тетрайодида тория в более низкие йодиды происходит достаточно быстро, а за относительно короткий промежуток времени практически весь йод переходит в йодид тория. Однако последний недостаточно летуч, чтобы обеспечить необходимую скорость осаждения металлического тория. Поэтому температура должна быть порядка  $475^\circ$ .

Хотя йодидные процессы предназначены главным образом

для получения тория с низким содержанием неметаллических примесей, тем не менее, кристаллический стержень йодатного тория содержит очень мало примесей других металлов. Ториевый кристаллический стержень представляет собой скопление небольших довольно прочно связанных кристаллов, однако межкристаллитные связи недостаточно прочны и не могут обеспечить сколько-нибудь значительную прочность стержня. Как видно из **Рис. 6**, ториевый стержень состоит из столбчатых зёрен, расходящихся по радиусу от сердцевины (проволоки).



**Рис. 6.** Структура кристаллического стержня из йодистого тория: а – внешний вид прутка; б – поперечный излом. Тёмное пятно в центре – внутренняя нить.

Для получения тория ещё более высокой чистоты, используют более сложный процесс, в котором синтез и разложение йодида идут в отдельных контейнерах; в этом случае йодид тория можно очищать путём фракционной перегонки или фракционной сублимации.

### 2.1.3 Дуговая плавка тория с расходуемым электродом

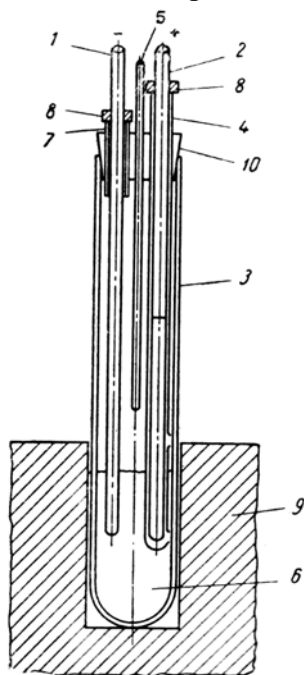
С тех пор, как в результате облучения тория в атомных реакторах стали выделять  $^{238}\text{U}$ , возникла необходимость пересмотра классических методов плавки металлического тория. Это объясняется тем, что требования к физическим свойствам и чистоте больших количеств металла значительно повысились.

В практике промышленной плавки тория используются два метода: индукционная плавка в тигле в защитной атмосфере аргона или в вакууме и дуговая плавка с расходуемым электродом в атмосфере аргона и гелия при пониженном давлении. Первый метод имеет некоторые преимущества: возможность загружать тигли большими кусками металла произвольной формы и, после того как весь металл расплавится, разлить его прямо в формы. Но у него есть и существенные недостатки, связанные как с трудностью работы с вакуумной печью, так и с подбором материала для тигля. Дуговая печь более удобна для плавки тория. При её использовании не происходит загрязнения слитка материалом тигля, многие примеси улетучиваются в пламени дуги, и получается плотный слиток, свободный от шлака и неметаллических включений.

В методе дуговой плавки с расходуемым электродом в охлаждаемом тигле используются два типа исходного металла: корольки, получаемые при восстановлении кальция фторида тория («бисквиты»), и порошок, произведённый расплавом хлористой соли. Плавку ведут не в полном вакууме: давление поддерживается выше той точки, при которой происходит светящийся разряд. При этом улавливают конденсирующиеся пары. Дуговая печь состоит из медного тигля, окружённого водяной рубашкой, и верхней камеры, включающей расходуемый электрод из ториевой губки или электролитического порошка прикрепленный к охлаждаемому водой медному токоподводящему штоку.

Производство больших слитков ведётся в две стадии. Первичные электроды переплавляются в слитки диаметром 10-12,5 см. последние в свою очередь становятся вторичными электродами и переплавляются в слиток большого диаметра, причём конечный размер определяется требованиями дальнейшей обработки. На каждой из стадий процесс проходит при пониженном давлении гелия и аргона. Плавка сопровождается выделением большого количества газов, которые следует удалить.

Слитки, полученные после двойной плавки, обычно имеют весьма



**Рис. 7** . Схема простейшей электролизной ячейки:

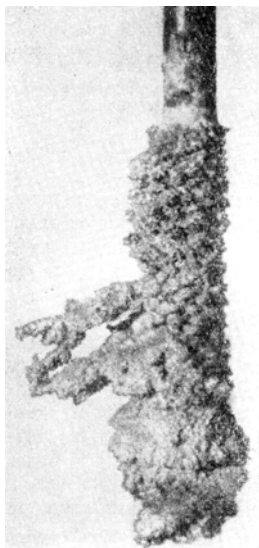
1 — молибденовый пруток диаметром 12,7 мм; 2 — ториевый пруток с медным наконечником (держателем); 3 — сосуд из викора наружным диаметром 67 мм, толщиной стенок 1,5 мм и длиной 432 мм; 4 — пирексовая втулка диаметром 17 мм и длиной 402 мм для защиты анода; 5 — пирексовая трубка диаметром 9 мм и длиной 203 мм для подачи аргона; 6 — слой электролита высотой 127 мм; 7 — изолирующая пирексовая втулка диаметром 17 мм и длиной 102 мм для защиты катода; 8 — опорная втулка для крепления электродов; 9 — электролизная печь; 10 — резиновая пробка.

небольшую пористость и усадочные раковины, если плавка заканчивается при постепенном снижении температуры.

### 2.1.4 Электролитическое рафинирование тория

Для исследований в области физической металлургии тория часто требуется металлический торий высокой чистоты. Электролитическая рафинировка тория, содержащего примеси, представляет интерес, как средство получения кристаллов тория высокой чистоты.

Электролитическое рафинирование тория через расплавленный электролит, имеющий низкую температуру плавления, использует торий, полученный методом восстановления в бомбе (анод). Рафинированный торий отлагается в виде кристаллов на молибденовом катоде. Полученные кристаллы по своей чистоте несколько не уступают металлу, полученному диссоциацией йодида тория. Электролит состоит из двух компонентов – соли, содержащей основной металл ( $\text{ThCl}_4$  или  $\text{ThF}_4$ ) и растворителя для этой соли (сплав хлоридов лития и калия эвтектического состава,  $T_{\text{пл}}=352^\circ$ ). Схема аппаратуры представлена на **Рис. 7**. Напряжение питания электролитической ванны не должно превышать 6В.



**Рис. 8** . Кристаллы электролитического тория, выделившегося на молибденовом катоде.

Катодный продукт представляет собой плотное скопление ториевых кристаллов дендритной формы различной величины (**Рис. 8**), размеры которых меняются обратно величинам плотности тока и напряжения. Для удаления значительного количества солей электролита, заполняющих поры в катодном продукте, последний подвергается водной отмывке. Затем следует обработка кристаллического порошка тория 10% раствором азотной кислоты. После отмывки дистиллированной водой, порошок несколько раз промывается химически чистым ацетоном и затем окончательно – этиловым спиртом. После просушки на воздухе или в вакууме порошок помещается в специальные воздухо непроницаемые сосуды.

## 2.2 Механические свойства тория

Металлический торий как конструкционный материал мало интересен. Он имеет низкую прочность, плохо противостоит коррозии, обладает сравнительно высокой плотностью и довольно дорог. Значение тория для конструкционных материалов ограничивается использованием его в качестве лигирующей добавки в различные металлы, имеющие хорошие конструкционные свойства, с целью повышения их прочности.

На механические свойства тория большое влияние оказывает метод получения металла, т.к. свойства тория сильно зависят от незначительных количеств примесей, особенно тех, которые образуют с ним твёрдый раствор внедрения. На результаты механических испытаний заметное влияние оказывают методы темомеханической обработки тория, а также условия испытаний.

Механические испытания тория показали, что в первом приближении предел прочности линейно увеличивается с содержанием углерода, металл имеет верхний и нижний пределы текучести, модуль упругости мало изменяется при небольших изменениях содержания примесей в тории, но сильно зависит от текстуры, возникающей при механической обработке металла, коэффициент Пуассона металлического тория при комнатной температуре  $\approx 0,3$ . Твёрдость переплавленного в дуговой печи йодистого тория после холодной деформации и отжига составляет 32-42 единиц по Викерсу. Твёрдость восстановленного в бомбе тория находится в интервале 65 – 11 единиц. При сжатии образец восстановленного тория без разрушения выдерживает сокращение длины на 80%. Модуль сдвига  $\approx 3 \times 10^{-3}$  кг/мм<sup>2</sup>.

Изучение влияния температуры на механические свойства тория показало, что с повышением температуры прочностного испытания происходит снижение процента относительного удлинения. Снижение предела текучести при повышении температуры составляет 47 и 35% при скоростях деформации 0,025 и 0,063 см/мин. С ростом температуры твёрдость тория убывает по экспоненциальной зависимости; переход от хрупкого состояния в пластичное происходит в интервале температур 200 – 400°; при деформации протекают процессы старения.

Эксперименты по рекристаллизации тория показали, что

Температура рекристаллизации чистого йодистого тория, подвергнутого холодной прокатке с 20-80%-ным обжатием, находится в пределах 500 – 700°.

Температура рекристаллизации тория, полученного путём восстановления фторида кальция и подвергнутого холодной прокатке с 20-80%-ным обжатием, находится в пределах 520 – 700°.

Углерод, представляющий собой основную примесь, содержащуюся в восстановленном тории, не оказывает существенного влияния на температуру рекристаллизации тория. Однако сплавы, содержащие большее количество углерода, чем восстановленный торий после рекристаллизации, имеют гораздо большую твёрдость, чем стандартный материал.

Несмотря на сравнительно высокую температуру плавления металлический торий обладает низкой прочностью и высокой пластичностью при комнатной температуре. Переплавленный йодидный торий легко деформируется под нагрузкой. Восстановленный торий из-за наличия примесей при холодной обработке плохо поддаётся процессам деформации, тогда как при повышенных температурах деформируемость его остаётся довольно высокой.

Относительно чистый торий обладает очень хорошей прочностью межкристаллитных связей и может деформироваться при холодной обработке с большими степенями обжатия при незначительном наклёпе. Плавленный в дуговой печи йодидный торий может быть прокатан в холодном состоянии без промежуточных отжигов с суммарной степенью обжатия более 99% без растрескивания. Высокая степень наклёпа имеет место только на начальной стадии обработки. Холодная деформация улучшает механические свойства тория, при горячей обработке тория и сопротивление деформации и наклёп резко снижаются. Для улучшения обрабатываемости и повышения механических свойств восстановленного тория применяют предварительную горячую обработку слитков в соляной ванне при температурах 650-940°. После такой обработки металл легко деформируется при комнатной температуре.

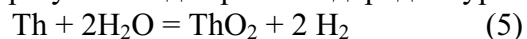
Для улучшения структуры литого тория, металл обрабатывают ковкой (используются как ковка молотом, так и ротационная ковка), прессованием (в том числе – в оболочках), выдавливанием, волочением или прокаткой. Торий – сравнительно мягкий и пластичный металл. Из его редко изготавливают какие-либо конструкционные детали, или детали, требующие механическую обработку высокой точности. Однако торий легко обрабатывается любым обычным способом – на токарных, фрезерных, сверлильных станках, легко шлифуется и режется пилой. С точки зрения обычных стандартов характеристики резания тория считаются довольно плохими. Он легко деформируется под нагрузкой и при обработке наплавным инструментом даёт непрерывную витую структуру, налипающую на режущую кромку инструмента. Значительное выделение тепла при резании ещё более увеличивает износ инструмента.

### **2.3 Коррозия тория и его сплавов**

Коррозия тория на воздухе в интервале температур 100 – 900° подчиняется линейному закону; при этом в основном идёт процесс окисления. Кислород в контакте с торием вызывает эндотермическую реакцию при температуре выше 450°. Свыше 850° реакция с кислородом подчиняется параболическому закону. Растворимость кислорода в тории чрезвычайно низка, и диффузия кислорода в тории не наблюдается при температурах ниже 1400°. Реакция с азотом подчиняется параболическому закону в интервале температур 670-1490° и ведёт к образованию на поверхности образца Th<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. При низких температурах скорость реакции мала. Торий можно обрабатывать при температурах ниже 850° без больших трудностей, связанных с диффузией или растворимостью кислорода и азота в тории. Торий реагирует с воздухом значительно быстрее, чем с азотом. Реакция с аргоном происходит, по-видимому, за счёт наличия в нём примесей.

В связи с тем, что металлический торий легко окисляется на воздухе с образованием оксида тория, при горячей обработке или отжиге торий должен быть защищён от контакта с воздухом. Можно допустить кратковременные выдержки на воздухе, т.к. ни кислород, ни азот ни диффундируют в металл. Однако гомогенизация, т.е. длительная тепловая обработка, должна проводиться в вакууме или в аргоне.

Торий, корродируя в воде, образует оксид тория и водород по уравнению:



Продукт коррозии образцов после их 24-часовой выдержки в воде при 178° представляет собой чёрный порошок, содержащий некоторое количество сводного металла. При выдержке тория в воде при 100° на поверхности образуется прочная защитная плёнка оксида. Средняя скорость коррозии равна 10 мг/см<sup>2</sup>·час, что соответствует 8 см/год. В воде при температурах 180-200° образующаяся плёнка оксида непрочна и легко отслаивается. При повышенных температурах скорость коррозии резко повышается.

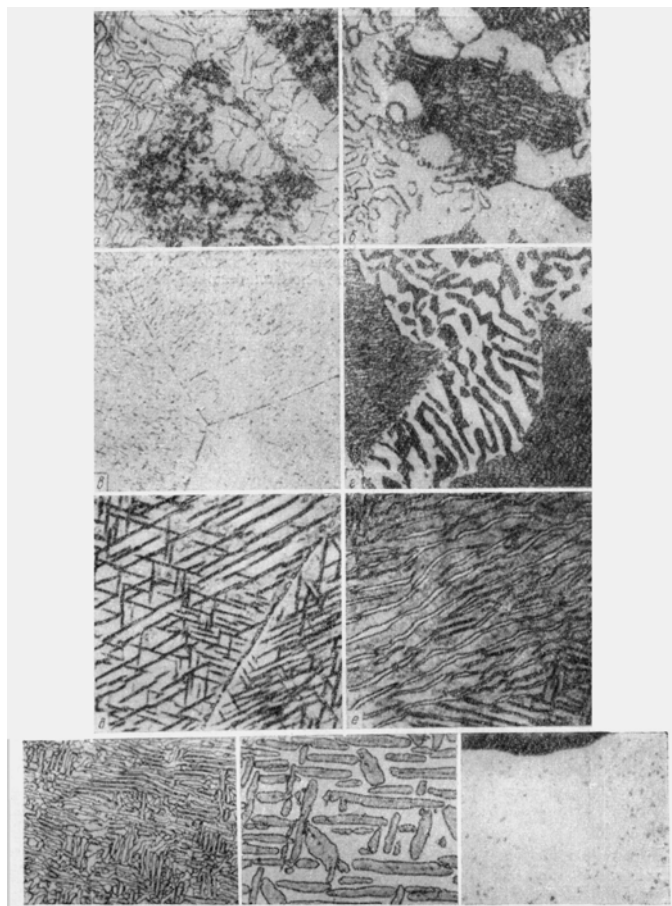


Рис. 9. Микроструктура сплавов тория с углеродом:

а, б, в, г — микроструктуры одного и того же сплава с 2,5% углерода, полученного дуговой плавкой и гомогенизированного при 950°С в течение 24 ч (а — гомогенизированный сплав; б — закаленный с 1300°С; в — закаленный с 1500°С; г — закаленный с 1000°С. Первые три образца были подвергнуты электролитической полировке в реактиве 1; образец г протравлен 25%-ной серной кислотой, × 500); д, е, ж, з — структуры травленого королька металлического тория, плававшего в графитовом тигле. Частицы карбида в обычном металле, ближе всего прилегавшие к графиту, мельче и по форме напоминают иглы, размер их постепенно увеличивается по мере углубления внутрь королька (е, ж, з). × 750; и — структура верхней части слитка с частицами, вкрапленными по телу зерен и по границам зерен. × 750.

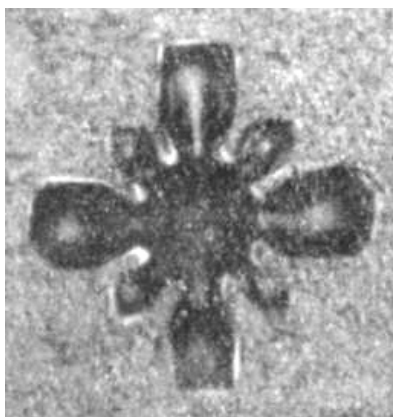
подходящего материала, способного защитить торий от взаимодействия с теплоносителем и сохранить в металле продукты деления.

Широко известные промышленные методы защиты металлов от коррозии не подходят для производства тепловыделяющих элементов из тория. Например, металлические покрытия, нанесённые электролитическим путём или погружением в жидкометаллические ванны, обладают непрочной крупнозернистой структурой и не могут считаться надёжными. Аналогично не находят применения и такие методы, как покрытие распылением или диффузионные покрытия, полученные хромированием, алитированием.



Рис. 10. Структура сплава тория с 5% хрома. (Электролитическая полировка в реактиве 1 и травление в 1%-ной плавиковой кислоте).

Перспективен способ нанесения покрытий прокаткой или другим способом обработки давлением. Такой способ является безупречным и с точки зрения изоляции тория от теплоносителя и с точки зрения защиты носителя от попадания в него продуктов деления. Получаемое этим способом сцепление оболочки с ториевым сердечником обеспечивает высокую теплопередачу. Деформированная структура сердечника и оболочки способна выдерживать значительные термические удары и напряжения.



Исследование диаграмм состояния показало, что несколько металлов вполне совместимы с торием и могут быть использованы для плакирования. К ним относится цирконий, титан, молибден и тантал. Сейчас оптимальным считается цирконий, хотя и плакирование тория алюминием, по-видимому, тоже найдёт применение.

Рис. 11. Включения двуокси тория и «белой фазы» в полученном дуговой плавкой корольке электролитического тория. (Темно-серые включения представляют собой  $\text{ThO}_2$ ; в поляризованном свете они могут выглядеть светлыми и полупрозрачными. Белые включения образованы соединением  $\text{Th}_7(\text{Fe}, \text{Ni})_3$ . Образец полирован алмазной пастой трех номеров).

Для повышения коррозионной стойкости торий легируют некоторыми металлами. Используются сплавы тория, в которых содержание легирующего элемента не превышает несколько процентов, т.к. с точки зрения использования тория в реакторах-размножителях большие количества других элементов нежелательны. Добавка 0,4-2,5% бериллия, 1-4,3% кремния или 0,3% углерода, а также титана, улучшает коррозионную стойкость тория в воде при 100°, тогда как цирконий в количествах 2-3% или железо 1,32-5,5% оказывают незначительное влияние на коррозионные свойства тория. Отметим, что только сплавы, содержащие свыше 80% циркония, обладают исключительно высокой коррозионной стойкостью в воде при 200°.

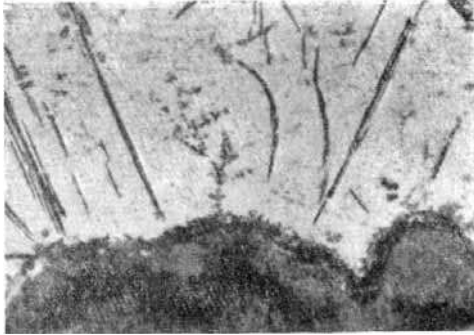
В натрий графитовых реакторах в качестве носителя используются жидкие металлы, эксплуатируемые при температурах выше 800°. Торий устойчив в натрии при 500°, натрий-калии до 800° и в литии до 1000°. Алюминий при 800° содержит 33% тория, а висмуте и свинце полностью растворяется при 1000°.

Как уже неоднократно упоминалось, металлический торий является химически активным элементом. Он окисляется на воздухе, энергично поглощает водород и при повышенных температурах образует карбиды и нитриды. Торий быстро корродирует в кипящей воде и при высоких температурах взаимодействует с большинством металлов, за исключением щелочных. Поэтому реакторный торий помещают в контейнер (оболочку) из

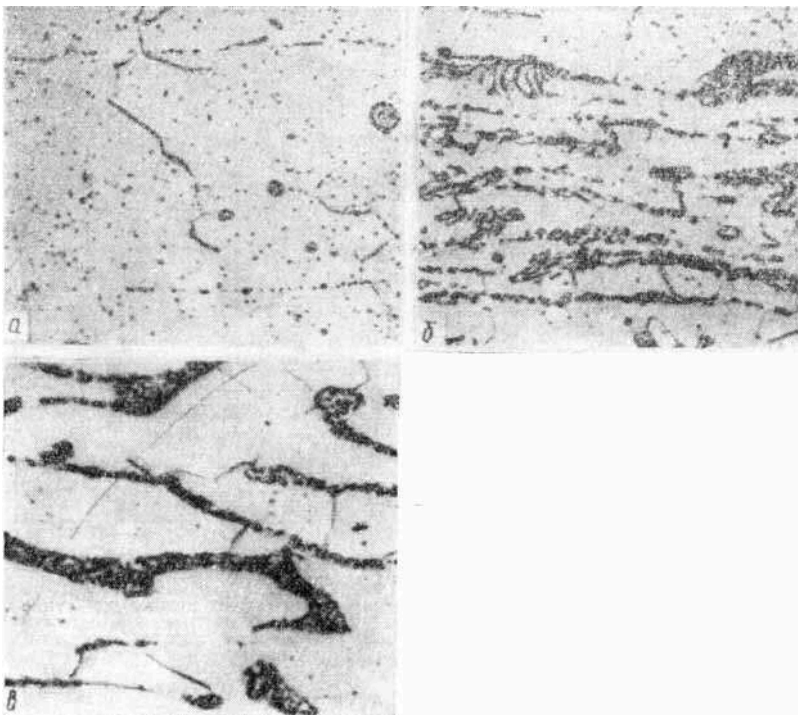
## 2.4 Металлография тория

Пригодные для микроскопического исследования шлифы металлического тория получить довольно трудно. Механическая полировка с применением смоченных абразивов неизбежно приводит к возникновению пятнистой неровной поверхности. Кроме того, трудно добиться полного отсутствия царапин. По этой причине используются три других метода: электролитическая, катодная и химическая полировка. С помощью таких методов удаётся добиться высокого качества полированной поверхности: без пятен и изъянов. Однако использование этих методов обычно приводит к полному или частичному разрушению включений. На **Рис. 9 – 21** приведены микрофотографии тория и его сплавов.

В металлическом тории чаще всего присутствуют серые включения диоксида тория и «белая фаза», окружающая зёрна литого металла. Белая фаза, возможно, представляет собой карбиды, оксиды или нитриды, но возможно её состав  $\text{Th}_7(\text{Fe}, \text{Ni})_3$ . Микротвёрдость этой фазы значительно превышает микротвёрдость зёрен тория. Наряду с белой фазой встречаются золотистые включения нитридов, а иногда и крупные частицы вольфрама. Несмотря на большую растворимость углерода в тории, плавка в графитовых тиглях может привести к образованию характерных тонких игл.

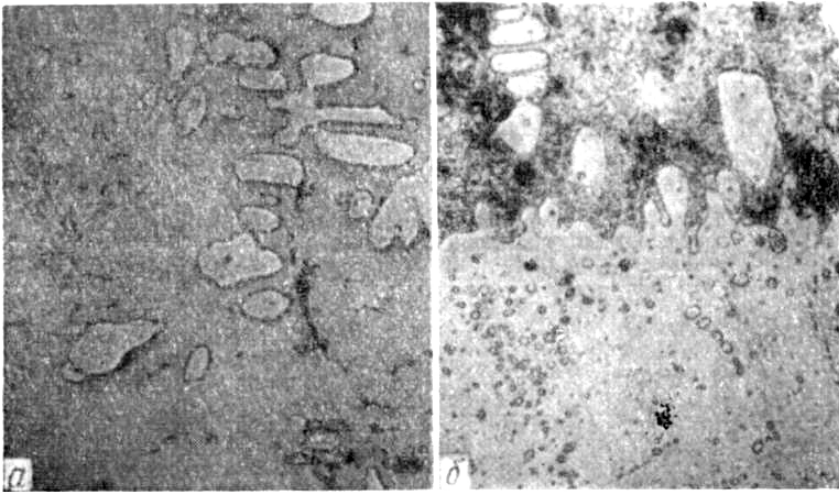


**Рис. 12.** Игольчатые включения нитрида тория, образовавшиеся в нижней части слитка. Полировка производилась сначала крупным, а потом мелким алмазным порошком (с размером частиц до 0,25 мк). Нетравлен.

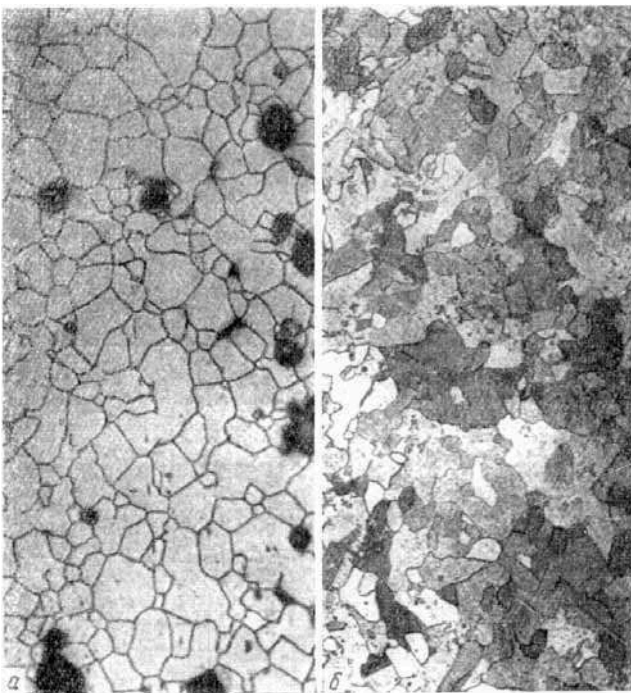


**Рис. 13.** Форма и размеры зерна нелегированного тория: а и б — микроструктура литого металла после прокатки и горячейковки, выявленная путем полировки различными методами, а - структура после электролитической полировки в смеси хлорной и уксусной кислот (реактив 3); включения остались не выявленными, границы зерен видны из-за образовавшегося рельефа; б - тот же образец, подвергнутый интенсивному травлению в реактиве 4 с последующей механической полировкой для удаления излишней пленки; границы зерен очерчены более резко и выявлены серые включения; в - типичная структура йодидного тория после дуговой плавки; электролитическая полировка и травление проводилось в реактиве 2, состоящем из смеси соляной и муравьиной кислот; г - типичная структура йодидного тория, подвергнутого после дуговой переплавки холодной деформации с 50%-ным обжатием и последующему отжигу; с целью создания анизотропной поверхностной пленки образец травился в нестандартном реактиве.

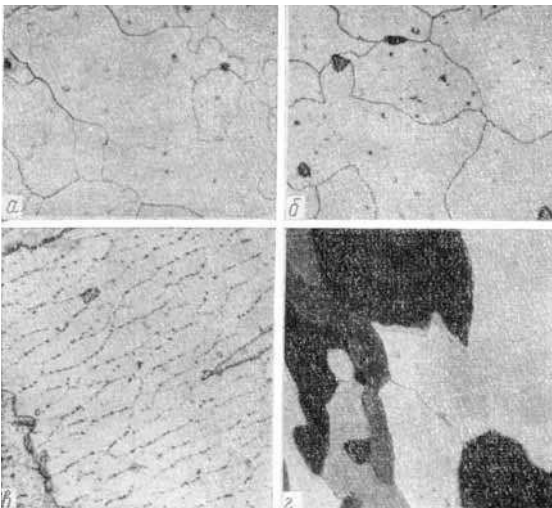




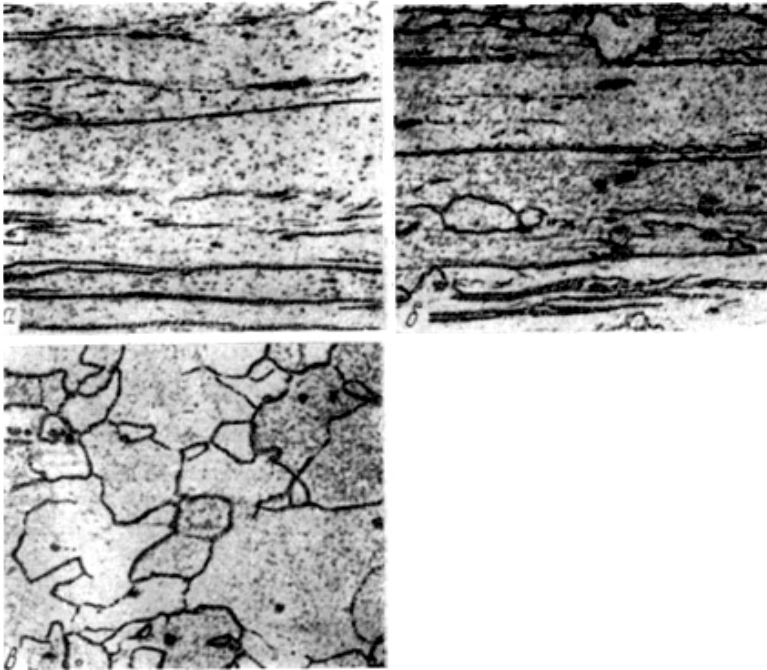
**Рис. 14.** Структура сплавов торий-железо (а) и торий-никель (б). Оба сплава не травились; видны типичные структуры и обычные серые включения.



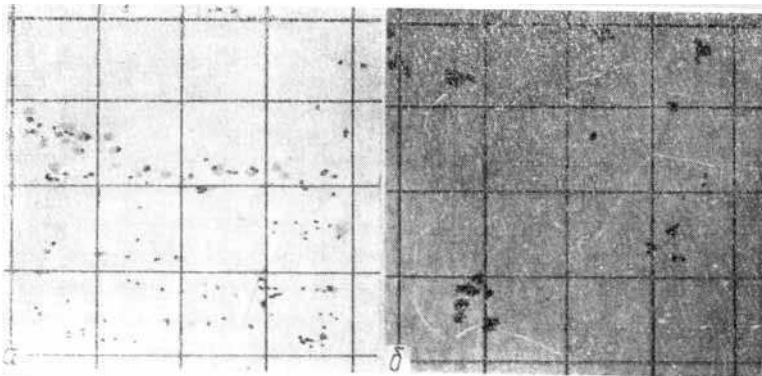
**Рис. 15.** Структура тория, выявленная путем травления двумя различными методами: а — высококонтрастный шлиф, полученный травлением в реактиве б с последующим удалением черного налета путем механической полировки; б - структура, выявленная посредством катодного травления в вакууме.



**Рис. 16.** Структура сплавов торий-бериллий, содержащих менее 0,5% бериллия. Электролитическая полировка в реактиве 1 позволяет удовлетворительно выявить структуру без дополнительного травления. Отчетливо видна эвтектика Th-ThBe<sub>13</sub>: а - 0,04% бериллия; б --0,11% бериллия; в - 0,32% бериллия.



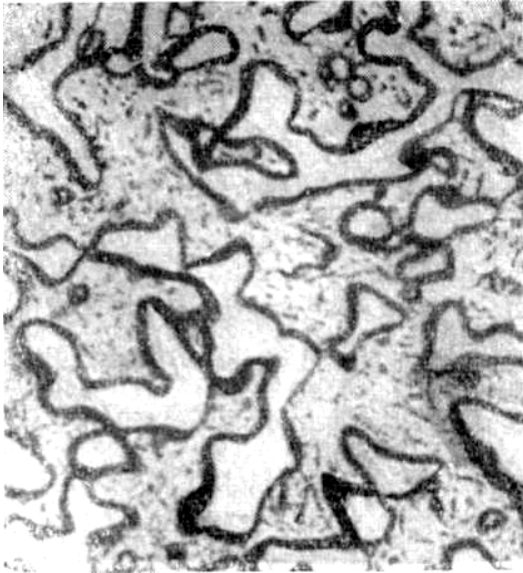
**Рис. 17.** Структуры поликристаллического йодидного тория, соответствующие исходной, промежуточной и конечной стадиям процесса рекристаллизации деформированного металла: *a* - после холодной деформации с обжатием на 80%; *б* — после отжига при 580° в течение 10 мин; *в* — после отжига при 640° в течение 20 мин.



**Рис. 18.** Структура поверхности тория после механической полировки порошком алмаза: *a* - после дополнительной полировки суспензией из окиси магния на сукне с длинным ворсом с целью получения более светлого фона и облегчения подсчета окисных включений; *б* - сохранен исходный темный фон, хорошо контрастирующий с включениями «белой фазы».



**Рис. 19.** Микроструктура сплавов системы торий-кислород: слева - структура образца после дуговой плавки. Образец содержал от 4 до 12% кислорода; при охлаждении произошел процесс сегрегации. Механическая полировка на шелке с окисью алюминия; справа - сплав с 20% кислорода, закаленный с 1100° С. Механическая полировка алмазной пастой.



**Рис. 20.** Сплав тория с 39,75% гафния, медленно охлажденный от 1405 до 1260° и затем закаленный. Дендритные включения гафния окружены эвтектикой, содержащей 8,9% гафния. Электролитическое травление в реактиве 2 при напряжении 8 е.



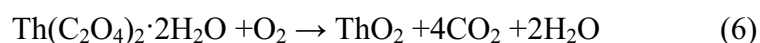
**Рис. 21.** Структура литого сплава тория с 42 ат.% алюминия. Зерна  $\text{Th}_3\text{Al}_2$  окружены эвтектикой из  $\text{Th}_3\text{Al}_{12}$ - $\text{ThAl}_2$ . Механическая полировка с последующим электролитическим.

### 3. ПРОИЗВОДСТВО СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЯ

#### 3.1 Диоксид тория

Чтобы получить белый порошок диоксида тория,  $\text{ThO}_2$ , нагревают измельченный торит с небольшим избытком слегка разбавленной серной кислоты; продукт измельчают, нагревают при 500° для удаления избытка серной кислоты, остаток обрабатывают холодной (0°) водой и отфильтровывают от кремнезема; фильтрат обрабатывают аммиаком, при нагревании осаждаются  $\text{Th}(\text{OH})_4$ , который растворяют в соляной кислоте. Прибавляя щавелевой кислоты, осаждают оксалат тория; прокаливание осадка приводит наконец к  $\text{ThO}_2$ , которая обыкновенно содержит еще окислы церия, иттрия, марганца. Для очищения  $\text{ThO}_2$  превращают в сульфат и пользуются, многократно, его способностью растворяться при 0° и осаждаться при 20°. В кристаллическом состоянии  $\text{ThO}_2$  получается сплавлением с бурой; она изоморфна с рутилом и оловянным камнем, удельный вес 12,2.

Диоксид тория может быть приготовлен из оксалата и многих других солей прокаливанием их на воздухе, например:



### 3.2 Нитрат тория

Получение нитрата тория идёт по схеме:

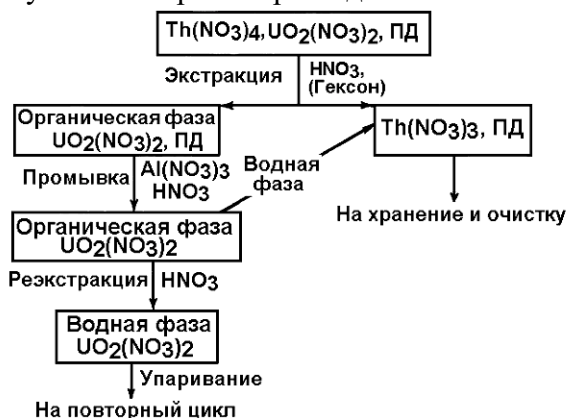
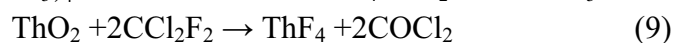
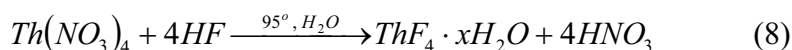
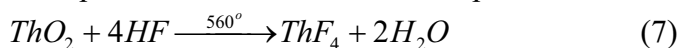


Рис. 22. Схема производства нитрата тория.

Получение азотнокислого тория высокой чистоты осуществляют путём жидкостной экстракции. В качестве экстрагента используют раствор ТБФ в солвезо100. исходным материалом служит технический нитрат тория, содержащий 1% примесей; по чистоте это соответствует соли, используемой для производства газокаталитических сеток. Метод даёт высокое извлечение (99,9%) и высокую чистоту полученного продукта.

### 3.3 Получение тетрафторида тория

Фторид тория,  $\text{ThF}_4$ , получают либо нагреванием  $\text{ThO}_2$  с газообразным  $\text{HF}$  (сухой процесс), либо путём реакции нитрата тория в водном растворе с плавиковой кислотой. Протекающие в этих процессах реакции:



В промышленных условиях для получения тетрафторида кристаллы нитрата тория сначала растворяют в воде, потом из раствора при добавлении щавелевой кислоты осаждаются оксалат тория, который фильтруется и высушивается, а затем прокаливается на воздухе до оксида тория при  $700^\circ$ . Получается реакционный оксид, пригодный для гидрофторирования. Через этот оксид при температуре  $550^\circ$  пропускается безводный фтористый водород; при этом образуется практически 100% тетрафторид тория. Перед приготовлением шихты он измельчается до 100 меш. Фторид тория должен быть высушен, т.к. при наличии влаги в продукте в процессе его дальнейшего восстановления возможно образование водорода.

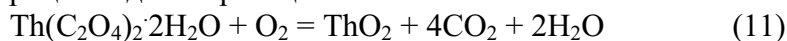
### 3.4 Получение оксалата тория

Получение оксалата тория обычно ведут растворением нитрата тория в дистиллированной воде с последующим осаждением оксалата при добавлении технической щавелевой кислоты. Полученный оксалат тория отфильтровывается и промывается.

Протекающая реакция:



Если осаждение оксалата тория проводится в тщательно контролируемых условиях, то получается кристаллический осадок, содержащий 30% влаги, удобный для дальнейшей обработки. Влажный оксалат тория сушится в печи ( $T=95^\circ$ ) до получения оксалата тория состава  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Важно, чтобы сушка оксалата тория с большим содержанием влаги производилась сразу же после его получения в связи с возможным образованием тиксотропной структурой. После сушки оксалат поступает в загрузочный бункер мельницы, измельчающей спекшиеся куски до крупности, при которой они проходят через загрузочный шнек прокалочной печи. Высушенный оксалат тория сразу подвергается прокаливанию при  $700^\circ$  во вращающейся печи с газовым подогревом. Процесс идёт по реакции:

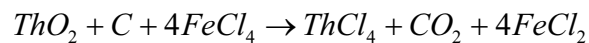
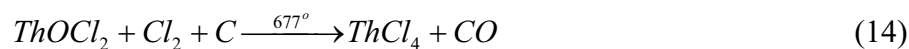
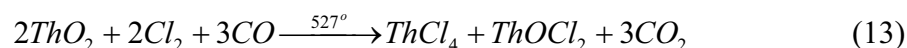
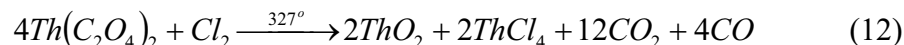


### 3.5 Другие соединения тория

Соли четырёхвалентного тория легко получить путём обработки гидроксида, оксида или карбоната тория соответствующими минеральными кислотами. Важнейшие соли, которые в обычных условиях

существуют в гидратированной форме, следующие:  $\text{ThF}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Th}(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Тетрахлорид тория обычно получают по реакциям:



Распространены также оксисоединения, такие как  $\text{ThOCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ThOS}$  и  $\text{ThOF}_2$ . Легко образуются комплексные соли  $\text{Na}_2\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Th}(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

В концентрированных растворах при низкой кислотности торий может существовать в виде катионов  $\text{ThO}^{2+}$  и  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ . Известны также анионы, в которые входит торий; часто встречаются двойные соли с щелочными и редкоземельными металлами. Тетрахлорид и азотнокислый торий обладают высокой растворимостью в воде. В литре воды можно растворить свыше 1000 г азотнокислого тория. Гидроксид тория практически нерастворим в воде. Оксисульфид тория,  $\text{ThOS}$ , и дисульфид,  $\text{Th}_2\text{S}$ , получают путём нагрева оксида тория с сероводородом. Дигидрид тория,  $\text{ThH}_2$ , образуется, если торий нагревать в водороде.

Профессор  
И.Н.Бекман

## ТОРИЙ

Курс лекций

### Лекция 6. ПРИМЕНЕНИЕ ТОРИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИ

#### 1. ТОРИЙ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Торий не нашёл широкого применения. Тем не менее, примеры его использования в некоторых областях науки и техники найти можно. Например, в науке, основанный на соотношении торий/уран метод геохронологии, используется для датировки различных окаменелостей. В 1913-1920 торий (точнее – продукт его распада – мезоторий) применяли в производстве светящихся красок, которыми наносили цифры на циферблаты часов. Однако, это производство быстро закрыли из-за сравнительно короткого периода полураспада мезотория и из-за его высокой радиотоксичности.

##### 1.1 Применение металлического тория

Из-за своих неудачных механических свойств металлический торий практически никогда не используется как конструкционный материал. Больше распространение получили его сплавы с другими металлами.

Торий – прекрасный материал для изготовления защитных экранов от ионизирующего излучения и изготовления контейнеров для перевозки  $\gamma$ -излучающих радионуклидов. Тем не менее, на практике для этой цели применяют уран.

Торий (1-2%) добавляют в сварочные вольфрамовые электроды, что повышает стабильность дуги. Его также добавляют в состав дуговых углей для увеличения яркости электрической дуги, используемой в прожекторах. Введение тория в состав вольфрамовых нитей для электроламп накаливания увеличивает срок их службы. Покрытие вольфрамовых нитей торием увеличивает электронную эмиссию с нагретых катодов (в вакууме испускание электронов начинается при более низкой температуре). В электровакуумных приборах торий применяется для регулирования потенциала зажигания в осветительных лампах с целью стабилизации работы лампы в процессе эксплуатации. Сравнительно низкая работа выхода и способность тория к электродной эмиссии используются в различных газоразрядных приборах, таких, как ртутные лампы высокого давления, бактерицидные лампы и различные лампы низкого давления с холодным катодом. Использование тория в качестве материала для электродов обеспечивает низкий потенциал зажигания и более высокую продолжительность службы, чем у катодов, покрытых оксидом тория или у катодов из торированного вольфрама.

Торий применяется для повышения термоионной эмиссии, здесь его свойства как геттера весьма существенны. Торий адсорбирует кислород необратимо. Азот захватывался бы полностью, но нитриды в присутствии паров воды неустойчивы при сравнительно низких температурах. Иногда торий применяется в качестве селективного геттера для создания постоянного низкого давления водорода. Перспективно использование составных геттеров, т.к. сплавы титан-торий адсорбируют водород лучше, чем цирконий. Геттеры состава алюминий-церий-торий оказались весьма эффективными для поглощения газов при низкой температуре.

Торий используется в вольфрамовых электродах для гелиево-дуговой сварки, где он способствует быстрому зажиганию дуги и её стабильности. Торий применяется для получения плотных пластичных сварных швов при сварке молибдена. Он также используется в фотоэлементах для измерений в широкой полосе ультрафиолетового участка спектра.

Металлический торий применяется как раскислитель (например, для молибдена и железа). Его действие заключается в связывании различных примесей, в частности, кислорода, что приводит к снижению температуры перехода молибдена из хрупкого состояния в пластичное. Однако применение тория в качестве раскислителя приводит к образованию в металле оксидной фазы, которая вызывает понижение пластичности металла при высокой температуре.

Торий в виде металла применяется в металлургии для легирования лёгких сплавов, особо широко используемых в авиации и ракетной технике. Он заметно повышает прочность и жаростойкость сплавов на железной, никелевой, кобальтовой, медной, магниевой или алюминиевой основе. Большое значение имеют многокомпонентные сплавы на магниевой основе, содержащие торий, а также Zn, Zr, и Mn; сплавы отличаются небольшим удельным весом, хорошей прочностью, высокой стойкостью при повышенных температурах. Эти сплавы применяют для деталей реактивных двигателей, управляемых снарядов, электронной и радарной аппаратуры.

## 1.2 Сплавы тория

При повышенных температурах торий легко вступает в реакцию с воздухом и водой. Он обладает изотропной кристаллической решёткой и поэтому представляет собой очень мягкий, пластичный металл. Поэтому необходимо легирование тория как средство улучшения его коррозионной стойкости и прочностных характеристик. К сожалению, торий имеет необычно большой атомный диаметр, 0,359 нм, что ограничивает число бинарных сплавов с обширной областью твёрдых растворов. Он имеет две аллотропические модификации. Альфа-торий обладает кубической гранцентрированной решёткой и устойчив до 1360°. Выше этой температуры до температуры плавления, 1450°, устойчив бета-торий, обладающий объёмцентрированной решёткой.

Исходя из атомного диаметра, кристаллической структуры и валентности тория, можно заключить, что единственным элементом, способным дать непрерывный ряд изоморфных твёрдых растворов с  $\alpha$ -торием является его ближайший аналог – церий. Атомный диаметр церия лишь на 1% больше, чем у тория. Церий трёхвалентен и обладает кубической гранцентрированной решёткой. Возможна полная взаимная растворимость церия. Другие РЗЭ элементы, имеющие близкие с торием размеры и валентности, но отличающиеся от него кристаллической структурой, также образуют с  $\alpha$ -торием широкие области твёрдых растворов. К числу таких элементов относятся иттрий, лантан и празеодим. Имеет место непрерывная растворимость  $\beta$ -тория в и  $\beta$ -цирконии (различие атомных диаметров Th и Zr не превышает 15%). Атом гафния имеет несколько меньший размер, и разница атомных диаметров этих металлов в  $\beta$ -фазе превышает 15%. Большая разница атомных диаметров оказывается достаточной, чтобы вызвать ограниченную растворимость гафния в  $\beta$ -тория. Большой атомный диаметр тория затрудняет образование твёрдых растворов замещения и благоприятствует образованию твёрдых растворов внедрения с такими элементами, как углерод, бор и азот. В частности существует широкая область твёрдых растворов внедрения углерод-торий.

### 1.2.1 Система торий - магний

Сплавы магния с торием используют в самолётных и ракетных двигателях, поскольку они обладают повышенной прочностью и высоким сопротивлением ползучести при высоких температурах. По сравнению с другими лигирующими элементами торий в наилучшей степени улучшает прочностные свойства магния и повышает его сопротивление ползучести при высоких температурах.

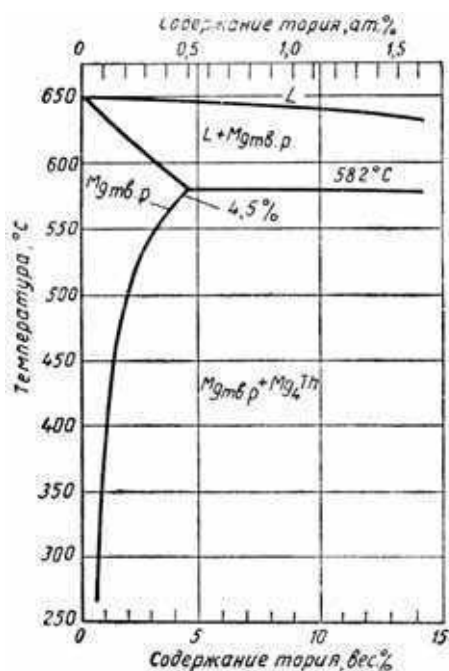


Рис. 1. Диаграмма состояния системы магний-торий.

В жидком состоянии торий и магний полностью смешиваются. При 8 ат% тория образуется эвтектика, причём максимальная растворимость тория и магния при эвтектической температуре составляет 0,5 ат.%. При 300° эта растворимость уменьшается до 0,1%. Богатая магнием эвтектика плавится при температуре 582°. Она состоит из твёрдого раствора на основе магния и соединения Mg<sub>2</sub>Th. В более богатой торием области, в системе имеется одно соединение Mg<sub>2</sub>Th, гексагональная решётка которого при температуре 700° превращается в кубическую. Фаза с кубической решёткой при 700° превращается в кубическую.

Плотность тория 11,7 кг/см<sup>3</sup>, а плотность магния 1,74 г/см<sup>3</sup>. Следовательно, добавка тория к магнию вызывает быстрое увеличение плотности. Быстрое увеличение плотности с ростом содержания тория практически не имеет значения, т.к. в

промышленных торий-магниевого сплавах содержится лишь от 1 до 3 вес.% тория. При малых содержаниях тория плотность сплава не превышает плотности большинства сплавов магния. Добавка тория не вызывает заметного измельчения зерна в магнии. Особенность сплавов магния с торием - высокое сопротивление ползучести при повышенных температурах. Добавка тория к магнию позволяет получить сплав, который в деформированном состоянии имеет одинаковый предел текучести при сжатии и при растяжении. Тройные сплавы торий-цирконий-магний при всех температурах обладают несколько лучшими свойствами, чем бинарные сплавы магния с торием. Деформируемые сплавы проявляют хорошую свариваемость, причём после сварки не требуется проводить снятие напряжений. Добавка марганца или цинка к сплавам торий-магний заметно повышают их жаропрочность. Введение церия повышает сопротивление ползучести сплава торий-магний и торий-цирконий-магний, особенно при температурах 260° и выше.

Таким образом, использование тория в качестве легирующего элемента значительно расширяет интервал температур, пределах которого конструкционные магниевые сплавы сохраняют свои прочностные характеристики.

### 1.2.2 Система торий-уран

Для решения некоторых задач ядерной энергетики требуются сплавы торий-уран. Торий, как и уран, входит в ряд актинидов, поэтому два металла имеют между собой много общего с точки зрения их поведения при легировании - они образуют весьма схожие сплавы.

Диаграмма торий-уран приведена на Рис. 2. Растворимость тория в уране очень мала. Влияние урана на аллотропическое превращение в тории не обнаружено. В системе торий-уран нет интерметаллических соединений.

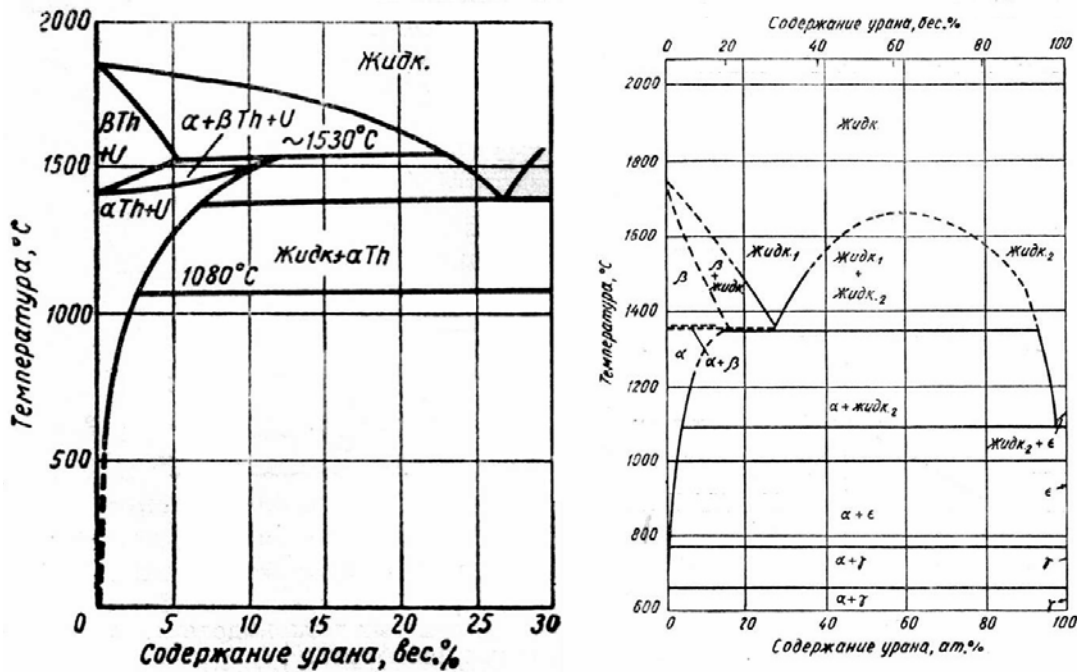


Рис. 2. Фазовая диаграмма состояния системы торий-уран (часть, охватывающая сплавы с высоким содержанием тория).

Сплав тория и урана применяется в качестве топлива в ториевом реакторе. Он двухфазный, а температура в солевом реакторе достаточно высока (1080°) для того, чтобы образовавшийся уран выделялся на уже существующих включениях. Урановая фаза приобретает вид шарообразных частиц α-урана, распределённых в ториевой основе. При высоких выгораниях внутри ториевой образуются включения жидкой фазы, способствующие диффузии газообразных продуктов деления, что приводит к распуханию ТВЭЛов (свеллинг).

### 1.2.3 Сплав торий-висмут

В солевом ториевом реакторе используется расплавленный сплав тория с висмутом.



Диаграмма состояния системы торий-висмут обнаруживает наличие двух интерметаллических соединений, одно из которых имеет состав  $\text{Th}_3\text{Bi}_5$ . Растворимость тория в висмуте составляет 1,5 вес.% при  $700^\circ$  и 2,2 вес.% при  $1100^\circ$ .

Взвеси тория в висмуте можно получить путём прямого взаимодействия металлического тория с висмутом, путём использования гидрида тория, а также прямого восстановления соединений тория в расплавленном висмуте, например, путём электролиза. Если приготовление взвеси осуществляется путём совместного нагревания обоих металлов при температуре  $1200^\circ$ , то может быть использован компактный торий; при использовании измельчённого металла, например, ториевой стружки, реакция протекает при  $500^\circ$  с образованием частиц требуемого размера. Обычным способом измельчения тория является процесс гидрирования. После удаления водорода, нагревания и вакуумной обработки мелкодисперсный металл вводят в висмут. Получение взвесей с помощью электролиза напоминает производство амальгам некоторых металлов, при котором в качестве катода используется жидкий металл; в данном случае катодом служит висмут, находящийся в контакте с расплавленной солью тория.

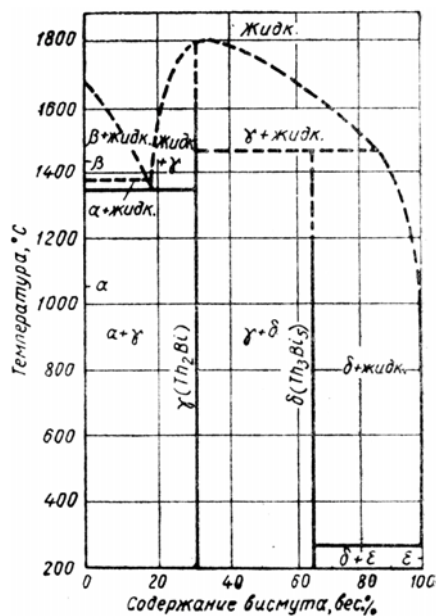


Рис. 3. Диаграмма состояния системы торий-висмут.

## 1.2 Применение соединений тория

Раньше торий использовался в производстве оптического стекла: оксид тория придавал стеклу высокий показатель преломления и низкую дисперсию, что необходимо для получения высококачественных линз, но из-за его радиоактивности был заменен на оксид лантана.

Несмотря на свою радиоактивность, фторид тория ( $\text{ThF}_4$ ) используется как антиотражательный материал в многослойных оптических покрытиях, которые имеют превосходную оптическую прозрачность в диапазоне  $0.35\text{-}12\ \mu\text{m}$ . Радиация, состоящая в основном из  $\alpha$ -частиц, может быть легко поглощена тонким слоем покрытия другим материалом. Кроме того, фторид тория используется в металлургии для производства металлического тория путём восстановления его фторида кальцием.

Нитрат тория широко применяется для изготовления газокатильных сеток.

Торий и его соединения широко применяют в составе катализаторов в неорганическом и органическом синтезе, крекинге нефти, гидрогенизации, при синтезе жидкого топлива из каменного угля, при гидрировании углеводородов, а так же в реакциях окисления  $\text{NH}_3$  до  $\text{HNO}_3$  и  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ . В качестве катализатора используют чистый оксид тория, либо оксид тория в смеси с другими оксидами, например, с оксидом алюминия.

Торий в виде оксида применяется в производстве высокопрочных композиций как упрочнитель (для авиапромышленности). Оксид тория из-за его наивысшей температуры плавления из всех оксидов ( $3350\text{K}$ ) и неокисляемости идёт на производство наиболее ответственных конструкций и изделий, работающих в сверхмощных тепловых потоках, и может быть идеальным материалом для облицовки камер сгорания и газодинамических каналов для МГД-электростанций.

$\text{ThO}_2$  используется для производства огнеупорной керамики - керамических деталей и огнеупорных литевых форм. Тигли, изготовленные из оксида тория, работают при температурах  $2500\text{-}3100$  для выплавки редких металлов. Но, выдерживая высочайшие температуры, это вещество частично растворялось во многих жидких металлах и загрязняет их. Потому тигли из  $\text{ThO}_2$  широкого распространения не получили. Добавка  $0,8\text{-}1\%$   $\text{ThO}_2$  к вольфраму стабилизирует структуру нитей ламп накаливания, увеличивает срок их службы. Такие устройства генерируют излучение микроволновой частоты, поэтому их используют в микроволновых печах и радарах. В электроламповой промышленности оксид тория используется для получения зёрен заданного размера в тонких вольфрамовых нитях накала. Добавка  $0,8\text{-}1\%$  оксида тория обеспечивает получение мелкозернистой стабильной структуры. Такие нити в условиях высоких температур имеют хорошую прочность при вибрациях. Торированный вольфрам применяется при изготовлении радиоламп и для производства катодов. Можно получить плотность тока и эмиссии при  $1800^\circ$  порядка  $14\text{-}15\ \text{a}/\text{cm}^2$  по сравнению с плотностью тока  $1\text{-}5\ \text{a}/\text{cm}^2$ , полученного при той же температуре с поверхности торированного вольфрама. Потеря эмиссии у этих катодов идёт медленнее, чем у катодов с оксидами бария и стронция.

Оксид тория добавляют в состав дуговых углей для увеличения яркости электрической дуги, используемой в прожекторах. Ксеноновые дуговые лампы почти всегда имеют торированные катод и анод, поэтому незначительно радиоактивны. Торий используется так же как геттер в электронной промышленности. Оксид тория применяется как элемент сопротивления в высокотемпературных печах. Примером использования оксида тория в качестве полупроводника является применение её в печи сопротивления. Диоксид тория хорошо отражает свет. Его даже предлагали распылять в верхних слоях атмосферы Земли и с целью отражения солнечного света и понижения температуры (в плане борьбы с глобальным потеплением климата).  $\text{ThO}_2$  предлагают также использовать как геттер водорода.

В виде препарата торотраста суспензия диоксида тория использовалась в качестве контрастного вещества при ранней рентгенодиагностике. В настоящее время препараты  $^{232}\text{Th}$  классифицируются как канцерогенные.

### 1.3 Торий и газовый свет

В XIX веке  $\text{ThO}_2$  применяли в производстве газонакалильных сеток - газовое освещение было распространено больше, чем электрическое. Изобретенные австрийским химиком Карлом Ауэром фон Вельсбахом колпачки из оксидов церия и тория увеличивали яркость и преобразовывали спектр пламени газовых рожков – свет их становился ярче, ровнее.

Разработанная технология позволила помещать соединения тория в горелку: из легкой ткани изготавливали тонкие колпачки, которые пропитывали солями тория и церия, затем волокна ткани осторожно выжигали и получали легкую скорлупку, которую помещали в пламя газовой горелки. Такие газовые сетки по имени их создателя стали называть ауэровскими.



**Рис. 4.** Ториевая мантия газового фонаря, горящего в полную силу.

Дело в том, что оксид тория испускает излучение не столько в инфракрасной части, а в видимой области. Сетка (мантия), изготовленная из оксида тория с примесью 1% церия (церий сдвигает излучаемый спектр в желтую сторону), при нагреве в керосиновой или газовой лампе испускает яркий, но приятный глазу человека свет. Доля инфракрасного излучения в спектре не велика, и источник света не испускает жар.



**Рис. 5.** Ториевые мантии в плоско упакованной форме.

При производстве мантии, из хлопка ткнут мешок, пропитывают его растворимыми нитратами металлов и затем нагревают; хлопок сгорает, и нитраты превращаются в нитриты, которые спекаются, формируя твердую смесь. По мере нагрева нитриты переходят в очень хрупкие, но очень тугоплавкие оксиды. На ранней стадии внедрения таких ламп, на заводе прокаливание до оксидов не вели, чтобы предотвратить разрушение мантии при транспортировке. Потребитель сам прокаливал сетку уже на своей лампе. Хлопок быстро сгнивал из-за коррозионной активности кислых нитратов металлов (этот эффект вскоре уменьшен нейтрализацией избыточной кислотности аммиаком). В последствие хлопок был заменён на нитроцеллюлозу и коллодий. Первые мантии имели асбестовую нить для упрочнения сети, но в современных мантиях асбестовые нити заменены на керамические.

Тусклое газовое освещение городов Европы во второй половине 19-го века изменилось коренным образом, вместо желтоватого неровного пламени газового рожка появился источник яркого белого света, приятного для глаза. Ауэровские колпачки почти в 20 раз увеличили яркость газового освещения и втрое снизили его стоимость. Производство газонакалильных ламп в отдельные годы достигало 300 миллионов штук.

В 1910-ые газовое освещение было вытеснено электрическим. Производство сеток пошло на спад. Однако в США к концу 30-х годов потребность в тории для производства газонакалильных сеток даже увеличилось по сравнению с тем, что наблюдалось в начале века, благодаря популярности декоративного газового освещения и широкому использованию газового освещения и широкому использованию газолиновых фонарей для освещения кемпингов.



Рис. 6. Газовый светильник в палестинском доме (2010).

Однако, в последние годы ауэровские колпачки вновь «вернулись к жизни». Для тех, кто длительно работает в полевых условиях, в экспедициях, а также для туристов выпускают газовые баллончики с прикрепленной горелкой, поверх которой располагают ауэровский колпачок, прикрытый стеклянным плафоном. Подобные источники света намного экономичнее электрических светильников такой же яркости, использующих батареи или аккумуляторы. Газовые светильники активно использовались палестинцами для

освещения своих домов во время последнего конфликта с Израилем.

Поскольку торий радиоактивен и выделяет радиоактивный газ, радон-220, периодически возникает вопрос о безопасности ториевой мантии. Исследование, выполненное в 1981, показало, что доза от ториевой сетки при использовании лампы каждые выходные в течение года равна 0.3-0.6 миллрэм, что намного меньше нормальной ежегодной дозы в нескольких сотен миллрэм, хотя человек, проглотивший всю мантию, получит сопоставимую дозу 200 мрэм (2 мСв). Однако, радиоактивность может представлять опасность для изготовителей таких мантий. Поэтому иногда торий заменяют на иттрий или цирконий, но они дороже и менее эффективны.



Рис. 7. Современные газовые светильники.

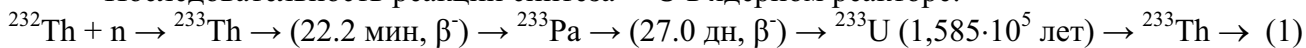
## 2. «ТОРИЕВАЯ» АТОМНАЯ БОМБА

«Ториевая» бомба – неправильное, но довольно распространённое название атомной бомбы на основе урана-233.

$^{233}\text{U}$  открыт Сиборгом, Гофманом и Стоутоном. Уран-233 -  $\alpha$ -излучатель,  $T=1,585 \cdot 10^5$  лет, материнские нуклиды  $^{237}\text{Pu}(\alpha)$ ,  $^{233}\text{Np}(\beta^+)$  или  $^{233}\text{Pa}(\beta^-)$ , дочерний нуклид  $^{229}\text{Th}$ .

Уран-233 получается в атомных реакторах из тория:  $^{232}\text{Th}$  захватывает нейтрон и превращается в  $^{233}\text{Th}$ , который распадается на  $^{233}\text{Pa}$ , а затем в  $^{233}\text{U}$ . Ядра  $^{233}\text{U}$  (нечётный изотоп) способны как к спонтанному делению, так и к делению под действием нейтронов любых энергий, что делает его пригодным к производству как атомного оружия, так и реакторного топлива (возможно расширенное воспроизводство ядерного горючего). Уран-233 также является наиболее перспективным топливом для газофазных ядерных ракетных двигателей. Эффективное сечение деления быстрыми нейтронами 533 барн, период полураспада 1585000 лет, в природе не встречается. Критическая масса  $^{233}\text{U}$  в три раза меньше критической массы  $^{235}\text{U}$  (около 16 кг).  $^{233}\text{U}$  имеет интенсивность спонтанного деления равную 720 делений/с·кг.

Последовательность реакций синтеза  $^{233}\text{U}$  в ядерном реакторе:



При поглощении нейтрона, ядро  $^{233}\text{U}$  обычно делится, но изредка захватывает нейтрон, переходя в  $^{234}\text{U}$ ; хотя доля процессов неделения меньше, чем в других делящихся топливах ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ). Она остаётся малой при всех энергиях нейтронов. При делении один атом  $^{233}\text{U}$  выделяет 197.9 МэВ =  $3.171 \times 10^{-11}$  Дж, т.е. 19.09 ТДж/моль = 81.95 ТДж/кг.

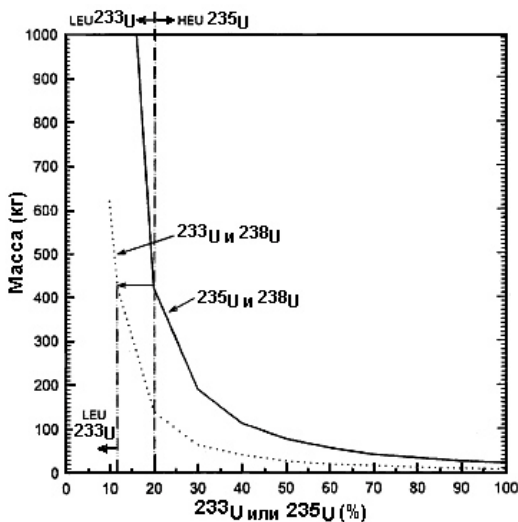
**Табл.1.** Энерговыведение в ториевом реакторе.

Вид энергии	Среднее энерговыведение, МэВ
<b>Мгновенно выделяемая энергия</b>	
Кинетическая энергия продуктов деления	168.2
Кинетическая энергия выделяемых нейтронов	4.9
Энергия, увлекаемая испущенными $\gamma$ -квантами	7.7
<b>Энергия, выделяемая продуктами деления</b>	
Энергия $\beta^-$ - частиц	5.2
Энергия анти-нейтрино	6.9
Энергия $\gamma$ - квантов	5.0
<b>Сумма</b>	<b>197.9</b>
Энергия, выделяющаяся при захвате нейтронов не вызвавших деление	9.1
<b>Энергия, конвертированная в тепло в тепловом атомном реакторе</b>	<b>200.1</b>

**Табл. 2.** Средние величины энергий, выделяемые медленными нейтронами, вызывающих деление делящихся изотопов  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ .

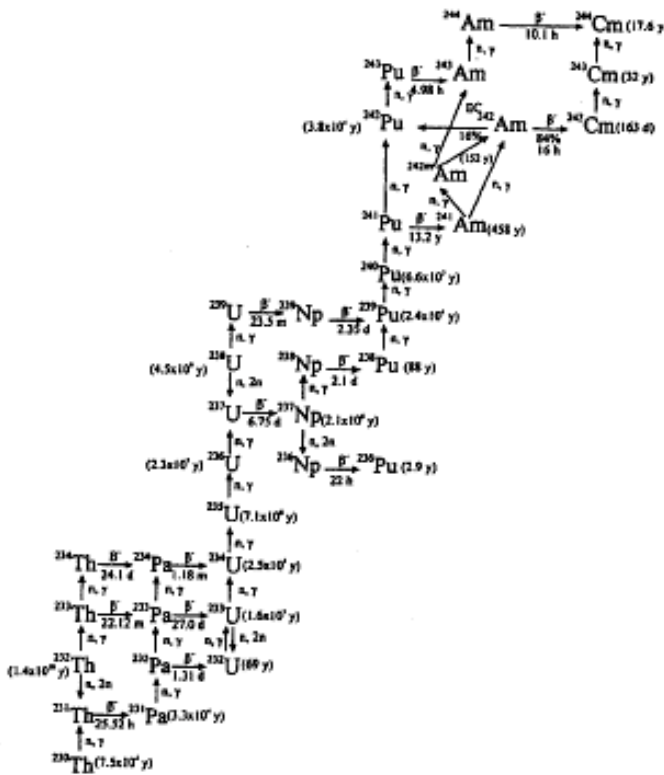
	$^{233}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{239}\text{Pu}$
<b>Мгновенно выделяемая энергия</b>			
Кинетическая энергия продуктов деления	168.2 МэВ	169.1 МэВ	175.8 МэВ
Кинетическая энергия первичных нейтронов	4.9	4.8	5.9
Энергия первичных $\gamma$ -квантов.	7.7	7.0	7.8
<b>Энергия распадов продуктов деления</b>			
Энергия $\beta^-$ - частиц	5.2	6.5	5.3
Энергия анти-нейтрино	6.9	8.8	7.1
Энергия запаздывающих $\gamma$ -квантов	5.0	6.3	5.2
<b>Всего:</b>	<b>197.9</b>	<b>202.5</b>	<b>207.1</b>

Помимо топлива в атомных реакторах, можно использовать  $^{233}\text{U}$  в оружейном заряде. При оценке оружейного потенциала  $^{233}\text{U}$  его обычно сравнивают с  $^{239}\text{Pu}$ . Радиоактивность урана-233 составляет 1/7 от активности плутония-239, критическая масса на 60% выше (16 кг против 10 кг), скорость спонтанного деления в 20 раз выше ( $6 \times 10^{-9}$  по сравнению с  $3 \times 10^{-10}$ ), но т.к. активность ниже, то плотность нейтронов выше только в 3 раза. Создание ядерного заряда на основе  $^{233}\text{U}$  требует больших усилий, чем на плутонии, но технология примерно та же. Основное различие – наличие в  $^{233}\text{U}$  примеси  $^{232}\text{U}$ , которая делает работы с  $^{233}\text{U}$  опасными и позволяет легко обнаружить готовое оружие.

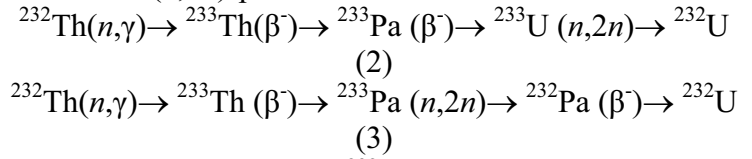


**Рис. 8.** Зависимость критической массы смесей  $^{233}\text{U}$  или  $^{235}\text{U}$  с  $^{238}\text{U}$  от процентного содержания делящегося изотопа

Как известно, МАГАТЭ квалифицирует уран, как годный к оружейному использованию, если он содержит 20 и более процентов  $^{235}\text{U}$ . С целью предотвращения оружейного использования и  $^{235}\text{U}$  и  $^{233}\text{U}$  разбавляют  $^{238}\text{U}$ , обеднённым по  $^{235}\text{U}$ . На **Рис. 8.** показана зависимость критической массы смесей  $^{233}\text{U}$  или  $^{235}\text{U}$  с  $^{238}\text{U}$  от процентного содержания делящегося изотопа. Видно, что критическая масса сферы урана с 20% обогащением по  $^{235}\text{U}$ , окруженной слоем бериллия 4-см толщиной равна 400 кг, тогда как для смеси  $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$  такая же критическая масса, достигается при содержании  $^{233}\text{U}$  всего 12%. Это свидетельствует о большей перспективности бомб на основе  $^{233}\text{U}$ , чем «классических бомб» на основе  $^{235}\text{U}$ .



Проблема в том, что производство  $^{233}\text{U}$  путём нейтронного облучения  $^{232}\text{Th}$  всегда приводит к образованию небольшого количества  $^{232}\text{U}$  из-за побочных  $(n,2n)$ -реакций на самом  $^{233}\text{U}$  или на  $^{233}\text{Pa}$ :

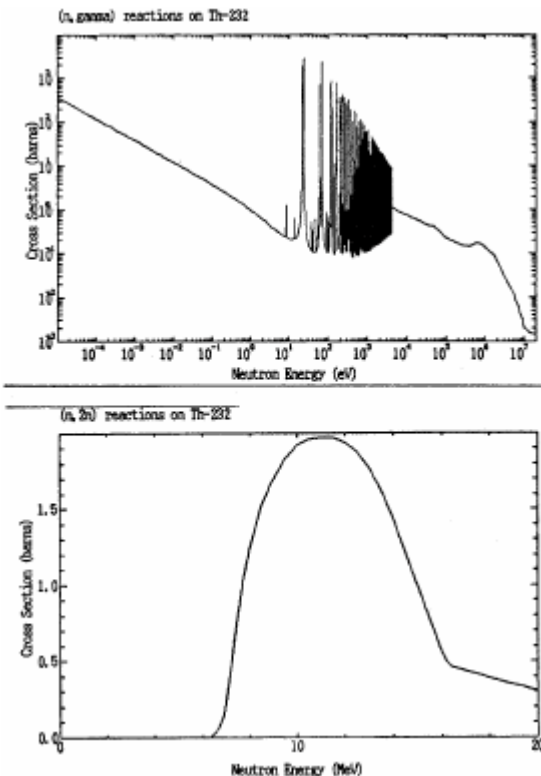


Цепочка распада  $^{232}\text{U}$  быстро даёт сильные  $\gamma$ -излучатели:  $^{232}\text{U}$  ( $\alpha$ , 72 лет),  $^{228}\text{Th}$  ( $\alpha$ , 1.9 лет),  $^{224}\text{Ra}$  ( $\alpha$ , 3.6 дней, 0.24 МэВ),  $^{220}\text{Rn}$  ( $\alpha$ , 55 с, 0.54 МэВ),  $^{216}\text{Po}$  ( $\alpha$ , 0.15 с),  $^{212}\text{Pb}$  ( $\beta^-$ , 10.64 час),  $^{212}\text{Bi}$  ( $\alpha$ , 61 с, 0.78 МэВ),  $^{208}\text{Tl}$  ( $\beta^-$ , 3 мин, 2.6 МэВ),  $^{208}\text{Pb}$  (стабильный). Это исключает возможность работы в стандартном перчаточном боксе (как это имеет место с плутонием) и требует эффективной защиты и использования манипуляторов.

**Рис. 9.** Продукты последовательных процессов захвата нейтронов  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$

$^{232}\text{U}$  образуется из  $^{232}\text{Th}$  по двум реакционным цепочкам, представленным на **Рис. 9**. Каждая из этих цепей включает поглощение нейтрона по  $(n, \gamma)$ -реакции, и реакцию, в которую налетающий нейтрон выбивает из ядра мишени два нейтрона [ $(n, 2n)$  реакция].  $^{232}\text{U}$  также генерируется двумя последовательными отдельными захватами нейтрона, начинающимися с природного  $^{230}\text{Th}$ .  $^{230}\text{Th}$  - продукт распада  $^{234}\text{U}$ , который в свою очередь - продукт распада  $^{238}\text{U}$ , содержащегося в природном уране с концентрацией 17 ppm. Поэтому, задача уменьшения накопления  $^{232}\text{U}$  требует природного тория, минимально загрязненного  $^{230}\text{Th}$ .

Пороговая энергия нейтронов, требуемая для  $(n,2n)$  реакций, вовлеченных в производство  $^{232}\text{U}$  - около 6 МэВ. Такие энергии присутствуют лишь в высокоэнергетичном хвосте спектра нейтронов деления. **Рис. 10** показывает сечение и нейтронного захвата  $[n, \gamma]$  и  $[n, 2n]$  реакции на  $^{232}\text{Th}$ . Средние сечения для спектра деления - 14.46 мбарн для реакции  $n + ^{232}\text{Th} \rightarrow ^{231}\text{Th} + 2n$  и 4.08 мбарн для реакции  $n + ^{233}\text{U} \rightarrow ^{232}\text{U} + 2n$ . Поэтому развитие отношения концентраций  $^{232}\text{U}/^{233}\text{U}$  в тории зависит от доли нейтронов в спектре, обладающих энергией свыше 6 МэВ.



**Рис. 10.** Поперечные сечения поглощения нейтронов: а) -  $(n,\gamma)$  и б) -  $(n,2n)$  - реакции на  $^{232}\text{Th}$ .

Содержание  $^{232}\text{U}$  в оружейном  $^{233}\text{U}$  не должно превышать 5 частей на миллион (0.0005%). В коммерческом ядерном топливном цикле наличие  $^{232}\text{U}$  не представляет собой большого недостатка, даже желательно, поскольку это снижает возможность распространения урана для оружейных целей. Для экономии топлива, после его переработки и повторного использования уровень  $^{232}\text{U}$  достигает 0.1-0.2%. В специально спроектированных системах этот изотоп накапливается в концентрациях 0.5-1%.

В течение первых двух лет после производства  $^{233}\text{U}$ , содержащего  $^{232}\text{U}$ ,  $^{228}\text{Th}$  сохраняется на постоянном уровне, находясь в равновесии с собственным распадом. В этом периоде фоновое значение  $\gamma$ -излучения устанавливается и стабилизируется. Поэтому первые несколько лет произведенная масса  $^{233}\text{U}$  испускает значительное  $\gamma$ -излучение. Десятикилограммовая сфера  $^{233}\text{U}$  оружейной чистоты (5 миллионных долей  $^{232}\text{U}$ ) создает фон 11 миллибэр/час на расстоянии 1 м спустя 1

месяц после производства, 110 миллибэр/ч через год, 200 миллибэр/ч через 2 года. Ежегодная предельная доза в 5 бэр превышает уже через 25 часов работы с таким материалом. Даже свежий  $^{233}\text{U}$  (1 месяц со дня изготовления) ограничивает время сборки десятью часами в неделю. В полностью собранном оружии уровень радиации снижают поглощением корпусом заряда. В современных облегченных устройствах снижение не превышает 10 раз, создавая проблемы с безопасностью. В более тяжелых зарядах поглощение более сильное - в 100 - 1000 раз. Рефлектор из бериллия увеличивает уровень нейтронного фона:  $^9\text{Be} + \gamma\text{-квант} \rightarrow ^8\text{Be} + n$ .  $\gamma$ -лучи  $^{232}\text{U}$  образуют характерную сигнатуру, их можно обнаружить и отследить передвижения и наличие атомного заряда. Нарбатываемый по ториевому циклу специально денатурированный  $^{233}\text{U}$  (0.5 - 1.0%  $^{232}\text{U}$ ), создает ещё большую опасность. 10-килограммовая сфера, изготовленная из такого материала, на расстоянии 1 м через 1 месяц создает фон 11 бэр/час, 110 бэр/ч через год и 200 бэр/ч через 2 года. Контакт с такой атомной бомбой, даже при сокращении излучения в 1000 раз, ограничивается 25 часами в год. Жёсткая гамма-радиация повреждает электронику бомбы и её спусковой механизм.

Поэтому присутствие заметной доли  $^{232}\text{U}$  в делящемся веществе делает его крайне неудобным для военного применения.

К тому же, короткий период полураспада у  $^{232}\text{U}$  делает его очень активным источником  $\alpha$ -частиц.  $^{233}\text{U}$  с 1%  $^{232}\text{U}$  имеет в три раза более сильную  $\alpha$ -активность, чем оружейный плутоний и, соответственно, большую радиотоксичность. Эта  $\alpha$ -активность вызывает рождение нейтронов в легких элементах заряда, представляя даже более серьезную проблему, чем реакция бериллия с  $\gamma$ -квантами. Для минимизации этой проблемы присутствие таких элементов как бериллий, бор, фтор, литий должно быть как можно меньшим. Наличие нейтронного фона совершенно не влияет на имплозионные системы. Для пушечных проектов требуемый уровень чистоты по легким материалам - одна часть к миллиону. Хотя такая очистка урана нетривиальная задача, она не выходит за рамки стандартных химических методов очистки. Удельная радиоактивность  $^{233}\text{U}$  9.636 милликюри/г, давая  $\alpha$ -активность (и радиотоксичность) примерно 15% от плутония. Всего 1%  $^{232}\text{U}$  увеличивает радиоактивность до 212 милликюри/г.

В апреле 1955 США проверили оружейные качества  $^{233}\text{U}$ , взорвав бомбу на его основе в операции «Teapot» (заварной чайник) реальной мощностью 22 кт (теоретически ожидаемая мощность 33 кт). Использовался композитный  $^{233}\text{U}/^{239}\text{Pu}$  заряд диаметром 30 дюймов и весом 800 фунтов (1 международный фунт = 453.59237 граммов), и имплозивная схема подрыва. Взрыв осуществлён на полигоне Невада на башне высотой 400 футов. Сильное отклонение реальной силы взрыва от реальной свидетельствует о протекании многочисленных паразитных реакций, уменьшающих энергетический выход. Применение  $^{233}\text{U}$  для производства атомных бомб в США и СССР было признано бесперспективным.

**Замечание.** Неизвестно, производила ли и испытывала ли какая-либо страна кроме США оружие на основе урана-233. Есть сильное подозрение, что заряды атомных бомб, испытанных Индией, основывались на этом изотопе. Однако официальных подтверждений этому нет.

Таким образом,  $\gamma$ -излучение от  $^{232}\text{U}$  при высоких степенях выгорания тория делает обращение с наработанным  $^{233}\text{U}$  более опасным, чем с плутонием. Это несколько отпугивает террористов от создания атомной бомбы на  $^{233}\text{U}$ . Но с другой стороны, из-за своей низкой эмиссии нейтронов при спонтанном делении,  $^{233}\text{U}$ , в отличие от плутония, может использоваться в простых оружейных схемах, без опасения, что энергетический выход при взрыве будет уменьшен инициацией преждевременного начала цепной реакции. Неприятности с излучением с трудом, но можно преодолеть, зато удастся избежать подрыва заряда по чрезвычайно сложной схеме имплозии, как это пришлось бы делать при создании бомбы на базе плутония. Возможность использования примитивной пушечной схемы, успешно использованной в бомбе «Малыш», сброшенной на Хиросиму, - соблазн для террориста.

Поэтому утверждения, что ториевый цикл спасёт мир от оружия массового поражения – ложно, ибо в варианте замкнутого цикла, предусматривающего наработку  $^{233}\text{U}$  в одном реакторе, а сжигание его на другом, существует возможность наработки ядерной взрывчатки, которая хуже  $^{235}\text{U}$ , но зато лучше  $^{239}\text{Pu}$ . Открытый ториевый топливный цикл, предусматривающий наработку и сжигание  $^{233}\text{U}$  в одном реакторе, в значительной мере снижает остроту проблемы нераспространения, но не снимает её совсем.

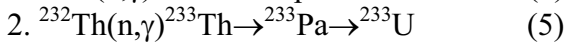
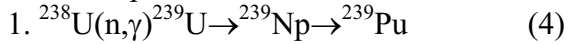
### 3. ТОРИЙ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Время от времени в недрах атомной энергетики вспыхивает интерес к торию: его рассматривают как перспективное ядерное топливо. Это связано с тем, что при облучении тепловыми нейтронами  $^{232}\text{Th}$  превращается в делящийся изотоп урана  $^{233}\text{U}$ , пригодный для использования в ядерных реакторах. Впрочем,

интерес к этому направлению гаснет так же быстро, как и вспыхивает: после 60-ти лет довольно интенсивного развития этого направления, торий в энергетике так и не появился. В настоящее время (2011) в мире нет ни одного действующего ториевого реактора.

Остановимся на возникающих здесь проблемах несколько подробнее.

Напомним, что в современной ядерной энергетике известны два основных топливных цикла – уран-плутониевый и уран-ториевый. Первый основывается на реакциях деления  $^{235}\text{U}$  и синтеза делящегося  $^{239}\text{Pu}$  из  $^{238}\text{U}$ , а второй – на делении  $^{233}\text{U}$  (на старте используется  $^{235}\text{U}$ ) и синтезе делящегося изотопа  $^{233}\text{U}$  из  $^{232}\text{Th}$  в реакциях с нейтронами:



В природном уране всего 0,7% делящегося  $^{235}\text{U}$ , дающего избыток нейтронов для цепной реакции. Если бы не возможности появления новых делящихся изотопов в приведенных выше реакциях, то большую ядерную энергетику из-за 0,7 % природного  $^{235}\text{U}$ , который извлекается в процессе обогащения топлива, не стоило бы и начинать. Ограничились бы тогда использованием цепной реакции с  $^{235}\text{U}$  в атомной бомбе.

Но открытые циклы изменили ситуацию, в том числе и при создании атомной бомбы. Оказалось, что нарабатываемый по первому циклу  $^{239}\text{Pu}$  является прекрасным делящимся материалом. Поэтому в середине XX века все смотрели в будущее ядерной энергетике, основанной на уран-плутониевом цикле, с большим оптимизмом. Урана на Земле немало (в земной коре его  $\sim 4 \cdot 10^{-4}\%$ ). И хотя промышленных месторождений сравнительно немного, это не так уж и важно, поскольку можно строить реакторы-размножители, которые эффективно переводят неделящийся  $^{238}\text{U}$  в делящийся  $^{239}\text{Pu}$ , и тогда может быть использован весь уран (а не только делящийся  $^{235}\text{U}$ ), которого хватит надолго. А там, на подходе будет термоядерная энергетика с практически неограниченным ресурсом.

По этой причине развитие ядерной энергетике пошло по линии уже освоенного оборонной промышленностью уран-плутониевого цикла с использованием простых и удобных в эксплуатации твердотопливных реакторов с водяным охлаждением.

Однако накопленный опыт с использованием в энергетике уран-плутониевого цикла выявил ряд негативных моментов, заставляющих время от времени вспоминать об альтернативах, в том числе – об уран-ториевом цикле. Прежде всего оказалось, что современная ядерная энергетика не так безопасна, как хотелось бы. Кроме того, существуют проблемы с переработкой отработанного ядерного топлива (естественно, в тех странах, где оно перерабатывается) и с захоронением отходов. Самый трудный вопрос, что делать с актинидами (неделяющимися изотопами плутония, нептунием, америцием и кюрием), которые в больших количествах нарабатываются в современных энергетических реакторах уран-плутониевого цикла. Они представляют самую большую опасность, поскольку чрезвычайно ядовиты, выделяют много энергии и долго живут. Захоранивать их с гарантией надежности на геологические времена (миллионы лет) практически невозможно, а трансмутировать очень дорого (нужно строить специальные реакторы или ускорители и периодически проводить дорогие химические переделы высокоактивных продуктов). Большие надежды возлагались в уран-плутониевом цикле на реакторы на быстрых нейтронах, которые, казалось бы, позволяют включить в энергетику почти весь уран, переводя его в  $^{239}\text{Pu}$ . В этих же реакторах возможно дожигание актинидов. Стоимости сооружения такого типа реакторов прогнозировались не выше стоимости реакторов на тепловых нейтронах. В реальности, с быстрыми реакторами ничего не вышло: из крупных энергетических реакторов на быстрых нейтронах работает сейчас только один - БН-600 в России.

**Замечание.** Справедливости ради надо отметить, что с ториевыми реакторами ситуация ещё хуже – нет ни одного!

Все указанные проблемы в принципе решаются при переходе на уран-ториевый топливный цикл в безтвэльных реакторах. Если коротко, то такой реактор имеет низкий запас реактивности (обусловленный возможностью непрерывной дозированной добавки топлива, а также его очисткой от осколочных элементов-поглотителей нейтронов в ходе эксплуатации контура) и отрицательный температурный коэффициент реактивности, что полностью обеспечивает ядерную безопасность. Далее в ходе функционирования уран-ториевого реактора, наряду с синтезом  $^{233}\text{U}$ , сразу по нескольким каналам идет синтез небольших количеств  $^{232}\text{U}$ . Этот изотоп характеризуется интенсивным жестким гамма-излучением, что полностью исключает возможность проводить какие-либо операции с  $^{233}\text{U}$  в легких лабораторных боксах (подобно тому, как оперируют с  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ ). Это гарантирует невозможность использования  $^{233}\text{U}$ , нарабатываемого в реакторе, для приготовления ядерных зарядов (даже при участии в работах операторов-самоубийц) без предварительного отделения изотопа  $^{232}\text{U}$ , что практически невозможно осуществить. Таким образом, как

исходный материал –  $^{232}\text{Th}$ , так и синтезированный материал – смесь  $^{233}\text{U}$  и  $^{232}\text{U}$ , не смогут стать реальными компонентами ядерного оружия террористов.

Замечание. В своё время США создали и успешно взорвали бомбу на базе  $^{233}\text{U}$  без какой либо очистки от  $^{232}\text{U}$ . Бомба оказалась неудобной в эксплуатации и не слишком мощной, но, тем не менее, это была именно атомная бомба – грозное оружие. Так что террористы вполне могут воспользоваться американским опытом и при широком распространении ториевой энергетики наделать множество таких «неудобных» бомб. Мало не покажется!

За время эксплуатации уран-ториевого реактора в нем нарабатывается в 105 раз меньше изотопов трансурановых элементов, чем в аналогичном по мощности уран-плутониевом реакторе. Это обстоятельство переводит проблему обращения с радиоактивными отходами уже в практическую плоскость, поскольку для малых количеств трансурановых элементов организация их трансмутации не будет разорительной.

Замечание. Здесь есть один маленький нюанс: технология переработки отработанного уран-плутониевого цикла есть, и хорошо отработана, а для уран-ториевого цикла такой технологии не существует вовсе. К тому же, большинство стран отработанное топливо не перерабатывает и не захоранивает, а хранит до лучших времён.

В земной коре количества тория в 3-4 раза выше, чем урана. Запасов тория в природе, пригодных для промышленной добычи, гораздо больше, чем запасов урана (например, монацитовые пески с содержанием тория от 3 до 10%, образующие большие залежи).

Замечание. Тория действительно больше, чем урана, но уран образует собственные минералы, собственные руды и собственные месторождения. У тория ничего подобного нет – он рассеян по месторождениям других минералов, обычно, минералов редкоземельных элементов. Поэтому в мире есть урановые рудники, но нет ториевых. Торий добывается попутно с ураном и РЗЭ. При этом добытчики редких земель глухо ненавидят торий. Это – радиоактивный материал, к тому же эманурующий. Работать с ним опасно, а изолировать в отвалах дорого. Он никому не нужен, его невозможно никому продать: рынка тория фактически не существует. Действительно, в России есть месторождения монацита, но разрабатываются только те из них, в которых нет тория. Есть очень мощные рудники с залежами руд РЗЭ, но они не функционируют именно потому, что в них есть торий! В настоящее время в России серьёзной добычи тория не ведётся и можно гарантировать, что в ближайшие 20 лет вестись не будет.

Существует мнение, что по совокупности ключевых параметров уран-ториевый топливный цикл, в отличие от уран-плутониевого цикла, в принципе может удовлетворить потребности человечества в «чистой» энергии на современном этапе его развития. Поэтому задача практического воплощения этого цикла в жизнь достойна стать научной и инженерной целью отрасли на ближайшую перспективу.

Почему же при таких замечательных перспективах тория энергетика блестяще отсутствует в мире. Связано это с косностью и бездарностью современных учёных-инженеров-политиков? Может до сих пор в этом направлении не проводилось никаких исследований? Нет! Проводились, и даже довольно интенсивно. Были построены даже ториевые реакторы. Но были быстро-быстро остановлены. Нельзя даже сказать, что гора родила мышь. Гора не родила ничего...

Рассмотрим теперь 65-ти летнюю историю развития ториевой энергетики.

Возможность уран-ториевых топливных циклов доказано ещё в начале 40-ых годов прошлого века. Сразу же исследовательские и конструкторские работы проводились в Германии, Индии, Японии, России, Великобритании и США. Было проведено также и пробное облучение ториевого топлива в реакторах до получения высокого уровня выгорания. Полностью или частично загружались ториевым топливом несколько опытных реакторов.

К заслуживающим внимания экспериментам по ториевому циклу относятся следующие.

По-видимому, первые испытания ториевого топливного цикла, по-видимому, были проведены в Национальной Лаборатории (Ок-Ридж, США) в 1960-ых. В реакторе использовался высокотемпературный солевой расплав тетрафторида тория. Финансирование прекращено в 1976 и бесперспективный проект тогда же закрыт.

В период с 1967 по 1988 годы в Германии 750 недель эксплуатировался экспериментальный реактор AVR с насыпным бланкетом при мощности 15 МВт. 95% всего периода работы реактора составляла работа на ториевом топливе. Топливо представляло собой 100000 топливных элементов в виде шариков. Общий вес ториевого топлива составлял 1360 кг; торий использовался в смеси с высокообогащенным ураном. Максимальная глубина выгорания составила 150000 МВт·сутки/т.

Ториевые ТВЭЛы, состоящие из тория и урана в соотношении 10:1, в течение 741 суток облучались в реакторе Dragon мощностью 20 МВт в английском городе Уинфит. Реактор Dragon эксплуатировался в рамках совместного проекта, в котором, наряду с Великобританией, с 1964 по 1973 годы участвовали Австрия, Дания, Швеция, Норвегия и Швейцария. Ториево-урановое топливо использовалось для



производства  $^{233}\text{U}$ , который заменял потребляемый  $^{235}\text{U}$  примерно в том же соотношении. Топливо могло работать в реакторе в течение шести лет.

В 1967-1974 годах в США работал высокотемпературный реактор Peach Bottom на уран-ториевом топливе мощностью 110 МВт производства компании General Atomic.

В Индии в 1996 Калпакамме в качестве источника нейтронов запущен экспериментальный исследовательский реактор Kamini мощностью 30 кВт, работавший на  $^{233}\text{U}$ , полученном путем облучения  $\text{ThO}_2$  на другом реакторе. Реактор был построен неподалеку от бридерного реактора на быстрых нейтронах мощностью 40 МВт, в котором и облучался  $\text{ThO}_2$ .

В Нидерландах в течение трех лет эксплуатировался гомогенный реактор с водяной смесью мощностью 1 МВт. В реакторе использовалось топливо в виде раствора высокообогащенного урана и тория; с целью удаления продуктов деления непрерывно велась переработка, в результате которой с высоким КПД производился  $^{233}\text{U}$ .

Проводился ряд экспериментов с реакторами на быстрых нейтронах.

На базе реактора AVR в Германии был разработан 300 МВт-реактор THTR, проработавший с 1983 по 1989; реактор работал на насыпном бланкете из 674000 элементов, из которых больше половины представляло собой уран-ториевое топливо, а остальные - графитовый замедлитель и нейтронные поглотители. ТВЭЛы непрерывно обновлялись при загрузке, и в среднем прошли через реактор шесть раз. Производство топлива было поставлено на промышленную основу.

Реактор Fort St Vrain был единственным в США коммерческим реактором, работавшем на ториевом топливе; этот реактор также был сконструирован на базе немецкого AVR и проработал с 1976 по 1989 годы. Это был высокотемпературный реактор ( $1300^\circ$ ) с графитовым замедлителем и гелиевым охлаждением с проектной мощностью 842 МВт (330 МВт электрических). Топливные элементы были изготовлены из карбида тория и карбида  $\text{Th}^{235}\text{U}$  в виде микросфер, для удержания продуктов деления, покрытых диоксидом кремния и пироуглеродом. ТВЭЛы имели форму шестигранных колонн ("призм"). В реакторе использовалось почти 25 тонн тория; глубина выгорания составила 170000 МВт-сутки/т.

Исследования ториевого топлива для реакторов типа PWR проводились на американском реакторе Shippingport; в качестве исходного делящегося материала топлива использовались  $^{235}\text{U}$  и плутоний. Был сделан вывод, что торий серьезно не повлияет на режимы работы и сроки эксплуатации активной зоны. Здесь же с 1977 по 1982 годы успешно прошли испытания легководного бридерного реактора затравочно-бланкетного типа на ториево-урановом топливе, покрытым сплавом циркония.

В 60-мегаваттном реакторе Lingen типа BWR в Германии использовались Th/Pu-ТВЭЛы.

В Индии с целью повышения эффективности после запуска в блоки 1 и 2 АЭС в Какрапаре было загружено 500 кг ториевого топлива. Первый блок АЭС был первым в мире реактором, в котором для выравнивания мощности в активной зоне использовался не обедненный уран, а торий. Работая на ториевом топливе, 1-й блок вышел на полную мощность за 300 суток, а 2-й блок - за 100 суток. Ториевое топливо планируется использовать в блоках 1 и 2 АЭС в Кайга и в блоках 3 и 4 АЭС в Раджастане, которые находятся в стадии строительства. Обладая запасами тория, в шесть раз превышающими запасы урана, Индия в качестве основной задачи промышленного производства энергии поставила задачу внедрения ториевого цикла, которая будет решаться в три этапа:

- тяжеловодные реакторы CANDU, работающие на топливе из природного урана, будут использоваться для наработки плутония;
- реакторы-бридеры на быстрых нейтронах (FBR) на основе полученного плутония будут производить  $^{233}\text{U}$  из тория;
- перспективные тяжеловодные реакторы будут работать на  $^{233}\text{U}$  и тории, получая 75% энергии из тория.

Отработанное топливо затем будет перерабатываться для восстановления делящихся материалов и их последующей переработки; В качестве еще одной возможности для третьего этапа рассматриваются подкритические комплексы на ускорителях (ADS).

К настоящему времени ториевое топливо испытано в реакторах различного типа: легководных и тяжёловодных реакторах, высокотемпературных реакторах, натрием охлаждаемых быстрых реакторах и реакторах на расплавах солей (в Индии испытания ещё продолжаются). Но к внедрению ториевого топлива в атомную энергетику это не привело.

**Табл. 3.** Реакторы, в которых испытывалось и испытывается ториевое топливо.

Название и страна	Тип	Мощность	Топливо	Период работы
AVR, Германия	HTGR, (Pebble bed reactor)	15 MW(e)	Th+ <sup>235</sup> U Driver Fuel, Coated fuel particles, Oxide & dicarbides	1967–1988
THTR-300, Германия	HTGR, Power (Pebble Type)	300 MW(e)	Th+ <sup>235</sup> U, Driver Fuel, Coated fuel particles, Oxide & dicarbides	1985–1989
Lingen, Германия	BWR Irradiation-testing	60 MW(e)	Test Fuel (Th,Pu)O <sub>2</sub> pellets	Terminated in 1973
Dragon, UK OECD-Евроатом	HTGR, Experimental (Pin-in-Block Design)	20 MWt	Th+ <sup>235</sup> U Driver Fuel, Coated fuel particles, Oxide & Dicarbides	1966–1973
Peach Bottom, США	HTGR, Experimental (Prismatic Block)	40 MW(e)	Th+ <sup>235</sup> U Driver Fuel, Coated fuel particles, Oxide & dicarbides	1966–1972
Fort St Vrain, США	HTGR, Power (Prismatic Block)	330 MW(e)	Th+ <sup>235</sup> U Driver Fuel, Coated fuel particles, Dicarbide	1976–1989
MSRE ORNL, США	MSBR	7.5 MWt	<sup>233</sup> U Molten Fluorides	1964–1969
Shippingport & Индия, США	LWBR PWR, (Pin Assemblies)	100 MW(e), 285 MW(e)	Th+ <sup>233</sup> U Driver Fuel, Oxide Pellets	1977–1982, 1962–1980
SUSPOP/KSTR KEMA, Нидерланды	Aqueous Homogenous Suspension (Pin Assemblies)	1 MWt	Th+HEU, Oxide Pellets	1974–1977
NRU & NRX, Канада	MTR (Pin Assemblies)		Th+ <sup>235</sup> U, Test Fuel	Irradiation-testing of few fuel elements
KAMINI; CIRUS; & DHRUVA, Индия	MTR Thermal	30 kWt; 40 MWt; 100 MWt	Al+ <sup>233</sup> U Driver Fuel, 'J' rod of Th & ThO <sub>2</sub> , 'J' rod of ThO <sub>2</sub>	All three research reactors in operation
KAPS 1 & 2; KGS 1 & 2; RAPS 2, 3 & 4, Индия	PHWR, (Pin Assemblies)	220 MW(e)	ThO <sub>2</sub> Pellets (For neutron flux flattening of initial core after start-up)	Continuing in all new PHWRs
FBTR, Индия	LMFBR, (Pin Assemblies)	40 MWt	ThO <sub>2</sub> blanket	In operation

После многих лет интенсивных исследований о возможности использования тория в атомной энергетике все работы были прекращены, и было признано, что мечта о «безопасной» ториевой энергетике – нереальна.

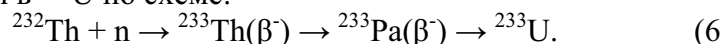
**Замечание.** Исключение составляет Индия, которая, имея большие запасы тория и не располагая заметными запасами урана, всё ещё верит в ториевую энергетику.

В предыдущей части лекции мы рассмотрели некоторые ядерно-физические свойства <sup>232</sup>Th и <sup>233</sup>U применительно к созданию ядерного оружия, теперь рассмотрим особенности использования этих радионуклидов в качестве уран-плутониевого топлива энергетических реакторов.

Как уже упоминалась, <sup>232</sup>Th способен как к самопроизвольному, так и к вынужденному делению быстрыми нейтронами (с энергией более 1 МэВ), хотя сечение этой реакции не велико. Однако тепловыми нейтронами он не делится (как всякий чётно-чётный изотоп), что не позволяет организовать на тории цепной процесс деления.

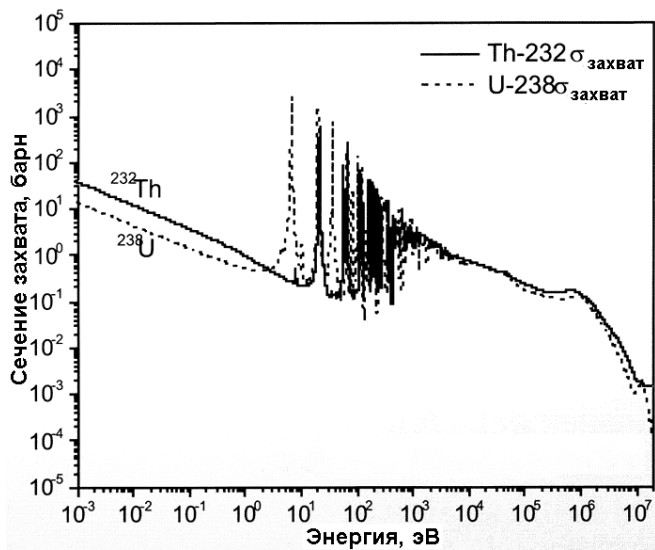
**Замечание.** В природном тории содержатся делящиеся радионуклиды, например, <sup>231</sup>Th, но лишь в следовых количествах.

Для целей атомной энергетике, однако, можно воспользоваться тем фактом, что при захвате теплового нейтрона <sup>232</sup>Th превращается в <sup>233</sup>U по схеме:



Изотоп <sup>233</sup>U делится тепловыми нейтронами и способен поддерживать цепное деление. По одному из существенных показателей <sup>233</sup>U превосходит <sup>235</sup>U и <sup>239</sup>Pu, имея более высокий выход нейтронов на один поглощенный нейтрон. Если начать реакцию с помощью другого делящегося материала (<sup>235</sup>U или <sup>239</sup>Pu), можно реализовать цикл наработки делящегося материала, напоминающий, но более эффективный, чем цикл на <sup>238</sup>U и плутоний в реакторах на медленных нейтронах.

Каждая реакция деления приводит к убыли одного ядра <sup>233</sup>U, а каждая предыдущая реакция - к появлению такого ядра. Если сравниваются вероятности процесса деления и предыдущего процесса, то количество <sup>233</sup>U при работе реактора остаётся постоянной, то есть топливо воспроизводится автоматически. Вероятности процесса определяются их эффективными сечениями. Условия стабильной работы реактора с постоянным содержанием <sup>233</sup>U:  $n({}^{232}\text{Th})\sigma({}^{232}\text{Th}) = n({}^{233}\text{U})\sigma({}^{233}\text{U})$ , где  $n(\cdot)$  - плотность ядер соответствующего изотопа. Сечение деления (<sup>233</sup>U) = 2,784 барн, а сечение захвата нейтрона торием при тех же энергиях (<sup>232</sup>Th) = 0,387 барн. Отсюда получаем отношение концентраций <sup>233</sup>U и <sup>232</sup>Th



$$\frac{n(^{233}\text{U})}{n(^{232}\text{Th})} = \frac{\sigma(^{232}\text{Th})}{\sigma(^{233}\text{U})} = \frac{0,387}{2,784} = 0,14 \quad (7)$$

Таким образом, если мы в качестве рабочего вещества выберем смесь из 88% природного тория и 12% изотопа  $^{233}\text{U}$ , то такой состав, будет длительное время сохраняться при работе реактора. Положение изменится после того, как будет выработано достаточно большое количество тория. После этого нужно производить смену рабочего вещества, но  $^{233}\text{U}$  следует выделить из отработанного вещества и использовать в следующей загрузке.

**Рис. 11.** Энергетическая зависимость сечения захвата нейтронов  $^{232}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$ .

Основные нуклиды, участвующие в ториевом цикле, имеют сильные отличия от изотопов уранового цикла.

Сравнивая сечения захвата  $^{232}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$  в тепловой области (7,4 барна против 2,7 барн), можно увидеть, что торий даёт больший вклад в захват нейтронов, чем его урановый сырьевой коллега. Это означает, что в реакторе с ториевым топливом можно обеспечить меньшую в процентном отношении потерю нейтронов за счёт паразитных захватов на конструкционных материалах и, соответственно, более высокие параметры воспроизводства.

У изотопа  $^{233}\text{U}$  величина  $\eta$  (число нейтронов на поглощённый нейтрон) превышает 2,0 и остаётся практически неизменной в тепловой и эпитепловой областях энергий - в противоположность  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ . Такая особенность делает ториевый ЯТЦ слабо чувствительным с точки зрения нейтроники к конкретным типам тепловых реакторов.



**Рис. 12.** Число нейтронов, возникших при поглощении одного нейтрона,  $\eta$ , для  $^{233}\text{U}$  и других изотопов в зависимости от энергии нейтронов.

**Табл. 4.** Сравнение теоретически возможных коэффициентов воспроизводства для различных видов ядерного горючего.

E, эв	Среднее число быстрых нейтронов, испускаемых на один акт деления, $\nu$			$1 + \alpha$			Коэффициент воспроизводства	
	U233	U235	Pu239	U233	U235	Pu239	U233	Pu239
0,026	2,54	2,46	2,88	1,13	1,184	1,42	1,25	1,03
$10^3$	—	2,46	2,88	—	1,48	1,65	—	0,75
$10^5$	—	2,47	2,90	1,08	1,13	1,18	1,34	1,46
$5 \cdot 10^5$	—	2,50	2,95	—	1,10	1,10	—	1,68

Коэффициент воспроизводства  $K.V. = \eta - 1 - (\text{Потери}) = \frac{\alpha}{1 - \alpha} - 1 - l$ , где  $\eta$  - среднее число быстрых нейтронов,

испускаемых на один акт захвата теплового нейтрона делящимся изотопом,  $\alpha$  - отношение поперечного сечения захвата к поперечному сечению деления.

В Табл. 4. приведены ядерные параметры, на основании которых можно определить отношение количества образующегося в реакторе делящегося материала к количеству «выгоревшего» - так называемый коэффициент воспроизводства. Данные Табл. 4 показывают возможность расширенного воспроизводства для трёх различных делящихся материалов ( $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ) без учёта влияния конструкции реактора. Цикл, основанный на тории, является наилучшим с точки зрения получения коэффициента воспроизводства больше единицы, что определяет целесообразность применения тория в качестве делящегося материала в ядерных реакторах на тепловых нейтронах. Использование тория в реакторах на быстрых нейтронах не даёт такого эффекта, как при цикле  $\text{Pu}-^{238}\text{U}$ . Потери нейтронов  $l$  зависят от особенностей конструкции реактора. Эффект деления  $^{232}\text{Th}$  быстрыми нейтронами достаточно мал и для реакторов, работающих на тории, не превышает 2%.

Серьёзным недостатком ториевого топлива является сравнительно большой период полураспада его промежуточного продукта  $^{233}\text{Pa}$  (27 суток), что на порядок больше, чем для  $^{239}\text{Np}$  (2,36 суток). В результате, в ториевых реакторах образуется значительная равновесная концентрация  $^{233}\text{Pa}$ , и за счёт захватов на нём возникнут потери в воспроизводстве. В ториевых реакторах будет обязательно наблюдаться протактиниевый эффект, аналогичный по механизму образования нептуниевому эффекту в быстрых реакторах с урановым или уран-плутониевым топливом, но более неприятный с точки зрения управления. В проектах ториевых реакторов должен учитываться подъём реактивности при длительных остановках вследствие распада  $^{233}\text{Pa}$  в делящийся изотоп  $^{233}\text{U}$ .

Сечение захвата для изотопа  $^{233}\text{U}$  для тепловых нейтронов намного меньше, чем для изотопов  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  - соответственно, 46, 101 и 271 барн. В то же время, тепловые сечения деления всех трёх изотопов находятся приблизительно в одном и том же диапазоне - 525, 577 и 742 барна, соответственно. Поэтому в ториевом цикле снижено образование старших топливных изотопов - таких, как  $^{236}\text{U}$  или  $^{240}\text{Pu}$  в традиционных ЯТЦ - что упростит рециклирование урана из ОЯТ ториевых реакторов с точки зрения потерь в реактивности.

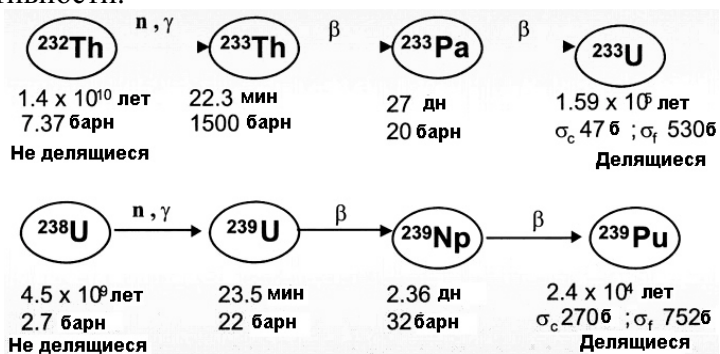
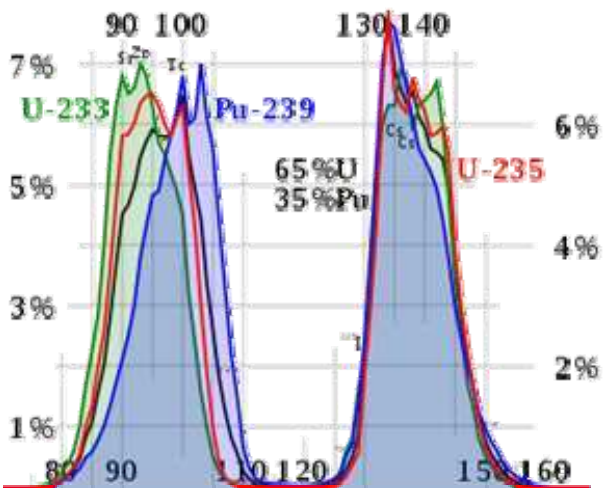


Рис. 13. Цепочки превращения сырьевых изотопов в делящиеся для ториевого и уранового циклов.

Темпы образования долгоживущих младших актинидов в ториевых реакторах значительно снижены по сравнению с урановыми и уран-плутониевыми установками. Если ториевый реактор работает исключительно в  $^{232}\text{U}-\text{Th}$  цикле, то актиниды с массами свыше 237 будут накапливаться в нём в пренебрежимо малых количествах.

Применение тория в качестве ядерного горючего затруднено тем, что в побочных реакциях образуются изотопы с высокой активностью. Главный из таких загрязнителей -  $^{232}\text{U}$  -  $\alpha$ - и  $\gamma$ -излучатель с периодом полураспада 73.6 года. Среди его дочерних продуктов есть, например,  $^{208}\text{Tl}$  - изотоп с очень коротким временем жизни, испускающий жёсткие  $\gamma$ -кванты (2,6 МэВ). Из-за накопления  $^{232}\text{U}$  радиационная опасность ториевого топлива растёт. Это создаёт дополнительные проблемы при обращении с ОЯТ ториевых реакторов, в частности, при рециклировании урана. Но одновременно наличие  $^{232}\text{U}$  в выгоревшем топливе увеличивает защищённость реактора и ЯТЦ от распространения.

Мощности доз урана, выделяемого из ОЯТ всех тяжёловодных реакторов с ториевым топливом, оказываются настолько большими, что фактически исключают возможность его похищения террористами. Так, после года выдержки выделенный (после первой кампании) образец  $^{233}\text{U}$  массой 5 кг будет создавать на расстоянии 1 фута мощность дозы в пределах 120-370 Р/ч в зависимости от конфигурации реактора, а через 10 лет выдержки - 380-1120 Р/ч.



**Рис. 14.** Зависимость выхода продукта деления от его массы при делении тепловыми нейтронами  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ , в урановом и плутониевом топливном цикле и  $^{233}\text{U}$ , в ториевом цикле.

В уран-ториевом цикле набор продуктов деления несколько отличается от такового для уран-плутониевого цикла, что требует некоторой модификации традиционной схемы переработки горючего. Согласно современным представлениям, в ториевом реакторе в меньших количествах, чем в урановом накапливается плутоний и

минорные актиниды, долгоживущих продуктов деления также меньше. Поэтому ожидается, что после нескольких сотен лет хранения ториевые отходы будут не опаснее урановой руды.

**Замечание.** Апологеты ториевой энергетики иногда утверждают, что в отработанном ториевом топливе не накапливаются плутоний и актиниды, следовательно, такой материал не интересен для террористов, мечтающих об атомной бомбе. Это, конечно, сказки: все оружейные нуклиды прекрасно накапливаются в ториевом топливе. Их накопление действительно меньше, чем в урановом цикле, но оно идёт, так что при желании их всегда можно выделить и пустить в дело.

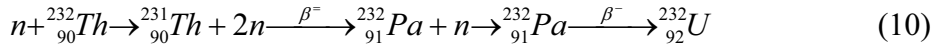
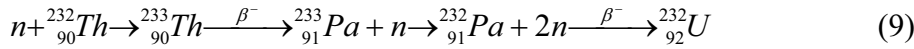
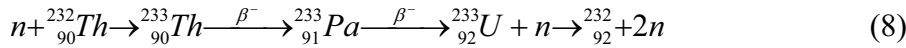
Отметим, что реакторы с загрузкой торием начинают выигрывать у урановых аппаратов с точки зрения удельного расхода делящихся материалов лишь при очень высоких степенях выгорания топлива порядка 45-50 ГВт×сут/т. Некогда такие глубины выгораний считались недостижимыми из-за проблем с конструкционными материалами и т.д., но в наши дни атомная отрасль успешно их освоила.

У ториевых реакторов есть определённые преимущества. Так, изменение запаса реактивности в ходе кампании в этих установках будет меньшим, чем для реакторов с урановым или уран-плутониевым топливом. Кроме того, ториевые системы позволяют более эффективно использовать  $^{235}\text{U}$  и/или плутоний, добавляемые в свежее топливо - это позволяет задуматься о ториевом ЯТЦ как оптимальном средстве утилизации накопленного в мире плутония. В нынешних тепловых реакторах, использующих МОХ-топливо, многократное рециклирование плутония сильно затруднено его деградацией - накоплением старших изотопов. Это приводит к недопустимым изменениям в эффектах реактивности - в частности, может стать положительным пустотный эффект реактивности по теплоносителю. Попытки использовать топливные элементы на инертной основе вызывают резкое ухудшение параметров нейтронной кинетики реактора. Эти ставят ограничение на темпы возможной утилизации плутония в тепловых реакторах с уран-плутониевым топливом. Большинство из современных легководных установок позволяет загружать МОХ-топливом активную зону только на треть или даже на четверть. В противоположность этому, торий может оказаться отличной "матрицей" для плутония. Анализ возможного применения торий-плутониевого оксидного топлива в PWR показывает, что выжигание плутония в таких установках улучшается, но коэффициенты реактивности становятся чрезмерно отрицательными, а это вызывает нежелательные эффекты за счёт обратных связей. Эта проблема решается в тяжёловодных PHWR, где вся зона может быть загружена торий-плутониевой композицией без каких-либо серьёзных последствий для нейтроники. А достигаемый уровень утилизации плутония в тяжёловодных аппаратах будет сравним с уровнем для легководных установок с инертным топливом.

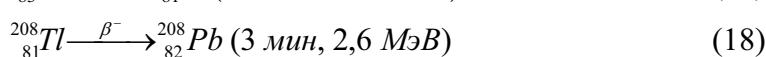
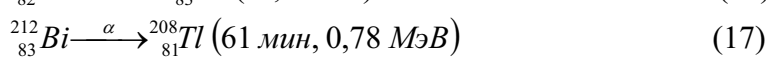
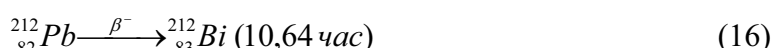
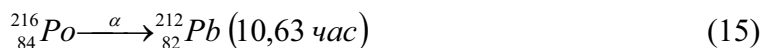
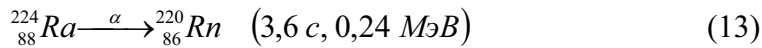
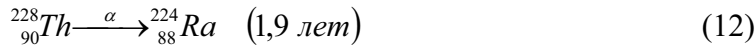
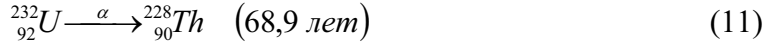
В реакторе, когда нейтрон взаимодействует с ядром способного к делению изотопа, он или раскалывает ядро или захватывается и преобразует в другое ядро. В случае  $^{233}\text{U}$  реакции горения ядерного топлива превалируют над реакциями образования трансурановых элементов.  $^{233}\text{U}$ , поглощая нейтрон, или делится или превращается в  $^{234}\text{U}$ . Вероятность деления при поглощении теплового нейтрона 92%; отношение захват-деление  $^{233}\text{U}$ , равно 1:10, что лучше чем у  $^{235}\text{U}$  (1:6),  $^{239}\text{Pu}$  (1:2), или  $^{241}\text{Pu}$  (1:4). В результате в отходах появляется меньше долгоживущих опасных трансурановых элементов, чем в случае уран-плутониевого цикла. Тем не менее, и трансурановые и трансплутониевые элементы а отходах отработанного топлива, естественно, присутствуют. Дело в том, что упомянутый выше  $^{234}\text{U}$  не делится тепловыми нейтронами, но, захватив нейтрон превращается в делящийся  $^{235}\text{U}$ . Если ядро этого изотопа не успеет разделиться, то продолжая захватывать нейтроны оно превратится последовательно в  $^{236}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ , и, в конечном счете, в делящийся  $^{239}\text{Pu}$  и более тяжелые изотопы плутония.

Другой неприятной особенностью ториевого цикла является образование  $^{231}\text{Pa}$  в результате  $(n, 2n)$  реакции с  $^{232}\text{Th}$  (чего не происходит в урановом цикле), так что ториевые отходы надолго загрязняются этим довольно долгоживущим ( $T=32700$  лет) радионуклидом.

Наконец, третьей неприятной особенностью ториевого цикла является образование  $^{232}\text{U}$ , происходящее по  $(n,2n)$ - реакциям быстрых нейтронов с  $^{233}\text{U}$ ,  $^{233}\text{Pa}$  и  $^{232}\text{Th}$ :



$^{232}\text{U}$  распадается на  $^{228}\text{Th}$  с последующими превращениями, характерными для ряда  $^{232}\text{Th}$ :



$^{232}\text{U}$  химически не может быть отделен от  $^{233}\text{U}$  от используемого ядерного топлива; однако, химическое отделение тория от урана удалит продукты распада,  $^{228}\text{Th}$  и радиацию от остальных продуктов цепи распада, которая постепенно будет расти снова, поскольку  $^{228}\text{Th}$  повторно накапливается. Жёсткое  $\gamma$ -излучение также создает радиологическую опасность, требуя использования мощных боксов и манипуляторов. Конечно, при хорошем финансировании эти препятствия можно преодолеть. Но зачем?! Есть же уран плутониевый цикл, в котором никаких таких трудностей нет.

В настоящее время рассматриваются две схемы использования ториевого топлива. Согласно первой (замкнутый цикл) торий облучается в реакторе бридере, в котором цепную реакцию деления обеспечивает  $^{235}\text{U}$ . Бланкет извлекается из реактора-размножителя, образовавшийся  $^{233}\text{U}$  отделяется от тория, на его основе изготавливается топливо, которое поставляется на другой (энергетический) реактор. Недостаток замкнутого цикла – новое топливо сильно радиоактивно, в отличие от уранового, обращение с ним требует дистанционного управления, а перевозка – специальных контейнеров. Согласно концепции открытого цикла  $^{233}\text{U}$  должен сжигаться непосредственно в реакторе в котором он генерируется, без выделения, переработки и производства нового топлива.

Рассмотрим теперь преимущества и недостатки ториевого топливного цикла

### Преимущества.

1. Торий в 3-4 раза более распространён в земной коре элемент, чем уран.
2. Природный торий состоит из одного изотопа и его вовлечение в топливный цикл в отличие от урана не требует трудоёмкого разделения изотопов.
3. Торий имеет некоторые более привлекательные ядерные свойства по сравнению с ураном. Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов ( $\sigma_a$ ) у  $^{232}\text{Th}$  в три раза больше чем у  $^{238}\text{U}$ , а резонансный интеграл (среднее сечение по промежуточным энергиям нейтронов) составляет 1/3 от такового для  $^{238}\text{U}$ . Следовательно, полное преобразование тория в тепловом реакторе более эффективно, чем в случае урана. Хотя поперечное сечение деления  $^{233}\text{U}$  на тепловых нейтронах ( $\sigma_f$ ) сопоставимо с  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ , сечение захвата ( $\sigma_\gamma$ ) намного меньше, чем у последних двух делящихся изотопов, обеспечивая меньшее количество нейтронных поглощений, не приводящих к делению. Это улучшает нейтронную экономику. Наконец, отношение выпущенных нейтронов к поглощённым ( $\eta$ ) у  $^{233}\text{U}$ , больше чем два раза, чем у урана, по широкому диапазону энергий, включая тепловой спектр. Поэтому ториевое топливо можно использовать в тепловом бридерном реакторе.
4. Ториевые топлива обладают и некоторыми благоприятными физическими и химическими свойствами, которые улучшающие эксплуатацию реактора. По сравнению с наиболее распространённым реакторным топливом на основе диоксида урана ( $\text{UO}_2$ ), диоксид тория ( $\text{ThO}_2$ ) имеет более высокую температуру

плавления, у него выше теплопроводность, и более низкий коэффициент теплового расширения. Диоксид тория химически стабильнее и, в отличие от диоксида урана, не склонен к дальнейшему окислению.

5. Поскольку  $^{233}\text{U}$  произведенный в ториевых топливах неизбежно загрязнен с  $^{232}\text{U}$ , то это ядерное топливо само защищает себя от хищений.  $^{232}\text{U}$  химически не может быть отделен от  $^{233}\text{U}$ , причём он имеет несколько продуктов распада, испускающих  $\gamma$ -излучения высоких энергий. Радиологическая опасность от таких материалов требует использования дистанционной обработки выделенного урана и облегчает их обнаружение.

6. Длительная (порядка  $10^3$  -  $10^6$  лет) радиологическая опасность обычного используемого ядерного топлива на основе урана определяется плутонием и минорными актинидами, после распада которых долгоживущие продукты деления снова вносят существенный вклад в радиоэкологическую опасность. Одного захвата нейтрона достаточно для перевода в  $^{238}\text{U}$  в трансурановый элемент, тогда как необходимо осуществить шесть захватов нейтронов, чтобы получить  $^{232}\text{Th}$ . 98-99% ядер ториевого топлива делятся (или  $^{233}\text{U}$ , или  $^{235}\text{U}$ ), поэтому генерируется меньшее количество долгоживущих трансуранов. Из-за этого, торий - потенциально привлекательная альтернатива к урану в смешанном оксидном (МОХ) топливе, с точки зрения уменьшения накопления трансуранов и увеличения деструкции плутония.

7. В отличие от плутония,  $^{233}\text{U}$  может быть легко денатурирован путём смешения его с природным или обеднённым ураном.

8. Ядерные реакторы на ториевом топливе более безопасны, чем на урановом, поскольку ториевые реакторы не обладают запасом реактивности. Поэтому никакие разрушения аппаратуры реактора не способны вызвать неконтролируемую цепную реакцию.

#### **Недостатки:**

1. Торий – рассеянный элемент, не образующий собственных руд и месторождений. Если некоторые минералы урана – простые оксиды урана, то у тория таких минералов нет. Попутное выделение тория из редкоземельных минералов осложнено сходством тория с элементами семейства лантана. Добыча тория намного дороже добычи урана.

2. Вскрытие монацита – процесс намного более сложный, чем вскрытие большинства урановых руд. Отделение тория от РЗЭ – процесс намного более сложный, чем выделение и очистка урана. Производство металлического тория затруднено. Поэтому торий и его соединения намного дороже аналогичных продуктов на основе урана.

3. Из-за плохих механических свойств тория, из него невозможно изготовить какие-либо изделия точной формы, к тому же ториевые изделия легко изменяют свою форму в реакторных условиях. Торий – сильно корродирующий элемент. Бороться традиционными методами с его коррозией невозможно, а изготовление плакированных изделий затруднено. Высокая температура спекания, необходимая для производства ториевого диоксидного топлива, усложняет процесс изготовления топлива.

4. В отличие от урана, естественный торий не содержит никаких делящихся изотопов; чтобы достигнуть критичности необходимо добавлять делящийся материал  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ , или плутоний.

5. Если торий используется в открытом топливном цикле (утилизирующий  $^{233}\text{U}$  in situ), то чтобы достигнуть благоприятной нейтронной экономики необходимы высокие степени выгорания. Хотя выгорание диоксида 170000 МВт·сут/тонна и 150000 МВт·сут/тонна в Fort St. Vrain Generating Station и AVR соответственно, было хорошим трудно достигнуть высоких степеней выгорания в легководных реакторах, т.е. в основных реакторах современной атомной энергетики.

6. Сравнительно длинный временной интервал в течение которого  $^{232}\text{Th}$  порождает  $^{233}\text{U}$ . Период полураспада  $^{233}\text{Pa}$  - примерно 27 дней, что больше периода полураспада  $^{239}\text{Np}$ . В результате, существенное количество  $^{233}\text{Pa}$  оказывается в ториевом топливе. Протактиний-233 - активный поглотитель нейтронов. Правда он, в конечном счете, превращается в делящийся  $^{235}\text{U}$ , но для этого требуется еще два последовательных поглощения нейтронов, что вредит нейтронной экономике и увеличивает вероятность производства трансуранов.

7. Если твёрдый торий используется в закрытом топливном цикле, в котором  $^{233}\text{U}$  подвергается переработке, то интенсивная радиация (жёсткое  $\gamma$ -излучение с энергией до 2,6 МэВ источником которого является  $^{208}\text{Tl}$ ) обуславливает необходимость дистанционного управления всеми операциями топливного цикла из операторского помещения, обеспеченного защитным экраном, что увеличивает затраты ториевого цикла по сравнению с урановым топливным циклом.

8. Хотя существуют прекрасно отлаженные методы переработки уранового топлива (например, PUREX), подобная технология для тория (например, THOREX) - все еще разрабатывается.

9. Несмотря на присутствие вредного  $^{232}\text{U}$ , США в 1955 наглядно продемонстрировали, что бомбу на основе  $^{233}\text{U}$  вполне можно изготовить и применить в качестве оружия. Поэтому переход на ториевую энергетику не снимает проблемы распространения атомного оружия.

10. Хотя ториевое топливо производит намного меньше долгоживущих трансуронов, чем топливо на основе урана, некоторые долгоживущие актиниды оказывают длительное радиологическое воздействие, особенно  $^{231}\text{Pa}$ .

Таким образом, основной недостаток ториевого цикла понятен – он просто намного дороже уранового. К тому же весь ториевый цикл слабо проработан. Поэтому рассчитывать на полномасштабную ториевую энергетику в первой половине нашего века не следует. Её не будет...

Рассмотрим теперь существующие в наше время проекты ядерных реакторов на базе ториевого топлива.

Практически каждый тип реактора в то или иное время изучался с точки зрения применения в нем ториевого топлива. В большей степени проблемы использования ториевого топлива изучены применительно к высокотемпературным (HTR), тяжеловодным (PHWR) и легководным (LWR) реакторам на тепловых нейтронах. Ториевый топливный цикл представляет интерес для реакторов на тепловых нейтронах, поскольку основной делящийся изотоп этого топливного цикла  $^{233}\text{U}$  дает в тепловом спектре нейтронов 0,2 «дополнительных» нейтрона (по сравнению с  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ ), которые можно использовать для повышения эффективности топливного цикла. Вследствие этого существуют убеждения, что можно создать такие реакторы на тепловых нейтронах и соответствующие уран-ториевые топливные циклы, которые позволят получить коэффициент воспроизводства ядерного топлива. Но такие убеждения несколько оптимистичны и преувеличивают перспективность ториевого топливного цикла. Связано это с тем, что  $^{233}\text{U}$  получается в результате распада  $^{233}\text{Pa}$ , который образуется при захвате нейтронов  $^{232}\text{Th}$ . Изотоп  $^{233}\text{Pa}$  имеет достаточно длительный период полураспада (27 дней), и за это время, присутствуя в активной зоне, он может захватить нейтрон, перейдет в  $^{234}\text{Pa}$  и быстро распадется в  $^{234}\text{U}$ . Этот эффект заметно ухудшает эффективность использования топлива в ториевом топливном цикле, особенно при увеличении плотности потока нейтронов в активной зоне.

С точки зрения переработки топлива ториевый цикл также обладает некоторыми недостатками. В процессе выгорания в топливе накапливается изотоп  $^{232}\text{U}$ , в цепочке распада которого в свинец присутствуют изотопы  $^{210}\text{Bi}$  ( $\gamma$  с энергией 1,6 МэВ),  $^{212}\text{Po}$  ( $\gamma$  с энергией 2,6 МэВ) и особенно неприятный изотоп  $^{208}\text{Tl}$  (энергия  $\gamma$ -частиц 2,6 МэВ). Работа с таким облученным топливом требует развития технологий дистанционной переработки и изготовления топлива. Кроме этого, происходит увеличение радиотоксичности тория за счет появления сравнительно короткоживущих изотопов тория, что усложняет рециклирование тория.

Для открытого ториевого топливного цикла (без переработки топлива) дополнительные нейтроны от  $^{233}\text{U}$  можно постараться эффективно использовать, увеличивая глубину выгорания топлива. Однако изотопа  $^{233}\text{U}$  в природе нет, и даже в этом случае потребуется формировать стартовые топливные загрузки реакторов либо на основе высокообогащенного урана, либо на основе плутония. Для первого варианта (использование высокообогащенного урана) необходимо иметь развитую структуру предприятий по обогащению природного урана, и получить заметные экономические преимущества от замены сырьевого изотопа  $^{238}\text{U}$  на  $^{232}\text{Th}$ . Такая перспектива представляется сейчас не очень заманчивой. Во-первых, высокообогащенный уран это дополнительная головная боль в проблеме нераспространения, во-вторых, заметно поднять выгорание ториевого топлива не удастся, т.к. по-прежнему основным делящимся изотопом будет  $^{235}\text{U}$ .

Другой вариант – ориентация на использование стартовых плутониевых загрузок. Скорее всего, он более перспективен. Для реализации этой стратегии на первом этапе можно использовать оружейный плутоний или плутоний из облученного топлива тепловых реакторов. В перспективе можно рассчитывать на плутоний из экранов быстрых реакторов. Использовать плутоний целесообразно лишь на начальном этапе наращивания мощностей. Далее, при полном замыкании топливного цикла, в том числе и по  $^{233}\text{U}$ , следует переходить на топливные загрузки с  $^{233}\text{U}$ , который будет нарабатываться как в тепловых реакторах, так и в blankets быстрых реакторов.

HTR - единственный реактор, который изначально проектировался под использование ториевого топлива.  $^{233}\text{U}$  в отличие от  $^{239}\text{Pu}$  обладает очень хорошими ядерно-физическими свойствами в спектре HTR:

	$^{233}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$
$n_{эфф}$	2,29	2,05	1,80	2,18

Высокое значение  $n_{эфф}$  для  $^{233}\text{U}$  позволяет в HTR достигнуть высокого уровня конверсии и лучше использовать природные топливные ресурсы в сравнении с урановым или уран-плутониевым топливными



циклами. Но так как торий в сравнении с природным ураном не содержит делящихся компонент, и его сечение поглощения нейтронов в 2 раза превышает аналогичное значение для  $^{238}\text{U}$ , то в свежую загрузку ториевого топлива HTR должен вводиться делящийся материал ( $^{235}\text{U}$  или Pu). В начале в HTR использовался открытый топливный цикл с высоким обогащением (HEU) по  $^{235}\text{U}$  (93%), оптимизированный на большую глубину выгорания топлива (до 100 ГВт•сут/т). Равновесная концентрация  $^{233}\text{U}$ , когда он начинает вносить достаточный вклад в число делений в реакторе, достигается при глубине выгорания 25 ГВт•сут/т. При глубине выгорания топлива, равной 100 ГВт•сут/т, открытый HEU – топливный цикл обеспечивает ту же потребность в природном уране, что и замкнутый уран-плутониевый цикл LWR с возвратом в цикл невыгоревшего урана и плутония. Обогащение по урану-235 в выгоревшем топливе составляет 52%, что значительно превышает рекомендации INFCE (International Fuel Cycle Evaluation group) в связи с проблемой несанкционированного распространения ядерных материалов:  $^{233}\text{U} < 12\%$ ;  $^{235}\text{U} < 20\%$ ;  $^{239+241}\text{Pu} < 50\%$ .

Изучены и другие открытые топливные циклы: (U+Th) $\text{O}_2$  топливный цикл среднего обогащения (20%) по  $^{235}\text{U}$  (MEU-цикл); урановый топливный цикл малого обогащения (8%) по урану (LEU-цикл). Эти топливные циклы эквивалентны по расходам топлива и не имеют каких-либо заметных различий по процедурам фабрикации и захоронения отработавших топливных элементов. Однако в открытом топливном цикле возможные преимущества  $^{233}\text{U}$  не могут проявиться в полной мере. Лучшая экономичность ториевого топливного цикла достигается в закрытом U-Th цикле при среднем обогащении по  $^{235}\text{U}$  (MEU-цикл). Переработка выгоревшего топлива с малым обогащением по  $^{235}\text{U}$  (LEU-цикл) не вызывает практического интереса, так как в этом цикле нарабатываемое топливо активно выгорает. Известно, что технология переработки требует химического разделения урана (или плутония) от продуктов деления и других материалов. Но сейчас не существует промышленной технологии разделения делящихся ( $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ), радиотоксичных ( $^{232}\text{U}$ ) и нейтроннодефицитных ( $^{236}\text{U}$ ) изотопов одного и того же элемента. Поэтому с увеличением числа рециклов топлива в нем накапливаются изотопы, затрудняющие рецикл топлива и снижающие его эффективность. Отметим, что преимущества использования тория в HTR достигаются не только благодаря более эффективному использованию уран-ториевого топлива за счет хорошей нейтронной физики, но и за счет повышенного (по сравнению с LWR) коэффициента преобразования тепла в электричество (примерно в 1,5 раза), что при высоких темпах развития ядерной энергетики позволяет снизить расходы природного урана на первоначальные загрузки реакторов.

Тяжелая вода является прекрасным замедляющим материалом благодаря небольшому сечению поглощения нейтронов, что, способствуя улучшению баланса нейтронов в реакторах на тепловых нейтронах. Поэтому канадские энергетические тяжеловодные реакторы CANDU способны работать природном уране. Интерес к применению  $^{233}\text{U}$ - $^{232}\text{Th}$  топлива в CANDU обусловлен возможностью достигнуть в тяжеловодных реакторах на тепловых нейтронах бридерных режимов (вплоть до циклов с самообеспечением топливом). Но и без бридинга (размножения) CANDU является идеальным ядерным реактором для использования ториевого топлива. Для использования в CANDU были изучены два топливных цикла, предполагавших переработку выгоревшего топлива: топливный цикл с самообеспечением топливом (SSET) и цикл с высоким выгоранием топлива. В SSET-цикле содержание  $^{233}\text{U}$  в выгоревшем топливе первой загрузки таково, что его достаточно для обогащения следующей топливной загрузки. Дальнейшая работа реактора не требует дополнительного обогащения топлива (например, по  $^{235}\text{U}$ ). Важно отметить, что в стандартной конструкции CANDU режима самообеспечения достигнуть невозможно из-за большого паразитного поглощения нейтронов в нетопливных материалах.

Для улучшения баланса нейтронов могут быть использованы следующие способы:

- уменьшение энергонапряженности топлива на 20%, что снижает потери нейтронов в  $^{233}\text{U}$ ;
- повышение степени очистки тяжелой воды с 99,75 до 99,95% по  $\text{D}_2\text{O}$ ;
- удаление из активной зоны стержней, предназначенных для компенсации отравления Xe;
- снижение потерь ядерного топлива в процессе его переработки до 0,5%;
- замена циркониевых сплавов (устранение изотопа  $^{91}\text{Zr}$  с высоким сечением поглощения нейтронов).

При реализации первых четырех способов переход к режиму самообеспечения достигается при выгорании топлива 5 ГВт•сут/т. В случае устранения из циркониевых сплавов изотопа  $^{91}\text{Zr}$  глубина выгорания в режимах самообеспечения топливом может достигать 10-15 ГВт•сут/т. Стратегия циклов с высоким выгоранием топлива схожа с использованием U-Pu топливного цикла в LWR. Из-за высокого в сравнении с ураном поглощения нейтронов в тории требуется более высокое обогащение начальной ториевой топливной загрузки. Так как в этом топливе коэффициент конверсии выше, то изменение реактивности во времени меньше. И, следовательно, стартуя с более высоким обогащением начальной топливной загрузки,

достигают режима выгорания, когда накопленный  $^{233}\text{U}$  позволяет реактору работать дольше. Согласно расчетным оценкам, требуемое содержание накопленного  $^{233}\text{U}$  равно 2%, тогда как обогащение начальной загрузки равно 2,4%. В этом случае достигается глубина выгорания топлива 50 ГВт•сут/т в сравнении с 40 ГВт•сут/т для эквивалентного уранового цикла. В случае большего начального обогащения (с целью дальнейшего повышения глубины выгорания) увеличение содержания накопленного  $^{233}\text{U}$  не дает выигрыша, так как резко возрастает паразитное поглощение нейтронов в продуктах деления.

Применительно к использованию в CANDU также исследовался открытый топливный ториевый цикл. В этом цикле слабообогащенное урановое топливо и торий размещаются отдельно в различные каналы, чтобы можно было обеспечить различную энергонапряженность топлив. Урановое топливо в этом цикле выгорает и перегружается быстрее. Здесь потери в выгорании уранового топлива успешно компенсируются большим выгоранием ториевого топлива. Экономические показатели этого цикла превосходят аналогичные показатели для чистого уранового топливного цикла. Этот цикл рекомендован для использования в тяжеловодных реакторах.

Опыт фабрикации топлива на основе тория накоплен в Канаде и Индии. Возможности переработки облученного ториевого топлива были продемонстрированы в лабораторных масштабах в Канаде на установке TFRE.

В настоящее время легководные реакторы на тепловых нейтронах (PWR, BWR) доминируют в ядерной энергетике мира, из-за их высокой экономичности и отработанности технологии. Исследование возможностей использования ториевого топлива в LWR проводилось в следующих направлениях:

- разработка легководного теплового реактора-бридера (LWBR);
- применение ториевого топлива в стандартных конструкциях легководных тепловых реакторов PWR;
- применение ториевого топлива в стандартных конструкциях кипящих легководных реакторов на тепловых нейтронах (BWR).

Разработка концепции теплового реактора-бридера была обусловлена, в первую очередь, стремлением в полном объеме реализовать практически преимущество  $^{233}\text{U}$  по нейтронному балансу в тепловой области энергий по сравнению с U и Pu. В 1972 в США в Шиппингпорте был запущен в эксплуатацию  $^{233}\text{U}$ - $^{232}\text{Th}$  легководный реактор мощностью 60 МВт (эл.), который эксплуатировался до 1988. В результате эксплуатации реактора была подтверждена практически предполагаемая возможность достижения бридинга в легководных реакторных системах с  $^{233}\text{U}$ - $^{232}\text{Th}$  топливом. Однако, из-за особенностей LWBR, реализация этой концепции в рамках энергетического реактора большой мощности затруднительна (по крайней мере, в отношении достижения подобного уровня воспроизводства топлива). В отличие от концепций LWBR, требующих существенной модификации конструкций активной зоны и реактора, применение открытого ториевого топливного цикла в LWR и для PWR рассматривалось с позиций возможности достижения в них определенных преимуществ без изменения существующих конструкций реактора. Показано, что  $^{233}\text{UO}_2$ - $^{232}\text{Th}$  топливный цикл дает значительный экономический выигрыш.

Основным вариантом в легководных реакторах-бридерах типа PWR могут быть топливные сборки, смонтированные так, что бланкет, состоящий главным образом из тория, покрывает затравочный элемент с большей степенью обогащения, содержащий  $^{235}\text{U}$ , который производит нейтроны для подкритического бланкета. Поскольку  $^{233}\text{U}$  производится в бланкете, он там же и сгорает.

Жидкосольевые реакторы (MSR), использующие топливо в виде расплавов неорганических соединений урана, тория и плутония, рассматриваются в качестве альтернативы твердотопливным реакторным системам, поскольку допускают регулирование топливного состава при работе реактора. Физические особенности MSR в случае работы реактора в уран-ториевом топливном цикле позволяют достигнуть в нем бридерного режима. Демонстрация возможности практической реализации концепции MSR была подтверждена в США опытом эксплуатации реактора MSRE с тепловой мощностью 7,3 МВт, который работал в течение 1965–1969 гг. Проработаны различные схемы MSR с использованием расплавов фторидов легких и тяжелых металлов. В качестве базового варианта принят американский проект реактора MSBR электрической мощности 1000 МВт с использованием уран-ториевого топливного цикла и воспроизводством  $^{233}\text{U}$ . Безтвальный реактор имеет низкий запас реактивности (обусловленный возможностью непрерывной дозированной добавки топлива, а также его очисткой от осколочных элементов-поглотителей нейтронов в ходе эксплуатации контура) и отрицательный температурный коэффициент реактивности, что обеспечивает ядерную безопасность.

Предложена концепция «Thorium Molten Salt Nuclear Energy Synergetic», обеспечивающая, по мнению авторов, решение всех проблем развития ядерной энергетике. Но здесь предлагается использовать ускорители протонов в качестве дополнительного внешнего источника нейтронов. Это обусловлено тем, что

уран-ториевый топливный цикл нейтронно дефицитен, и при реально достижимых уровнях очистки топливной соли от продуктов деления и скорости выведения  $^{233}\text{Pa}$  из нейтронного поля для достижения экономически приемлемой плотности нейтронов, нужна внешняя подпитка или за счет  $^{235}\text{U}$ , или плутония, или электроядерными, или термоядерными нейтронами. Предложенная нобелевским лауреатом К.Руббиа (Carlo Rubbia) из ЦЕРНа (European Organization for Nuclear Research) концепция ADS "accelerator driven system" позволяет перерабатывать высокоактивные отходы и производить энергию из природного тория или обеднённого урана.

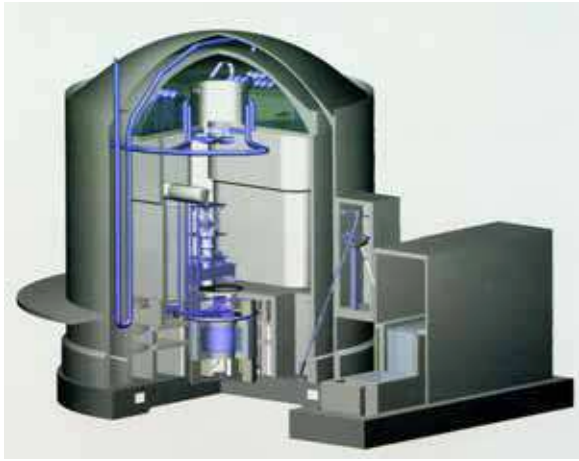
В комплексах с ускорителями высокоэнергетические нейтроны производятся за счет реакции расщепления ядер высокоэнергетическими протонами ускорителя, соударяющимися с тяжелыми ядрами мишени (свинец, свинец-висмут или другие элементы). Эти нейтроны можно направить в субкритический реактор, содержащий торий, где нейтроны производят  $^{233}\text{U}$  и обеспечивают его деление. Существует возможность обеспечения самоподдерживающейся реакции деления, которую можно направить либо на производство энергии, либо на трансмутацию актиноидов, образующихся в результате U/Pu топливного цикла. Использование тория вместо урана означает, что в самом реакторе ADS будет производиться меньшее число актиноидов.

Реакторы на быстрых нейтронах также могут работать в уран-ториевом топливном цикле, однако особенности  $^{233}\text{U}$ - $^{232}\text{Th}$  топлива в спектре быстрых нейтронов по характеристикам воспроизводства уступают уран-плутониевому топливному циклу. Использование уран-ториевого топлива в быстром реакторе может обеспечить решение некоторых локальных задач, касающихся, например, снижения пустотного эффекта реактивности (вплоть до отрицательной величины), уменьшения производства трансураниевых нуклидов в топливном цикле, наработки  $^{233}\text{U}$  для реакторов на тепловых нейтронах и др.

Конструкторские решения по перспективным реакторам на ториевом топливе включают:

- Легководные реакторы, использующие в качестве топлива оксид плутония ( $\text{PuO}_2$ ), оксид тория ( $\text{ThO}_2$ ) и(или) оксид урана ( $\text{UO}_2$ ), из которых изготавливаются стержневые ТВС.
- Высокотемпературные реакторы с газовым охлаждением (HTGR) двух типов - с насыпным бланкетом и призматическими топливными сборками.
- Газотурбинные модульные реакторы типа HTGR с гелиевым охлаждением (GT-MHR) и призматическими ТВС. Использование гелия для охлаждения при высоких температурах и сравнительно небольшая выходная энергия на модуль (600 МВт) позволяет скомбинировать модульную конструкцию с газовой турбиной (цикл Брайтона), что повышает производство тепловой энергии почти на 50%. Активная зона таких реакторов допускает применение  $\text{VOU/Th}$  и  $\text{Pu/Th}$ .
- Модульный реактор с насыпным бланкетом (PBMR). Сконструирован в Южной Африке на основе немецких разработок. Позволяет использовать ториевые насыпные бланкеты.
- Реакторы на солевом расплаве. Перспективный реактор-бридер, в котором ториевое топливо используется в виде солевого расплава, не требуя дополнительного внешнего охлаждения. Хладагент первичного контура проходит через теплообменник, где тепловая энергия реакции деления передается в рабочий материал вторичного контура с целью генерации пара.
- Перспективные тяжеловодные реакторы (AHWR). В Индии в настоящее время ведутся работы по этому направлению. Как и канадский реактор CANDU-NG, индийский реактор мощностью 250 МВт охлаждается обычной водой. Основная часть активной зоны состоит из смеси оксидов тория и  $^{233}\text{U}$  в подкритическом состоянии; пропорции смеси таковы, что  $^{233}\text{U}$  самовоспроизводится. Реакция управляется несколькими затравочными зонами на основе обычного MOX-топлива.
- Утилизация плутония. Сегодня в некоторых реакторах используется MOX-топливо (U, Pu). Альтернатива состоит в использовании торий-плутониевого топлива; в этом случае реактор работает на плутонии, производя делящийся  $^{233}\text{U}$ , который после деления можно использовать в составе уран-ториевого топливного цикла.

В настоящее время активным поиском путей внедрения ториевого топливного цикла в ядерную энергетику в основном занимается Индия. Для Индии вовлечение тория в ЯТЦ - жизненно важная задача. Эта страна практически не имеет собственных запасов урана, но входит в число мировых лидеров по запасам тория. Сделать первый шаг на пути к ториевой энергетике индийские атомщики намерены с помощью реактора AHWR, строительство которого может начаться в ближайшие месяцы.



**Рис. 15.** Схема индийского реактора АНВР.

АНВР (*Advanced Heavy Water Reactor* – *улучшенный тяжёловодный реактор*) предназначен для использования тория в качестве ядерного топлива в промышленных масштабах. Реактор обладает высоким коэффициентом выгорания, что позволит ему нарабатывать необходимые для его эксплуатации количества  $^{233}\text{U}$  без внешней подпитки делящимися материалами.

Реактор АНВР - вертикальный реактор с трубами под давлением. Его мощность 300 МВт (эл.). Теплоносителем является кипящая лёгкая вода, замедлителем - тяжёлая вода. Имеется ряд пассивных защитных систем, а его топливо

оказывает меньшее влияние на окружающую среду, чем уран или уран-плутоний.

Основные принципиальные свойства безопасности АНВР:

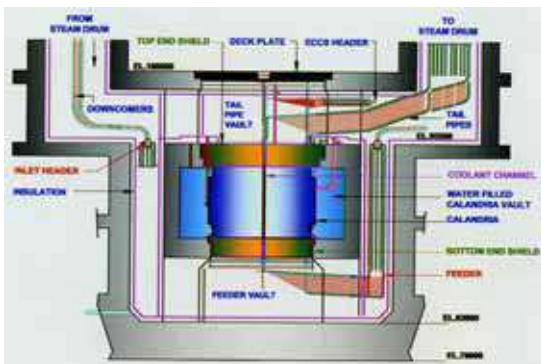
- слегка отрицательные коэффициенты реактивности;
- пассивные системы безопасности, работающие под действием природных сил;
- водный бассейн объёмом  $6000 \text{ м}^3$  над активной зоной, предназначенный для аварийного охлаждения реактора;
- теплосъём с активной зоны естественной циркуляцией;
- две независимых системы аварийной защиты;
- пассивная система ввода поглотителя в замедлитель на случай отказа обеих систем автоматической защиты при аварии или вследствие саботажа.

Теплосъём в АНВР производится за счёт естественной циркуляции как в нормальных режимах эксплуатации, так и при останове реактора. Это позволяет исключить из рассмотрения все возможные аварии, начальным условием которых является отказ насосов. Первый контур - *Main Heat Transport (MHT) System* - обеспечивает перенос тепла от ТВЭЛов до паровых коллекторов, причём рабочим телом выступает кипящая лёгкая вода. В состав МНТ входит общий входной раздаточный коллектор, от которого теплоноситель отводится по топливным каналам. На выходе нагретая пароводяная смесь собирается в четыре паровых коллектора. Здесь производится сепарация пара для его отвода на турбину, а конденсат после нагрева в теплообменниках контура замедлителя вновь возвращается в первый контур.

При возникновении аварий в активную зону впрыскивается большой объём воды с борной кислотой из специальных аккумуляторов. На следующем этапе, охлаждение зоны производится за счёт слива воды под действием силы тяжести из бассейна, расположенного над реактором.

Предусмотрен двойной контеймент (защитная оболочка реактора).

В АНВР имеется дополнительная пассивная система снижения реактивности - на случай выхода из строя всех систем автоматической защиты. Рост давления пара в таком сценарии приведёт к открытию пассивных клапанов, и в замедлитель начнёт поступать поглотитель.



**Рис. 16.** Энергетический реактор АНВР

Топливный элемент АНВР состоит из 54 ТВЭЛов, расположенных по трём окружностям. В центре элемента установлен стержень-вытеснитель. В ТВЭЛах на двух внутренних окружностях используется топливо  $(\text{Th}-^{233}\text{U})\text{O}_2$ . На внешней окружности стоят ТАЭЛлы с  $(\text{Th}-\text{Pu})\text{O}_2$ . В элементе предусмотрена водная трубка для непосредственного залива водой в случае аварий с потерей теплоносителя. Средняя проектная глубина выгорания топлива в АНВР составляет  $38 \text{ ГВт} \times \text{сут}/\text{т}$ . Реактор самодостаточен по  $^{233}\text{U}$  при условии работы в замкнутом ЯТЦ. Конструкция топливного элемента АНВР достаточно гибка для подбора различных вариантов загрузки.

Удаление из реактора тяжёловодного теплоносителя, находящегося в РНВР под высоким давлением, обеспечит снижение потерь  $\text{D}_2\text{O}$  и позволит убрать систему восстановления качества тяжёлой воды.

Срок службы реактора - 100 лет.

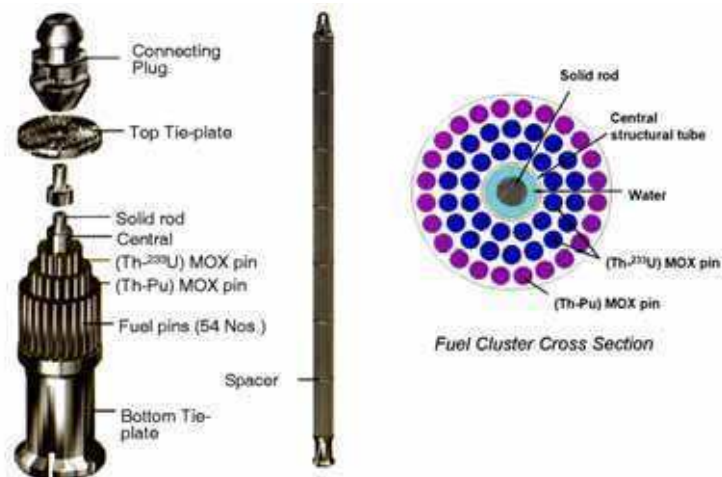


Рис. 17. Топливный элемент реактора АНWR.

Табл. 5. Основные проектные характеристики АНWR

Мощность реактора	920 МВт (тепловых), 300 МВт (эл.)
Конфигурация активной зоны	Вертикальная, трубы под давлением
Теплоноситель	Кипящая лёгкая вода
Число топливных каналов	452
Внутренний диаметр трубы под давлением	120 мм
Шаг решётки	225 мм, квадратная
Число ТВЭЛов в топливном элементе	54, в том числе 24 с $(\text{Th-Pu})\text{O}_2$ и 30 с $(\text{Th-}^{233}\text{U})\text{O}_2$
Активная длина топлива	3,5 м
Общий расход через активную зону	2141 кг/с
Входная температура теплоносителя	259°
Температура подпиточной воды	130°
Среднее паросодержание	19,1%
Давление в паровом коллекторе	70 бар
Длина первого контура	39 м
Первичная система АЗ	37 стержней АЗ
Вторичная система АЗ	Впрыск жидкого поглотителя в замедлитель
Число стержней управления	24

Анализируя 65-ти летнюю историю развития ториевой энергетики можно констатировать, что такой энергетики в настоящее время не существует – в мире нет ни одно не только энергетического, но даже научно-исследовательского реактора. Есть определённые достижения в проработке схем уран-ториевого и уран-торий-плутониевого циклов, схем реакторов (ТВЭЛ-ных и безТВЭЛных), состава топлива и т.д. В некоторых странах (это, прежде всего, Индия, и, возможно, Китай) высказываются намерения строительства ториевых энергетических реакторов. Но будут ли они осуществлены и насколько они будут успешными - покажет время. Во всяком случае, можно утверждать, что в первой половине этого века ториевой энергетики в мире не будет. Если к 2050 году в мире будет работать 2-3 ториевых реактора, и они безаварийно проработают хотя бы 5 лет, это можно будет считать выдающимся достижением. Дальнейшее развитие ториевой энергетики будет зависеть от успешности всего ториевого цикла, всех его компонентов. Тогда и можно будет думать о его перспективах...

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  $3 \times 10^{-7}$  до  $1 \times 10^{-5}\%$ , в морских животных от  $3 \times 10^{-7}$  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):  $80 \text{ мг/м}^3 \text{ Th(NO}_3)_4$ ,  $50 \text{ мг/м}^3 \text{ ThO}_2$ ,  $11 \text{ мг/м}^3 \text{ ThF}_4$  и  $26 \text{ мг/м}^3 \text{ Th(C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

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  $^{232}\text{Th}$  в настоящее время неизвестно.

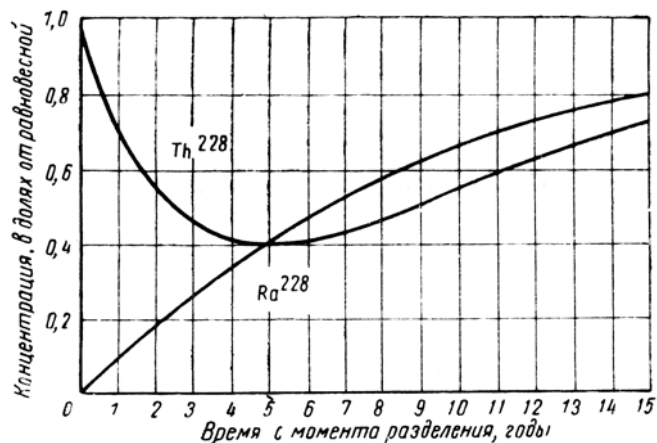
Вероятно, радиологическая токсичность тория приводит к более серьезным последствиям, чем его продолжительное химическое действие, но разделить эти два эффекта трудно.

## 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  $^{228}\text{Th}$  и  $^{228}\text{Ra}$  в ториевой фракции после разделения тория и радия.

Торий обычно содержит два изотопа,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{228}\text{Th}$ , 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  $^{232}\text{Th}$  и  $^{228}\text{Th}$  в радиоактивном ряду тория следуют  $^{228}\text{Ra}$  (мезоторий 1) и  $^{224}\text{Ra}$  (торий X) соответственно. Эти ядра распадаются различными путями;  $^{228}\text{Ra}$  -  $\beta$ -активное ядро с периодом полураспада 6,7 года, дающее  $^{228}\text{Ac}$  (мезоторий-2), который в свою очередь путем  $\beta$ -распада переходит в  $^{228}\text{Th}$ . Радий-224 является  $\alpha$ -активным ядром с периодом полураспада 3,64 дня, дающим изотоп  $^{220}\text{Rn}$  (торон), испытывающий  $\alpha$ -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  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Th}$ , установится равновесие. Члены ряда, следующего за  $^{228}\text{Th}$ , окажутся в вековом равновесии с ним, и их вклады в полную радиоактивность будут равны. Так как главное проникающее  $\gamma$ -излучение этого ряда происходит от одного из этих изотопов ( $^{208}\text{Tl}$ ), то  $\gamma$ -активность образца тория через неделю после приготовления будет определяться имеющимся в нем количеством  $^{228}\text{Th}$ . После разделения радия и тория содержание  $^{228}\text{Th}$  в тории меняется во времени. При таком разделении отделяется  $^{228}\text{Ra}$  и тем самым прерывается образование  $^{228}\text{Th}$  из  $^{232}\text{Th}$ . Следовательно, содержание  $^{228}\text{Th}$  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  $^{228}\text{Th}$  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  $^{228}\text{Th}$ . Так как  $\gamma$ -активный  $^{208}\text{Tl}$  является одним из изотопов, дающих вклад в эту активность, то измеряемая  $\gamma$ -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  $\gamma$ -излучением высокой энергии  $^{208}\text{Tl}$ . Поскольку содержание  $^{208}\text{Tl}$  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  $\gamma$ -активного изотопа равно его максимальному или равновесному значению. Это  $\gamma$ -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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -активный изотоп  $^{208}\text{Tl}$ , поэтому их хранение должно производиться так же, как хранение металла и его соединений. Более того, происходящие химические процессы могут концентрировать этот  $\gamma$ -активный изотоп в некоторых отходах, делая их более интенсивными источниками  $\gamma$ -излучения, чем сам торий. Перед отправкой на хранение или уничтожение следует измерить уровень радиации тех отходов, в которых наиболее вероятна концентрация  $\gamma$ -активных элементов, и, согласно этим измерениям, выбрать место хранения или способ уничтожения. Интенсивность  $\gamma$ -излучения таких отходов может увеличиваться со временем, поэтому необходимо повторно проводить выборочные измерения активности сохраняемых отходов.

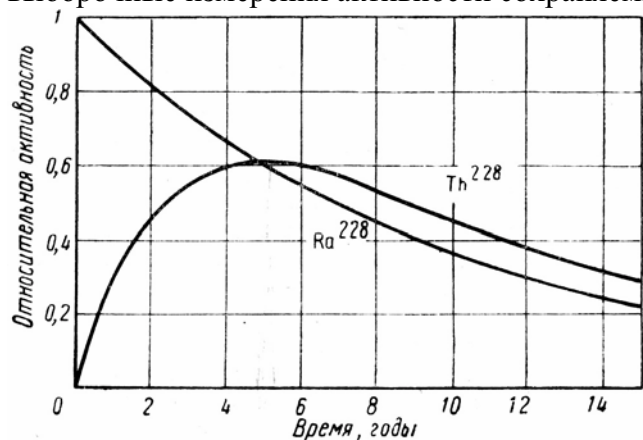


Рис. 2. Накопление и распад  $^{228}\text{Th}$  и  $^{228}\text{Ra}$  в радиевой фракции после разделения радия и тория.

**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,  $\beta$ -частицы - на значительно большем. Следовательно, в результате локализации молекулярного поражения  $\alpha$ -излучение приводит к более серьезному поражению, чем эквивалентное по количеству энергии  $\beta$ -излучение. Таким образом, при оценке радиологической токсичности различных членов ряда тория нужно исходить из энергии  $\alpha$ -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  $^{224}\text{Ra}$ , происходящего от  $^{228}\text{Th}$ , 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	распад/мл·м <sup>3</sup>	мкг/м <sup>3</sup>	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,  $^{228}\text{Ra}$  или  $^{224}\text{Ra}$ , 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  $^{228}\text{Th}$  депонируется исключительно на поверхности костей, в то время как продукты распада накапливаются во всем объеме минеральной части кости. При нанесении на неповрежденную кожу нерастворимых соединений тория незначительные количества их обнаруживаются в крови; в случае растворимых соединений - в крови и внутренних органах.

Выведение конгломератов тория осуществляется с калом и через желчные пути печени. Мономерная форма тория выводится из организма преимущественно с мочой. Наибольшее количество тория выделяется в

первые дни после поступления в организм. В первые сутки из организма крыс выделяется до 35% введенного тория; в последующие 30 сут радионуклид практически не выводится.

Если в организм попадает мезоторий и откладывается в костной ткани, то образующийся  $^{228}\text{Th}$  остается в той области организма, в которой он рождается, а именно в кристаллической части кости. В этих областях  $\alpha$ -излучение  $^{228}\text{Th}$  производит меньшее поражение, чем в тех областях, где он обычно откладывается, попадая внутрь организма. Следующий член ряда,  $^{224}\text{Ra}$ , по-видимому, также не освобождается и не выводится, а остается в той области, в которой образовался.  $^{228}\text{Th}$  в количестве  $3,7 \cdot 10^6 - 3,7 \cdot 10^3$  Бк/кг вызывает гибель у собак в сроки от 5 сут до 3 лет. В отдаленные сроки после поражения радионуклидом происходит развитие злокачественных новообразований в костях.

Остальные члены ряда являются слишком короткоживущими и не успевают диффундировать из кости. В кости удерживается большая часть изотопа инертного газа – торона ( $^{220}\text{Rn}$ ). С этой точки зрения он отличается от  $^{222}\text{Rn}$  - 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  $^{228}\text{Th}$  около 15% торона, образовавшегося в костях, поступило в кровь. Около половины этого количества выдыхалось, тогда как другая половина распадалась, переходя в  $^{212}\text{Pb}$ , 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  $\alpha$ -активности тория и его дочерних продуктов в микрокюри. Поскольку в ряду тория имеется шесть  $\alpha$ -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  $^{232}\text{Th}$ . 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 микрокюри 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  $\alpha$ -распадов в минуту в  $1 \text{ м}^3$  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. м <sup>3</sup>	мккюри/мл		
Ra <sup>223</sup>	Растворимая	0,04	1,7·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-11</sup>	22	8·10 <sup>-8</sup>	3·10 <sup>-7</sup>	а
	Нерастворимая	0,002	8·10 <sup>-6</sup>	2·10 <sup>-12</sup>	4	8·10 <sup>-8</sup>	—	—
	Растворимая	0,05	2·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-12</sup>	11	5·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-7</sup>	—
Ra <sup>224</sup>	То же	0,06	—	8·10 <sup>-9</sup>	17 000	—	—	—
	Нерастворимая	0,003	—	3·10 <sup>-10</sup>	700	—	—	—
	Растворимая	—	—	3·10 <sup>-9</sup>	7 000	5·10 <sup>-5</sup>	—	—
Rn <sup>220</sup>	—	—	—	10 <sup>-8</sup>	22 000	—	—	б
Pb <sup>212</sup>	—	—	—	10 <sup>-9</sup>	2 200	—	—	в
				2·10 <sup>-8</sup>	40 000	—	—	—

Мезоторий-1 значительно более токсичен, чем остальные дочерние продукты тория. Радиологическую токсичность мезотория-1 можно оценить путем сравнения с его изотопом <sup>226</sup>Ra, о котором имеется много данных. Общепринятое значение максимально допустимого содержания <sup>226</sup>Ra во всем организме равно 0,1 мккюри. Биологическое действие <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra 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 <sup>228</sup>Th и следующие за ним члены радиоактивного ряда, причем период полураспада <sup>228</sup>Th равен 1,9 года. Поэтому мезотории считается в 1,5-2 раза токсичнее <sup>228</sup>Ra; максимально допустимое содержание его в организме составляет от 0,05 до 0,07 мккюри, а максимально допустимая концентрация в воздухе равна 4·10<sup>-22</sup> мккюри/мл. Другие оценки этой последней величины меняются от 2·10<sup>-12</sup> до 6·10<sup>-12</sup> мккюри/мл воздуха. Если выразить эти нормы в весовых единицах, становится очевидной очень высокая токсичность мезотория. 1 мккюри Ra<sup>226</sup> 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<sup>-4</sup> мг. К счастью, распространенность мезотория почти настолько же мала, насколько велика его токсичность. Его концентрация в Th<sup>232</sup>, находящемся в равновесии с дочерними продуктами, составляет 4,7 10<sup>-10</sup> 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  $^{228}\text{Ra}$ , освобождающегося на металлургических операциях, другой изотоп радия,  $^{224}\text{Ra}$ , и изотоп радона,  $^{220}\text{Rn}$  (торон), также будут отделяться от тория и, возможно, поступать в атмосферу. Поскольку  $^{224}\text{Ra}$  имеет малый период полураспада, 3,64 дня, при однократном облучении он менее опасен, чем  $^{228}\text{Ra}$ . Однако повторное попадание  $^{224}\text{Ra}$  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 ( $^{220}\text{Rn}$ , 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  $^{212}\text{Pb}$ , 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  $^{212}\text{Pb}$  и его дочерних продуктов, все же достаточно велика и многократное вдыхание его опасно. Расчетное значение максимально допустимой концентрации  $^{212}\text{Pb}$  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,  $\text{ThH}_2$ , который может получаться при некоторых металлургических операциях в порошкообразном виде, очень пирофорны. С порошками Th и  $\text{ThH}_2$  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  $270^\circ$ . Ненарушенные слои металлической пыли загораются на при  $280^\circ$ , в  $\text{CO}_2$  - при  $450^\circ$ , в  $\text{N}_2$  - при  $500^\circ$ . Порошок гидрида тория воспламеняется при  $20^\circ$  на воздухе, при  $340^\circ$  - в  $\text{CO}_2$ , при  $330^\circ$  - в  $\text{N}_2$ .

Порошки металлического тория,  $\text{ThH}_2$ , в виде клубов или слоев пыли произвольно загораются на воздухе при температуре от  $25$  до  $300^\circ$ . Весьма возможно, что большие количества любого из этих порошков будут воспламеняться самопроизвольно при комнатной температуре. Взрыв облака или слоя пыли тория и  $\text{ThH}_2$  вызывался вспышкой меньшей энергии, чем в случаях других порошков. Установлено, что взрывоопасная концентрация Th и  $\text{ThH}_2$  в воздухе равна  $80 \text{ мг/л}$ , 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 O<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>. 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 (<sup>220</sup>Rn), продукты распада которого достаточно долгоживущи.

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

Табл. 3. Гигиенические нормативы тория (Россия).

	Группа радиационной опасности	МЗА, Бк
<sup>227</sup> Th	Б	3,7 · 10 <sup>4</sup>
<sup>228</sup> Th, <sup>230</sup> Th	А	3,7 · 10 <sup>3</sup>
<sup>231</sup> Th	В	3,7 · 10 <sup>5</sup>
<sup>232</sup> Th, <sup>234</sup> Th	Г	3,7 · 10 <sup>6</sup>
Торий естественный *	Г	3,7 · 10 <sup>6</sup> (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 <sub>А</sub> , Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
<sup>227</sup> Th	Р	Кость	21,1 · 10 <sup>1</sup>	1,6 · 10 <sup>4</sup>	—
	НР	Почки	7,4 · 10 <sup>1</sup>	9,9 · 10 <sup>4</sup>	—
	НР	Легкие	6,3 · 10 <sup>1</sup>	7,0 · 10 <sup>3</sup>	28,1 · 10 <sup>-4</sup>
<sup>228</sup> Th	Р	Кость	21,5 · 10 <sup>1</sup>	4,4 · 10 <sup>2</sup>	—
	НР	Почки	7,8 · 10 <sup>1</sup>	2,9 · 10 <sup>3</sup>	—
	НР	Легкие	6,3 · 10 <sup>1</sup>	26,6 · 10 <sup>1</sup>	10,5 · 10 <sup>-5</sup>
<sup>230</sup> Th	Р	Кость	85,1 · 10 <sup>1</sup>	10,4 · 10 <sup>1</sup>	4,1 · 10 <sup>-5</sup>
	НР	Почки	92,5	24,4 · 10 <sup>1</sup>	—
	НР	Легкие	3,1 · 10 <sup>2</sup>	4,4 · 10 <sup>2</sup>	—
<sup>231</sup> Th	Р	ЖКТ (НТК)	—	5,6 · 10 <sup>1</sup>	22,2
	НР	ЖКТ (НТК)	—	5,6 · 10 <sup>1</sup>	—
<sup>232</sup> Th	Р	Кость	7,8 · 10 <sup>2</sup>	9,3 · 10 <sup>1</sup>	3,7 · 10 <sup>-5</sup>
	НР	Почки	1,1 · 10 <sup>2</sup>	28,5 · 10 <sup>1</sup>	—
	НР	Легкие	3,21 · 10 <sup>2</sup>	4,4 · 10 <sup>2</sup>	—
<sup>234</sup> Th	Р	Кость	9,3 · 10 <sup>4</sup>	5,6 · 10 <sup>2</sup>	—
	НР	Почки	9,9 · 10 <sup>3</sup>	10,4 · 10 <sup>4</sup>	—
	НР	Легкие	3,3 · 10 <sup>4</sup>	28,1 · 10 <sup>3</sup>	1,1
Торий естественный	Р	Кость	—	15,2 · 10 <sup>1</sup>	6,3 · 10 <sup>-5</sup>
				19 мг/год	7,5 · 10 <sup>-6</sup> мг/л
		Почки		5,2 · 10 <sup>2</sup>	—
				63 мг/год	—
	НР	Легкие	10,4 · 10 <sup>2</sup>	329,3	—
			13 мг	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. Внутри 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 кровеносной 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 кровеносных тканей, природный  $^{232}\text{Th}$  становится источником гораздо более опасных для организма изотопов – мезотория,  $^{228}\text{Th}$ , торона,  $^{220}\text{Rn}$  и др. Естественно, что торотраст был спешно изъят из употребления.

Торотраст опасен как  $\alpha$ -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  $^{324}\text{Th}$  наступает атрофия кожи. Торий способствует утолщению хрящей, нарушает рост костей. Может накапливаться в хрящевом скелете плода. Отдаленные последствия могут возникнуть в результате отложения тория и продуктов его распада в костном мозге, при накоплении его в костях, а также вследствие депонирования в других органах и тканях. Латентный период развития новообразований обычно составляет несколько лет. Описан случай эндотелиальноклеточной саркомы печени у женщины через 12 лет после инъекции торотраста.

Отдаленные результаты обследования пациентов, которым проводили ангиографию с помощью торотраста оказались следующими. Первичные опухоли печени определены у 152 пациентов (35 %) и не обнаружены в контроле. Карциномы преобладали над саркомами. На выход опухолей печени влияла

мощность дозы; от возраста пациента он не зависел. 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  $\alpha$ -,  $\gamma$ -излучения в выдыхаемом воздухе (тороне), а также в крови, выделениях, промывных водах, рвотных массах; в воздухе - контролируют по уровню  $\gamma$ -излучения.

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