

Оценка радиологической значимости редкоземельных металлов, имеющих природные радиоактивные изотопы

Э.П. Лисаченко

Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт радиационной гигиены имени профессора П.В. Рамзаева, Санкт-Петербург

Среди редкоземельных металлов, имеющих природные радиоактивные изотопы, лантан, лютеций и самарий выделяются относительно высокой удельной активностью. Формирование дополнительного внешнего излучения лютеция и содержащими его материалами близко по значимости к внешнему излучению категории материалов с повышенным содержанием природных радионуклидов рядов урана и тория; значимость лантана значительно меньше. Самарий при допустимом по токсикологии содержании в воздухе рабочей зоны формирует внутреннее облучение, близкое к регламенту для профессионалов. Использование этих элементов в науке и производстве требует радиационно-гигиенической оценки.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, редкие природные радиоактивные изотопы, удельные активности элементов, радиационный фактор.

Редкоземельные металлы (РЗМ), входящие в группу редкоземельных элементов (РЗЭ), называют «витаминами промышленности», элементами будущего и ее важным стратегическим потенциалом [1, 2]. РЗМ все нарастающими темпами используют в самых разных областях современной техники: в радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, в металлургии и т. д. [3].

Сами по себе руды и минералы, содержащие РЗЭ, как правило, относятся к категории материалов с повышенным содержанием радионуклидов рядов урана и тория. Последнее обстоятельство широко известно и является объектом радиационного контроля на предприятиях по получению и разделению РЗЭ [4–7]. Вместе с тем, целый ряд РЗМ имеет собственные природные радиоактивные изотопы [8]. Представляется актуальным рассмотреть их радиационные характеристики и потенциальную радиологическую значимость, тем более что ежегодный рост потребления индивидуальных редких земель (от 25 до 40% в год) значительно опережает рост потребления неразделенных РЗМ (3–5%) [1].

Среди РЗМ природные радиоактивные изотопы имеются у лантана, церия, неодима, самария, гадолиния и лютеция. Их атомная распространенность может составлять от 0,09 до 23% . Удельная активность С химических элементов РЗМ, имеющих природные радиоактивные изотопы, определяется периодом полураспада $T_{1/2}$, атомной распространенностью радиоактивного изотопа R%, атомной массой элемента А [9]:

$$C = 1,32 \cdot 10^{17} \cdot R / (T_{1/2} \cdot A) \quad (1)$$

Удельные активности церия, неодима и гадолиния пренебрежимо малы; относительно высокой удельной активностью выделяются лантан, лютеций и самарий (табл. 1).

Параметры радиоактивного распада природных радиоактивных изотопов РЗМ с наибольшей удельной активностью представлены в таблице 2.

При обращении с материалом, содержащим радионуклиды, суммарная эффективная доза производственного облучения работников формируется в основном за счет внешнего облучения, которое определяется количеством материала на рабочем месте и характером его располо-

жения относительно работающих, и внутреннего – за счет ингаляционного поступления радионуклидов с производственной пылью. Вклад перорального поступления обычно пренебрежимо мал.

Таблица 1

Природные радиоактивные изотопы редкоземельных металлов [10, 11]				
Изотоп	$T_{1/2}$ год	Атомная распространенность %	Атомная масса	Удельная активность элемента Бк/кг
$^{138}_{57}\text{La}$	$1,05 \cdot 10^{11}$	0,09	138,9	818
$^{142}_{58}\text{Ce}$	$> 5 \cdot 10^{16}$	0,20	140	< 2
$^{144}_{60}\text{Nd}$	$2,1 \cdot 10^{15}$	23,9	144	10,4
$^{147}_{62}\text{Sm}$	$1,06 \cdot 10^{11}$	15,0	150,36	$124 \cdot 10^3$
$^{152}_{64}\text{Gd}$	$1,08 \cdot 10^{14}$	0,20	157	1,5
$^{176}_{71}\text{Lu}$	$3,73 \cdot 10^{11}$	2,59	174,9	$52,4 \cdot 10^3$

Таблица 2

Параметры радиоактивного распада природных радиоизотопов РЗМ с наибольшей удельной активностью	
Изотоп	Вид распада (квантовый выход)
^{138}La	$\beta^- \beta_{cp} = 95 \text{ кэВ (0.34)}$; $\gamma: 788 (0.329); 1436 (0.671) \text{ кэВ}$
^{147}Sm	$\alpha = 2310 \text{ кэВ}$
^{176}Lu	$\beta^- \beta_{cp} = 180 \text{ кэВ (1.0)}$; $\gamma: 88.35 (0.131); 201.8 (0.843); 306.9 (0.931); 401.1 (0.009); \text{кэВ}$

^{138}La и ^{176}Lu являются гамма-излучателями при относительно мягком β -излучении; ^{147}Sm – чистый альфа-распадчик.

Для материальных сред, содержащих природные радионуклиды рядов урана и тория, в качестве меры их внешнего излучения и критерия их классификации по потенциальной радиационной опасности служит величина $A_{эфф}$, определяемая по формуле:

$$A_{эфф} = A_{Ra} + 1,3 \cdot A_{Th} + 0,09 \cdot A_K, \text{ где}$$

A_{Ra} и A_{Th} – удельные активности ^{226}Ra и ^{232}Th , находящихся в радиоактивном равновесии с остальными членами рядов ^{238}U и ^{232}Th , а A_K – удельная активность ^{40}K (Бк/кг).

Внешнее излучение радионуклидов характеризуется их ионизационной γ -постоянной. Полные ионизационные γ -постоянные K_γ радионуклидов равны сумме дифференциальных гамма-постоянных фотонных переходов, умноженных на величину соответствующего квантового выхода. Рассчитанные таким образом гамма-постоянные ^{138}La и ^{176}Lu составляют 6,18 и 2,65 ($\text{P}\cdot\text{см}^2/\text{ч}\cdot\text{мКи}^{-1}$) соответственно. Сравнивая ионизационную γ -постоянную ^{226}Ra в равновесии с продуктами его распада с ионизационными γ -постоянными радиоактивных изотопов лантана и лютеция, можно оценить значимость внешнего излучения самих этих элементов или содержащих их материалов, т.е. фактически их $A_{\text{эфф}}$.

$K_\gamma(^{176}\text{Lu})$ в ~3,6 раза меньше $K_\gamma(^{226}\text{Ra})$ в равновесии с продуктами его распада, которая равна 9,53 ($\text{P}\cdot\text{см}^2/\text{ч}\cdot\text{мКи}^{-1}$), а значит внешнее излучение лютеция или содержащих его материалов оказывается в 3,6 раза слабее, чем для материала, содержащего ^{226}Ra с такой же удельной активностью. Отсюда лютеций, имеющий удельную активность 52,4 кБк/кг, формирует внешнее излучение, эквивалентное создаваемому материалом, содержащим ^{226}Ra , с удельной активностью материала, равной 14,5 кБк/кг. Таким образом, можно сказать, что $A_{\text{эфф}}$ лютеция равна 14,5 кБк/кг.

Лютеций считается среди РЗМ одним из самых дорогих металлов. Несмотря на это, использование лютеция постоянно увеличивается в виде соединений разного типа, встречается реклама на поставки лютеция в виде слитков, проволоки, фольги, дисков или стержней (табл. 3).

По величине $A_{\text{эфф}}$ приведенные соединения (кроме органических) относятся к категории материалов с повышенным содержанием природных радионуклидов [15], что требует радиационно-гигиенической оценки проводимых с ними работ.

Внешнее излучение лантана значительно слабее, чем у лютеция; оно эквивалентно внешнему излучению материала, содержащего ^{226}Ra с удельной активностью 530 Бк/кг. Заметим, что гамма-линии радиоактивного изотопа лантана могут оказаться нежелательной помехой при работе новых детекторов для гамма-спектрометрии, содержащих лантан.

Значимость внутреннего облучения за счет ингаляционного поступления ^{138}La , ^{176}Lu и ^{147}Sm можно оценить, исходя из величины допустимой объемной активности (ДОВА) для профессионалов (НРБ-99/2009) и удельной активности элементов С. Отношение ДОВА/С дает величину предельного содержания элемента в воздухе рабочей зоны $f_{\text{пред}}$ мг/м³, при соблюдении которого в производственных условиях регламентированная доза внутреннего облучения не будет превышена. Для лантана и лютеция $f_{\text{пред}}$ составляет 6500 и 2200 мг/м³ соответственно, что далеко от реальности, т.к. ПДК по токсичности минеральных веществ в воздухе лежат в интервале от 2 до 10 мг/м³.

Величина ДОВА ^{147}Sm не приводится; для вычисления $f_{\text{пред}}$ для самария использовалась величина ДОВА ^{146}Sm – искусственного радионуклида, который, так же, как ^{147}Sm , является долгоживущим ($T_{1/2}$ $1,3 \cdot 10^8$ лет) альфа-распадчиком с близким значением энергии альфа-частиц. Полученное значение $f_{\text{пред}} = 6$ мг/м³ близко к величине ПДК по химической токсичности для соединений самария (OSm , Cl_2Sm , O_4SSm_2 и др.), равной 5 мг/м³ [16], и ниже расчетного безопасного уровня воздействия окислов самария, содержащихся в воздухе рабочей зоны – 7,7 мг/м³ [17].

В России самарий производится на двух крупных заводах, а его соединения, как видно из таблицы 4, могут использоваться во многих организациях.

Таблица 3

Удельная активность соединений лютеция и области их применения

Вид соединения	Удельная активность, кБк/кг	Аэфф, кБк/кг	Область применения [12–14]
Лютеций Lu	52,4	14,5	Специальные сплавы для атомной промышленности
Скандат лютеция $\text{Lu}(\text{ScO}_2)_3$	22,5	6,2	Производство лазеров
Галлат лютеция $\text{Lu}(\text{GaO}_2)_3$	18,9	5,2	
Алюминат лютеция $\text{Lu}(\text{AlO}_2)_3$	26,2	7,2	Получение особых оптических покрытий
Цирконат лютеция $\text{Lu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	29,0	7,8	
Борат лютеция LuBO_3	39,3	10,9	Получение нанокристаллических сцинтилляторов
Фторид лютеция LuF_3	39,3	10,9	
$\text{C}_{102}\text{N}_{14}\text{O}_{22}\text{Lu}$	4,7	1,3	Медицина
$\text{C}_{74}\text{H}_{91}\text{N}_{18}\text{O}_{22}\text{Lu}$	5,2	1,4	

Таблица 4

Удельная активность соединений самария и область их применения

Соединение	Удельная активность, кБк/кг	Область применения [14, 18, 19]
Самарий Sm	124	Производство электродов для стартеров тлеющего разряда (из проката самария в листы)
Оксид самария*) Sm_2O_3	107	Получение металлического самария, керамики для реакторостроения, специального стекла
Самарий-кобальт Sm-Co_5	43	Производство постоянных магнитов и специальных электродов Катализатор окисления окиси углерода
Sm-Co_{17}	16	
Трибромид самария SmBr_3	47	В специальных технологических процессах
Дифторид самария SmF_2	99	В научных исследованиях
Сульфат самария SmSO_4	79	В микроэлектронике
Диодид самария SmJ_2	46	Используется в органическом синтезе

Следует отметить, что значения МЗА и МЗАУ для ^{138}La , ^{176}Lu и ^{147}Sm не приводятся ни в международных основных нормах безопасности [12], ни в НРБ-99/2009.

Заключение

Наряду с природными радионуклидами рядов урана и тория и калием-40, источником формирования дополнительного радиационного фактора могут быть редкоземельные металлы, содержащие природные радиоактивные изотопы – лантан, лютеций и самарий. Эти элементы широко применяются в промышленности и в различных областях науки, особенно при разработке новых современных технологий. В производственных и научных подразделениях, где работающие имеют бесконтрольный контакт с перечисленными элементами, по-видимому, требуются радиационно-гигиеническая оценка работ и, в зависимости от полученных результатов, радиационный контроль.

Литература

1. Самонов, А. Зачем и кому нужен Томтор? / А. Самонов, Г. Мелентьев // Химия и бизнес. – 2009. – № 6. – С. 52–56.
2. Иващенко, Е.Г. Редкие земли России / Е.Г. Иващенко. – http://www.62f.ru/info/Redkie_zemli_rossii_na.html
3. Михайличенко, А.И. Редкоземельные металлы / А.И. Михайличенко, Б.Б. Михлин, Ю.Б. Патрикеев. – М.: Металлургия, 1997.
4. Андреева, О.С. Редкоземельные элементы. Радиационно-гигиенические аспекты / О.С. Андреева, В.И. Киселев, В.И. Малинина. – М.: Атомиздат, 1975. – С. 152.
5. Naturally Occurring Radioactive Material (NORM V) Proc. of the 5 Int. Symp. in Seville (19–22 March 2007). – Vienna: IAEA, 2008.
6. Assessing the need for radiation protection measures in work involving minerals and raw material. Safety Report Series N 49. IAEA, – 2006.
7. SOURCES AND EFFECTS OF IONIZING RADIATION. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR 2008 Report to the General Assembly with Scientific Annexes V. – New York: I UNITED NATIONS, 2010
8. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества : Справ. изд. / В.А. Баженов [и др.] ; под ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.
9. Карпов, В.И. Фотонное излучение естественных радионуклидов / В.И. Карпов, Э.М. Крисюк. – М.: НКРЗ, 1979. – 18 с.
10. Справочник по изотопной геохимии / Э.В. Собонович [и др.]. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 240 с.
11. Jagodish K Tuli. Nuclear Wallet cards (Sixth edition) January 2000. National Nuclear Data Center for the U.S. Nuclear Data Program. Brookhaven National Laboratory. P.O.Box 5000. New York, Upton.
12. <http://www.himsnab-spb.ru/article/ps/lu/>
13. Васильева, М.Ф. Применение новых пленкообразующих материалов — цирконата гадолиния и цирконата лютеция для получения высококачественных оптических покрытий / М.Ф. Васильева [и др.] // Прикладная физика. – 2007. – № 5. – С. 91–97.
14. http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_1988.html
15. Санитарные правила СП 2.6.1.-798-99. «Обращение с минеральным сырьем и материала-ми с повышенным содержанием природных радионуклидов».
16. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Г.Н.2.2.5.686-98. Гигиенические нормативы. – М.: Минздрав России, Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ, 1998.
17. Спасский, С.С. Подходы к определению расчетным методом ориентировочных безопас-ных уровней воздействия окислов редкоземельных металлов / С.С. Спасский // Актуальные проблемы гигиены труда. – М., 1979. – С. 44–46.
18. <http://www.infogeo.ru/metalls/product/?act=show&i=741> самарий
19. <http://chemistry.narod.ru/tablici/Elementi/SM/sm.htm> самарий
20. Международные основные нормы безопасности для защиты от ионизирующих излучений и безопасного обращения с источниками излучений. Серия изданий по безопасности №115. – Вена: МАГАТЭ, 1997.

E.P. Lisachenko

Evaluation of radiological significance of rare-earth metals with natural radioactive isotopes

Saint-Petersburg Research Institute of Radiation Hygiene after Professor P.V. Ramzaev, Saint-Petersburg

Abstract. Among the rare-earth metals with natural radioactive isotopes, lantan, lutetium and samarium are allocated a relatively high specific activity. The formation of the additional external radiation keep it close to the significance of the materials to the radiation categories of materials with a high content of natural radionuclides of uranium and thorium family, lanthanum value is much less. Samarium, with acceptable toxicology content in the working area, forms the internal exposure to the limits for professionals. The use of these elements in science and industry requires the radiation-hygienic evaluation.

Key words: rare earth metals, rare natural radioactive isotopes, the specific activity of the elements, the radiation factor.