

## **POLON, JEGO CHEMIA I TAJEMNICE: 125 ROCZNICA JEGO ODKRYCIA**

### **POLONIUM, ITS CHEMISTRY AND MYSTERIES: 125th ANNIVERSARY OF ITS DISCOVERY**

**Bogdan Skwarzec**

*Katedra Chemii i Radiochemii Środowiska,  
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,  
Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk,  
e-mail: bogdan.skwarzec@ug.edu.pl*

---

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Odkrycie i otrzymywanie polonu

2. Właściwości fizyko-chemiczne polonu

2.1. Polon jako pierwiastek

2.2. Związki polonu

3. Promieniotwórczość polonu

4. Zastosowania polonu

5. Radioaktywność polonu

5.1. Toksyczne działanie polonu

5.2. Prawdopodobne i potwierdzone przypadki zatrucia polonem

Piśmiennictwo cytowane

---



**Profesor zw. dr hab. Bogdan Skwarzec** - profesor nauk chemicznych, nauczyciel akademicki Uniwersytetu Gdańskiego, wykładowca na kierunkach: chemia, ochrona środowiska oraz bezpieczeństwo jądrowe i ochrona radiologiczna. Specjalista z zakresu chemii środowiska, chemii jądrowej, radiochemii środowiska i ochrony radiologicznej, energetyki jądrowej oraz chemicznej i radiochemicznej analizy śladowej. Od ponad 40 lat prowadzi badania nad oznaczaniem, nagromadzeniem i rozprzestrzenieniem naturalnych i sztucznych radionuklidów w środowisku przyrodniczym. Wiele z prowadzonych przez Profesora badań dotyczyło polonu: jego oznaczenia oraz badania procesów biokoncentracji  $^{210}\text{Po}$  w przedstawicielach flory i fauny, jak również określenie radiologicznych skutków nagromadzenia w organizmie człowieka. Jest autorem około 150 publikacji naukowych, 4 książek naukowych oraz 15 rozdziałów

w książkach. Jest członkiem Rad Redakcyjnych czasopism: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* i *International Journal of Environmental Research and Public Health*. Przez wiele lat był członkiem komitetów Naukowych PAN: Komitetu Chemii Analitycznej i Komitetu Badań Morza. Profesor jest twórcą gdańskiej szkoły radiochemii, radioekologii i analizy radiochemicznej.



<https://orcid.org/0000-0003-2020-9824>

## ABSTRACT

The paper is of a review character and in historical terms, it contains an overview of research on polonium from the time of its discovery in 1898 (125 years ago) to the present time. The article contains a description of the state of knowledge about the chemistry of polonium, taking into account its physicochemical properties, as well as methods of its production and the radioactivity of its isotopes, as well as its current scientific and industrial applications. The issue of strong radiotoxicity of polonium and the dangers associated with research on it, as well as numerous example of diseases and death from its absorption into the human body, are described in detail. Despite the passage of 125 years since the discovery of polonium, it still fascinates researchers with its mysteries that have not been fully understood, revealed and explained. The sources of this peculiarity should be sought in the fact that although it is classified as a metal, it also has non-metallic properties and can form a number of different chemical compounds. Several chemical compounds of polonium have been tested, which are very easy to get into the human body, where it causes terrible havoc. Alpha particles emitted from decay of  $^{210}\text{Po}$  can cause damage to proteins and DNA that load to cell death or such changes in the body that consequently initiate the development of cancer. So you could say that polonium not only has a rich past, but also has an undeniably interesting future.

Keywords: polonium  $^{210}\text{Po}$ , discovery, Maria Skłodowska-Curie, & Piotr Curie, polonium compounds, radiotoxicity

Słowa kluczowe: polon  $^{210}\text{Po}$ , odkrycie, Maria Skłodowska-Curie i Piotr Curie, związki polonu, radiotoksyczność

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

Bq	– jednostka aktywności promieniotwórczej (bekerel = 1 rozpad na 1 sekundę)
Gy	– jednostka dawki zaadsorbowanej (grej = 1 dżul na 1 kg)
Sv	– sivert - jednostka dawki względnej skuteczności biologicznej (dawka równoważna oraz dawka skuteczna)

## WPROWADZENIE

Polon od samego początku pojawienia się wzbudzał zainteresowanie badaczy. Odnacza się „niezwykłymi” właściwościami, które powodowały, że jego odkrycie, a następnie badania właściwości fizycznych, a potem chemicznych nastroczało naukowcom dużo problemów. Nic więc dziwnego, że od ponad 100 lat wzbudza ciekawość ludzi nauki i towarzyszy temu przekonanie, że nie wszystkie jego tajemnice zostały poznane. Jest on bowiem metalem, a jednocześnie posiada także właściwości niemetaliczne (np. tlenek polonu(IV)  $\text{PoO}_2$  jest związkami amfoterycznym z przewagą charakteru zasadowego). Zarówno w formie metalicznej, jak też związków chemicznych (głównie halogenków) odnacza się dużą lotnością, która bezpośrednio wpływa na jego słynną radiotoksyczność. Z tego powodu polon może on być stosowany jako silna trucizna, a z drugiej strony wykazuje bardzo silne właściwości biofilne, głównie w stosunku do organizmów zwierzęcych. Rodzi się więc pytanie, jaką rolę pełni on w organizmie człowieka, czy jest naturalnym pierwiastkiem promieniotwórczym uczestniczącym w procesach biochemicznych, które towarzyszą rozwojowi życia na Ziemi?

Niniejszy artykuł przybliży czytelnikowi polon oraz opisuje wiedzę z zakresu jego chemii i radiotoksyczności, od chwili jego odkrycia, aż po lata współczesne. Powodem do jego napisania jest przypadająca w roku bieżącym, 125 rocznica odkrycia polonu przez Marię Skłodowską-Curie i Piotra Curie.

### 1. ODKRYCIE I OTRZYMYWANIE POLONU

W roku 2023 mija 125 lat od daty odkrycia polonu przez Marię Skłodowską-Curie i Piotra Curie [1,2]. Od grudnia 1897 roku zajmowali się głównie pomiarami promieniowania emitowanego przez różne rudy i sole uranu oraz sam metal. W dniu 12 kwietnia 1898 roku małżonkowie Curie na obradach Paryskiej Akademii Nauk ogłosili hipotezę występowania w rudzie uranowej (blendy uranowej) innego nieznanego pierwiastka promieniotwórczego [1]. Następnie rozpoczęli jego poszukiwanie przy współpracy z chemikiem Gustavem Bémontem. Analizę blendy smolistej zakończyli w połowie lipca przeprowadzając dokładne pomiary aktywności wydzielonych z minerału frakcji. Szczególnie dużą promieniotwórczość (400 razy większa niż metalicznego uranu) odkryli we frakcji zawierającej sole bizmutu. W dniu 18 lipca Maria i Piotr ogłosili na sesji Paryskiej Akademii Nauk referat zatytułowany „O nowej promieniotwórczej substancji w blendzie smolistej” [1]. Informowali w nim o niezwykle aktywnym siarczku nowego metalu, który ze względu na jego właściwości jest podobny do bizmutu. Maria Skłodowska nadała odkrytemu metalowi nazwę polon, od łacińskiej nazwy Polski – Polonia. Raport na temat odkrycia polonu zawierał błędną sugestię dotyczącą podobieństwa tego pierwiastka do bizmutu, ponieważ Maria Skłodowska-Curie nie wydzieliła go

w formie metalu, a siarczku i dlatego nie powiązała polonu z tellurem. Radioktywność polonu malała z czasem, co ewidentnie odróżniało go od toru i uranu. Z tego powodu część naukowców poddała w wątpliwość istnienie tego pierwiastka, uważając, że jest to bizmut zanieczyszczony śladowymi ilościami substancji radioaktywnych. Dopiero 5 kwietnia 1906 roku na łamach *Nature* pojawiła się notatka, w której podsumowano badania radioaktywności polonu, „radio-telluru” (sugerowanego przez W. Marckwalda) i różnych radioizotopów bizmutu i radu, z których jasno wynikało, że polon i „radio-tellur” są tymi samymi pierwiastkami [3,4]. Odkrycie polonu i zastosowana analityka jego wyodrębnienia z blendy smolistej zostały opisane przez samą odkrywczynię w *Chemiku Polskim* w roku 1904 [5]. Maria napisała w nim „Analiza blendy smolistej, dokonana na podstawie metody wskazanej powyżej, pozwoliła nam wykazać w tym mineralu obecność dwu substancyj silnie radioaktywnych: polonu („polonium”), wykrytego przez nas, i radu („radium”), który odkryliśmy ze współudziałem p. Bémonta. Pod względem zachowania się wobec metod analizy, polon przedstawia ciało zbliżone do bizmutu, towarzysząc mu w rezultatach oddzielania. Bizmut, coraz to bogatszy w polon, można otrzymać za pomocą jednego z następujących sposobów:

1. Przez sublimację siarczków w próżni; siarczek, zawierający ciało radioaktywne, jest lotniejszy, niż siarczek bizmutu czystego,
2. Przez strącanie wodą z roztworów w kwasie azotowym; strącony zasadowy azotan bizmutu jest znacznie aktywniejszy, niż sól pozostała w roztworze,
3. Przez strącanie siarkowodorem z roztworów w kwasie solnym, bardzo silnie kwaśnych; strącane siarczki są daleko bardziej aktywne, niż sól pozostała w roztworze”.

Historycznie najstarszą metodą wydobywania (dzisiaj już zarzuconą) polonu z rud uranu zastosowała Maria Skłodowska-Curie wraz z Andre Debiernem, którzy w roku 1910 otrzymali 0,1 grama polonu w wyniku przeróbki kilku ton rudy [6]. W latach 20-tych XX wieku w Paryskim Instytucie Radowym opracowano prostą metodę otrzymywania wysoce radioaktywnych preparatów polonowych z osadu radonu  $^{222}\text{Rn}$  [7]. Stare ampułki z radonem stosowanym do celów terapeutycznych należy roztluc, przemyć rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$ , dodać kilka miligramów  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i strącić siarczki za pomocą  $\text{H}_2\text{S}$ . W osadzie siarczków oprócz  $\text{PbS}$  znajduje się cały  $\text{RaS}$  i  $\text{PoS}$  oraz domieszki  $\text{HgS}$  i  $\text{CuS}$ . Roztwarzane siarczki rozpuszczamy w kilku kroplach gorącego stężonego  $\text{HNO}_3$  i odsączamy powstały krystaliczny osad  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Przesącz zawierający polon rozcieńczamy, dodając nieco  $\text{HCl}$  i do roztworu wprowadzamy blaszkę srebrną (można zastosować również blaszkę z miedzi, bizmutu lub niklu), na której po kilku godzinach osadza się cała ilość polonu. Po rozтворzeniu blaszki srebrnej w rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$  wytrącamy  $\text{AgCl}$  za pomocą  $\text{HCl}$ . Roztwór zawierający polon odparowujemy do objętości kilku kropli,

przenosimy na małą blaszkę, następnie suszymy i mamy gotowy preparat polonu [7]. Metoda ta przetrwała do dzisiaj. Oprócz opisanej metody chemicznej, obecnie polon produkujemy w ilościach miligramowych w reakcji  $^{209}\text{Bi}$  z neutronami, powstający  $^{210}\text{Bi}$  rozpada się do  $^{210}\text{Po}$ , który oddzielamy od bizmutu metodą elektrochemicznego osadzania polonu na blaszce srebrnej [8]. Wysoce radioaktywne preparaty polonu otrzymuje się również metodą elektrochemicznego jego osadzania na katodzie platynowej [9,10,11] lub stosując ekstrakcję z kwaśnego roztworu HCl za pomocą TBP (tributylofosforan) [12].

## 2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNE POLONU

### 2.1. POLON JAKI PIERWIASZEK

Wyznaczenie masy atomowej polonu było bardzo trudne. Dopiero w roku 1910 przeprowadzono badania spektroskopowe rejestrujące jego widmo, a w roku 1912 umieszczono polon w 84 miejsce okładu okresowego. Polon jest najcięższym pierwiastkiem w 16 grupie układu okresowego. Posiada konfigurację elektronową  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$ , co upodabnia go pod względem właściwości chemicznych do seleniu i telluru oraz częściowo do bizmutu. Jest miękkim metalem srebrzystym (polon bywa błędnie klasyfikowany jako półmetal lub metaloid, ponieważ wykazuje on typowe właściwości metaliczne), o temperaturze topnienia  $254^\circ\text{C}$  i wrzenia  $962^\circ\text{C}$  oraz gęstości  $9,196\text{ g/cm}^3$  [13,14]. Występuje w dwóch odmianach alotropowych, jako polon  $\alpha$  i  $\beta$  o temperaturze przejścia około  $75^\circ\text{C}$ . Metaliczny polon otrzymuje się zwykle w odmianie wysokotemperaturowej, romboedrycznej  $\beta$ , następnie po kilku dniach przechodzi w regularną odmianę  $\alpha$ . Potencjał elektrochemiczny polonu, w wysokości  $+0,76\text{ V}$  (zmierzony za pomocą elektrody złotej powleczonej metalicznym polonem) wyznaczył Ludwik Wertenstein w Pracowni Radiologicznej Towarzystwa Naukowego Warszawskiego. Natomiast standardowy potencjał redukcji polonu ( $E^0$ ,  $\text{Po}/\text{Po}(\text{IV})$ ) przy stężeniu  $10^{-3}\text{ mol/dm}^3$  wynosi  $+0,80\text{ V}$  (obecnie, zgodnie z rekomendacjami IUPAC z roku 2005, potencjał elektrochemiczny to rozwinięcie potencjału chemicznego ( $\mu$ ) o człon pracy elektrycznej ( $zF\psi$ ), a jego jednostką jest dżul) [7,15,16]. Polon znajduje się w rudach uranowych, gdzie jego zawartość w 1 tonie rudy wynosi  $0,064\text{ mgr}$  ( $10,66\text{ GBq}$ ).  $^{210}\text{Po}$  w małych ilościach występuje w otoczeniu człowieka: w powietrzu (jako produkt rozpadu radonu  $^{222}\text{Rn}$ ), w wodzie pitnej (około  $0,5\text{ mBq/l}$ ) oraz w produktach żywnościowych ( $20\text{-}200\text{ mBq/kg}$ ). Polon posiada bardzo silne właściwości biofilne w stosunku do przedstawicieli flory i fauny. Wysokim nagromadzeniem  $^{210}\text{Po}$  charakteryzują się organizmy wodne, a szczególnie skorupiaki, małże i ryby, w których jego zawartość dochodzi do  $3\text{ Bq/kg}$ . Ponadto, polon występuje w tytoniu

i dymie papierosowym. Ocenia się, że po wypaleniu paczki papierosów do układu oddechowego palacza dostaje się około 100 mBq  $^{210}\text{Po}$  (około 35 Bq na rok), jak również podobna jego aktywność promieniotwórcza (około 40 Bq) dostaje się w ciągu roku z pożywieniem. W ciele człowieka występują względnie niskie zawartości  $^{210}\text{Po}$ , średnio 6,8 Bq z czego 4,8 Bq w kościach i 2 Bq tkankach miękkich [8]. Nagromadzenie i inkorporacja  $^{210}\text{Po}$  w organizmie człowieka powoduje, że jego udział w rocznej dawce radiacyjnej pochodzącej ze źródeł naturalnych wynosi dla statystycznego mieszkańca Polski ponad 10% (0,31 mSv/rok). Z tej wartości około 52% dotyczy palaczy papierosów, a około 40% stanowi pożywienie (głównie ryby, mięso, warzywa i owoce) [17].

## 2.2. ZWIĄZKI POLONU

Polon posiada właściwości podobne do bizmutu oraz telluru i tworzy związki na drugim, czwartym i szóstym stopniu utlenienia. Jest on dobrze rozpuszczalny w kwasach i słabo rozpuszczalny w zasadach [9,10,11]. Izotop  $^{210}\text{Po}$  jest emitentem cząstek alfa (jąder atomu izotopu helu  $^4\text{He}$ ). Pierwsze spektroskopowe poszukiwania helu pochodzącego z rozpadu polonu wykonał Polak Mirosław Kernbaum wspólnie z Henrykiem Greinacherem [18], natomiast Tadeuszowi Godlewskiemu zawdzięczamy badania nad koloidalnymi właściwościami roztworów polonowych [19]. Ogólnej charakterystyki chemicznej polonu dokonał w swojej pracy doktorskiej J. Eschar-Desrivieres [20]. Stwierdził on, że siarczek polonu strąca się ilościowo w roztworze kwaśnym, chlorek polonu jest rozpuszczalny w wodzie i nie adsorbuje się na  $\text{AgCl}$ , natomiast wodorotlenek, który powinien mieć charakter amfoteryczny adsorbuje się na osadach wodorotlenków metali ciężkich, a także na węglu aktywnym. Ponadto opisał hydrolizę polonu jako zdolność dawania jonów zespolonych oraz otrzymał śladowe ilości polonowodoru  $\text{H}_2\text{Po}$ , który okazał się jeszcze mniej trwały niż bizmutowódór.

### *Tlenki polonu*

Tlenki polonu są na ogół trwałe. Tlenek polonu(IV)  $\text{PoO}_2$  jest ciałem stałym występującym w dwóch odmianach polimorficznych: w postaci czerwonych kryształków tetragonalnych i żółtych sześciennów. Odmiana żółta występuje w temperaturach niższych i charakteryzuje się zmienną zawartością tlenu w kryształach.  $\text{PoO}_2$  można otrzymać syntetycznie z pierwiastków w temperaturze  $250^\circ\text{C}$  i ulega on rozkładowi w temperaturze około  $500^\circ\text{C}$  [21]. Tlenek polonu(IV) jest związkiem amfoterycznym z przewagą charakteru zasadowego. Z kwaśnych roztworów soli polonu działając ługami i amoniakiem można wytrącić białozółty



osad wodorotlenku  $\text{Po}(\text{OH})_4$ . Otrzymano również czarny tlenek  $\text{PoO}$  i ciemnoczarny wodorotlenek  $\text{Po}(\text{OH})_2$  (utlenia się do polonu(IV)), a w roku 1914 śladowe ilości trójtlenku polonu  $\text{PoO}_3$  na anodzie w procesie elektrolizy kwaśnych roztworów soli polonu [22].

### *Halogenki polonu*

Sole chlorowcowe polonu (chlorki, bromki i jodki) przypominają odpowiednie związki telluru. Są lotne i łatwo hydrolizują. Nie otrzymano jak dotąd fluorków polonu, ponieważ silna aktywność promieniotwórcza  $^{210}\text{Po}$  wywołuje niebezpieczne natężenie neutronów w reakcji  $\text{F}(\alpha, \text{n})^{22}\text{Na}$  [7]. Chlor tworzy z polonem dwa związki:  $\text{PoCl}_2$  i  $\text{PoCl}_4$ . W procesie powolnego utleniania  $\text{PoCl}_2$  tworzy się tlenek polonu(IV)  $\text{PoO}_2$ . Chlorek polonu(II)  $\text{PoCl}_2$  jest ciałem stałym, ciemnoczerwonym, łatwo sublimującym o temperaturze topnienia  $355^\circ\text{C}$ . Dobrze rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym, dając roztwór o różowym zabarwieniu. Podczas elektrolizy roztworów  $\text{PoCl}_2$  polon ulega utlenieniu do  $\text{PoCl}_4$ . Chlorek polonu(IV) jest ciałem stałym jasnożółtym dobrze rozpuszczalnym w kwasie solnym i dość dobrze w wodzie. Otrzymać go można w procesie syntezy pierwiastków w temperaturze około  $200^\circ\text{C}$  albo w procesie prażenia  $\text{PoO}_2$  w atmosferze związków chlorowych. Natomiast brom tworzy bezpośrednio z polonem w temperaturze  $250^\circ\text{C}$  bromek polonu(IV)  $\text{PoBr}_4$ , który jest ciałem stałym, krystalicznym, barwy jasnoczerwonej, topi się w temperaturze około  $300^\circ\text{C}$ , a nagrzewany w próżni w temperaturze około  $250^\circ\text{C}$  redukuje się do purpurowego bromku polonu(II)  $\text{PoBr}_2$ . Ponadto, bromek polonu(IV) jest higroskopijny i ulega hydrolizie. W kwasie bromowodorowym tworzy aniony złożone  $\text{PoBr}_4^{2-}$ . Z kolei jod reaguje z polonem w temperaturze  $40^\circ\text{C}$  dając czarny jodek polonu(IV)  $\text{PoJ}_4$ , który jest nierozpuszczalny w kwasach i rozpuszczalnikach organicznych, a jedynie w kwasie jodowodorowym i wówczas tworzy aniony  $\text{PoJ}_5^{2-}$  i  $\text{PoJ}_6^{2-}$ . Ponadto, w roztworach kwaśnych otrzymano sole polonu typu  $\text{Me}(\text{I})_2\text{Po}(\text{IV})\text{X}_6$ , z których najlepiej poznane są: sześciochloro- $(\text{Cs}_2\text{PoCl}_6)$ , sześciobromo- $(\text{Cs}_2\text{PoBr}_6)$  i sześciójodo- $(\text{Cs}_2\text{PoJ}_6)$  poloniany cezu [23,24].

### *Pozostałe związki polonu*

W temperaturze około  $325\text{--}350^\circ\text{C}$  polon tworzy z niektórymi metalami czarne polonki ołowiu i rtęci o strukturze krystalicznej prostych sześciątów. Działając  $\text{H}_2\text{S}$  na roztwory polonu w kwasie solnym otrzymujemy czarny osad siarczku. Spośród soli kwasów tlenowych najlepiej poznane są siarczany polonu, który w stanie uwodnionym  $\text{Po}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (postać białych kryształów), w temperaturze około

200°C traci wodę i różowieje, a w temperaturze 380°C przechodzi w bezwodną postać o barwie purpurowej. Polon tworzy również biały siarczan zasadowy o wzorze  $(\text{PoO}_3)_2 \cdot \text{SO}_3$ , który ulega redukcji pod wpływem hydroksyloaminy do siarczanu  $\text{PoSO}_4$ . Ponadto, polon tworzy połączenia ze związkami organicznymi, na przykład z acetyloacetonem powstają kompleksy z polonem trój- i cztero-wartościowym. Otrzymano również polonowe sole kwasu kamforowego oraz dwumetylo-dwubenzoilopolon [7,11].

### 3. PROMIENIOTWÓRCZOŚĆ POLONU

Początkowo w pracach odkrywczych Marii i Piotra Curie polon oznaczany był jako RadF. Obecnie nazwa ta obejmuje 33 radionuklidy naturalne i sztuczne, ale do dnia dzisiejszego badania nad polonem dotyczą głównie izotopu  $^{210}\text{Po}$ , gdyż związany jest on bezpośrednio z rozpadem uranu  $^{238}\text{U}$  oraz radu  $^{226}\text{Ra}$ . Najtrwalszym radionuklidem polonu jest izotop  $^{209}\text{Po}$  o czasie połowicznego rozpadu  $t_{1/2}=100$  lat. Zarówno  $^{209}\text{Po}$  jak i  $^{210}\text{Po}$  mogą być produkowane w akceleratorach cząstek, ale jest to bardzo kosztowne. Polon  $^{210}\text{Po}$  jest zazwyczaj sztucznie produkowany w reaktorach jądrowych przez bombardowanie trwałego izotopu bizmutu  $^{209}\text{Bi}$  (w reakcji  $(n, \gamma)$  powstaje  $^{210}\text{Bi}$ , który z czasem połowicznego zaniku  $t_{1/2}=5$  dni, rozpada się do  $^{210}\text{Po}$ ) [25]. Warto odnotować, że w roku 1940 Horia Hulubei i Yvette Cauchois podali do wiadomości, że w rudach tellurowych wykryli obecność trwałego lub długowiecznego izotopu polonu [26]. Wiadomość ta została potwierdzona przez Hulabeina na Konferencji Genewskiej w 1955 roku. Liczba masowa takiego izotopu zawiera się w przedziale 212-214, jednak w późniejszych latach nie udało się potwierdzić istnienia tego izotopu. Przez niemal pół wieku posługiwano się tylko związkami tego pierwiastka i dopiero w roku 1946 otrzymano czysty metal [7]. Polon  $^{210}\text{Po}$  jest niemal czystym źródłem cząstek  $\alpha$ , śladowo może emitować pozytrony ( $\beta^+$ ) oraz wysyła miękkie promieniowanie  $\gamma$ . Promieniowanie przenikliwe polonu jest za słabe aby posłużyło do jego detekcji, nic więc dziwnego, że jego radioaktywność (ilość) była oznaczana przez pomiar prądu jonizującego wywołanego w komorze przez cząstki  $\alpha$  [27,28]. Duża aktywność właściwa  $^{210}\text{Po}$  (166 500 GBq/g) powoduje liczne trudności w pracy z silnie promieniotwórczymi jego preparatami. Cząstki  $\alpha$  niszczą szkło (naczynia szklane pękają), rozkładając je do drobnokrystalicznej formy  $\text{SiO}_2$ , natomiast uwodnione lub wilgotne preparaty polonu zatopione w rurkach szklanych już po kilku godzinach wybuchają w wyniku nagromadzenia się gazu piorunującego (mieszaniny wodoru i tlenu w stosunku objętościowym 2:1) jako produktu radiolizy wody. Praca z małymi ilościami polonu wymaga szczególnego bezpieczeństwa, ponieważ maksymalna dawka  $^{210}\text{Po}$ , jaka może być bez większych następstw wprowadzona do przewodu pokarmowego

i oddechowego wynosi zaledwie  $4,5 \cdot 10^{-12}$  g [7]. Prawie wszystkie związki polonu są lotne, nie może być przeto mowy o bezpośredniej pracy z wysokopromieniotwórczymi jego preparatami w normalnych warunkach. Pierwsze dokładne wyznaczenie energii kinetycznej cząstek  $\alpha$  z  $^{210}\text{Po}$  wykonała Irena Curie w 1922 roku i otrzymała wartość 5,26 MeV [29]. Był to pomiar jak na owe czasy bardzo dokładny, ponieważ przyjmujemy obecnie, że energia ta wynosi 5,305 MeV [30]. Ponadto, już w roku 1931 Alicja Dorabalska korzystając z mikrokalorymetru adiabatycznego konstrukcji swojej i Prof. Wojciecha Świątosławskiego wykonała pomiar okresu połowicznego rozpadu  $^{210}\text{Po}$  i otrzymała wartość  $t_{1/2}=137,4 \pm 5,5$  dnia [31] (obecnie przyjmujemy 138,376 dni [30]).

#### 4. ZASTOSOWANIE POLONU

Polon jest pierwiastkiem, który niejednokrotnie decydował o etapach rozwoju nauki: w 1898 roku nastąpiło odkrycia i badania nad promieniotwórczością; od 1919 zaczął służyć Rutherfordowi i jego następcom jako źródło cząstek  $\alpha$  w sztucznych przemianach jądrowych; był też użyty w latach 1932-34 jako „pocisk” bombardujący w pracach Ireny i Fryderyka Joliot-Curie prowadzących do odkrycia promieniotwórczości sztucznej [32]. Polon był dawniej stosowany jako główne źródło naturalnych cząstek  $\alpha$ , a także neutronów w mieszaninie z berylem. Jako naturalny emiter  $\alpha$   $^{210}\text{Po}$  jest niezastąpiony w fazie ciekłej, w reakcjach jądrowych i procesach radiochemicznych będących następstwem radiolizy [7].  $^{210}\text{Po}$  byłby doskonałym składnikiem lakierów samoświecących, gdyby nie jego krótki czas życia. Po raz pierwszy na skalę przemysłową użyto polonu do produkcji samochodowych świec zapłonowych, gdzie cząstki  $\alpha$  miały pomagać w wytwarzaniu mocniejszej iskry. Polon odegrał znaczącą rolę podczas II wojny światowej, gdyż w projekcie Manhattan stapiano go z berylem, aby wyprodukować neutrony do zapoczątkowania reakcji łańcuchowej w bombie atomowej o kryptonimie *Trynity*, która wyposażona była w mechanizm spustowy z  $^{210}\text{Po}$ . Z powodu krótkiego okresu półrozpadu  $^{210}\text{Po}$  musiały być często wymieniane, stąd w latach 70-tych XX wieku w jego miejsce zaczęto używać trytu  $^3\text{H}$ . Próbowano też używać polonu jako źródła energii w satelitach amerykańskich, ale i tu z powodu krótkiego okresu zaniku zastąpiono go plutonem. Natomiast został on zastosowany przez ZSRR w łażniku księżycowym „Lunochodzie” [33]. W niektórych rodzajach przemysłu (zwijanie papieru, arkuszy blachy, produkcji płyt plastikowych i przędzeniu sztucznych włókien)  $^{210}\text{Po}$  jest wykorzystywany jako czynnik jonizujący powietrze do usuwania elektryczności statycznej. Polon używa się też przy produkcji szczotek usuwających kurz z błon filmowych i obiektów fotograficznych [25].

## 5. RADIOTOKSYCZNOŚĆ POLONU

### 5.1. TOKSYCZNE DZIAŁANIE POLONU

Polon ma bogatą przeszłość ale niezaprzeczalnie ma przed sobą interesującą przyszłość, bowiem w dalszym ciągu nie wszystkie jego tajemnice zostały poznane. Naukowcy, którzy pracowali z polonem podkreślają zdolność jego wędrowania. Jeśli zostawi się go w otwartym naczyniu, po krótkim czasie „wypełźni” i można go znaleźć w zupełnie innym miejscu. Być może wynika to z niskich temperatur sublimacji zarówno metalicznego polonu, jak również jego związków [8]. Z punktu widzenia chemii i biologii nadaje się on na „doskonałą radioaktywną truciznę”. Jest łatwy do puryfikacji, rozpuszczalny i bez trudu przechodzi przez ścianę przewodu pokarmowego, ma biologiczny okres półtrwania powyżej 1 tygodnia, koncentruje się w niewielu narządach (ma niską minimalną aktywność letalną) i jest łatwy do produkcji. W szczelnym małym naczynku może być łatwo transportowany i nie wykryją go bramki przejść granicznych [34]. Polon do organizmu człowieka wnika wraz z pokarmem, napojami lub wziewnie, a jego rozmieszczenie w organizmie zależy nie tylko od drogi wejścia, ale również od formy chemicznej. Około 50-90% spożytego polonu pozostaje w przewodzie pokarmowym i jest wydalane ze stolcem. Reszta wnika do krwiobiegu i rozpada się z biologicznym okresem półtrwania około 30-50 dni, zależnie od jego formy chemicznej, szczególnie dla wniknięcia drogą oddechową, około 45% koncentruje się w narządach takich jak: wątroba, śledziona, nerki, a także w płucach, a 10% gromadzi się w szpiku kostnym. Pozostałe 45% rozprzestrzenia się w organizmie, lokując się głównie w węzłach chłonnych i śluzówce układu oddechowego [25]. Maksymalne dopuszczalne wchłonicie polonu drogą pokarmową do organizmu ludzkiego to zaledwie 1100 Bq ( $6,6 \cdot 10^{-6} \mu\text{g}$ ), natomiast osoba dorosła umrze po około 3 tygodniach od wchłonięcia 0,1-0,3 GBq  $^{210}\text{Po}$  do krwi, zanika wówczas czynność szpiku kostnego, nerek i wątroby. Jest to około 10% ogólnie wchłoniętej dawki w wysokości 1-3 GBq. Przy założeniu równomiernego rozkładu promieniowania emitowanego z  $^{210}\text{Po}$  na całe ciało człowieka, uważa się dawkę około 5 Gy za śmiertelną ( $\text{LD}_{50}$ ), o ile organizm otrzymał ją w krótkim czasie. Taka dawka promieniowania po okresie mniej więcej roku dałaby aktywność  $^{210}\text{Po}$  w wysokości 400 MBq, wnikając do organizmu człowieka drogą pokarmową. Okazuje się, że polon jest jedną z najgroźniejszych trucizn, 5 milionów bardziej trującą niż cyjanowodor [8].

## 5.2. PRAWDOPODOBNE I POTWIERDZONE PRZYPADKI OTRUCIA POLONEM

Historia odkrycia i prac naukowych nad polonem wiąże się z chorobą i śmiercią, choć w wielu przypadkach trudno tego dowieść. Pierwszy prawdopodobny zgon spowodowany  $^{210}\text{Po}$  wydarzył się w Instytucie Radowym w Paryżu [7]. Ofiarą był badacz japoński Nobus Yamada, który pracował wcześniej przez 3 lata z Ireną Curie nad źródłami polonu. Po powrocie do kraju, zachorował i napisał wówczas do Ireny, że „wyziewy były trujące”. Ponadto,  $^{210}\text{Po}$  był prawdopodobnie odpowiedzialny za śmierć polskiej chemiczki Soni Cotell w roku 1945, która pracowała nad tym samym zagadnieniem co Yamada i od 1927 roku cierpiała na różne formy choroby popromiennej [35]. Z kolei Irena Curie pracowała nad polonem wiele lat i jej praca doktorska dotyczyła badań nad promieniami alfa emitowanymi przez  $^{210}\text{Po}$ . Natomiast Fryderyk Joliot rozpoczął pracę u Marii Skłodowskiej-Curie w Instytucie Radowym w grudniu 1924 roku, a od stycznia następnego roku pracował wspólnie z Ireną. Zajmował się badaniem chemicznych właściwości pierwiastków promieniotwórczych, a szczególnie polonu. Pod koniec 1920 roku pracownia Marii posiadała największy na świecie zbiór źródeł promieniowania dla celów badawczych i leczniczych, ale najniebezpieczniejszym z nich był polon. Nic więc dziwnego, że pracownicy Instytutu Radowego stosowali szczególne środki ostrożności podczas elektrolizy i odparowania w trakcie jego otrzymywania [7]. W roku 1946 Irena Joliot-Curie została przypadkowo narażona podczas eksplozji pojemnika z polonem, który stał na jej biurku. Zmarła 10 lat później w marcu 1956 roku z powodu ostrej białaczki, która mogła mieć związek z tą eksplozją. Fryderyk Joliot-Curie zmarł w sierpniu 1958 roku po operacji krwotoku wewnętrznego, nie podano ostatecznego rozpoznania, ale nie brak opinii, że zmarł z powodu marskości wątroby spowodowanej nadmierną ekspozycją na polon [34,36]. Istnieje niewiele potwierdzonych danych na temat ostrych zatruc polonem. Jedynym (przed śmiercią Litwinienki) przypadkiem potwierdzonym była śmierć robotnika w Rosji w roku 2001, który zmarł w 13 dni po zachłyśnięciu się aerozolem zawierającym około 100 MBq  $^{210}\text{Po}$ . Po upływie 2-3 dni nastąpiły uporczywe wymioty, a przybliżona skumulowana dawka dla wątroby wyniosła 10 Gy, a dla nerek 30 Gy [37]. Również w Izraelu niektóre zgony w latach 1957-69 mogą być związane z polonem. Skażenie miało nastąpić w Instytucie Weizmanna, gdzie ślady  $^{210}\text{Po}$  stwierdzono na rękach jednego z fizyków, który potem zmarł na raka. Jeden z jego studentów zmarł na białaczkę, a dwóch kolegów wkrótce na raka [38]. Przypadek ten nigdy nie został potwierdzony przez władze Izraela.

*Otrucie Aleksandra Litwinienki*

W nocy z 23 na 24 listopada 2006 roku były oficer rosyjskich służb specjalnych (FSB) Aleksander Litwinienko zmarł w londyńskim szpitalu University College Hospital w wyniku podania mu w sushi barze bardzo dużej aktywności promieniotwórczej polonu  $^{210}\text{Po}$  [39]. 1 listopada tuż przed lanczem spotkał się on w swoim mieszkaniu ze znanym w czasie pracy w FSB Andriejem Ługowojem i nieznanym mu Dimitryjem Kowtunem, gdzie podano mu szklankę zatrutej polonem herbaty. Ponadto, ślady  $^{210}\text{Po}$  wykryto nie tylko w mieszkaniu Litwinienki i restauracji, ale także w kilku miejscach Londynu, m.in. w hotelu, samolotach British Airways latających do Moskwy, a także w budynku ambasady brytyjskiej w Moskwie [40]. Litwinienko trafił do szpitala z objawami ciężkiego zatrucia silnie radioaktywnym i toksycznym izotopem  $^{210}\text{Po}$ . W liście pożegnalnym skierowanym do przyjaciela Aleksandra Goldfarba, Litwinienko odpowiedzialnością za swoje otrucie obarczył prezydenta Rosji. W styczniu 2016 roku podano wyniki brytyjskiego śledztwa, które stwierdziło, że prezydent W. Putin prawdopodobnie zatwierdził morderstwo Litwinienki [41]. Strona rosyjska odrzuciła i nie zaakceptowała wniosków płynących z brytyjskiego dochodzenia, twierdząc, że zostało ono upolitycznione. Zważywszy, że efekty ostrej choroby popromiennej ujawniły się u Litwinienki już po paru dniach, aktywność podanego  $^{210}\text{Po}$  dająca takie skutki musiało być odpowiednio duża, prawie 15 razy większa od śmiertelnej, czyli około 60 MBq. Po uwzględnieniu form chemicznych polonu (np. tlenek, azotan czy bromek) otrzymujemy radioaktywność  $^{210}\text{Po}$  w zakresie od 100 do 400 MBq. Tak duża aktywność oznacza jednak bardzo małą masę, bowiem maksymalna radioaktywność 400 MBq, to zaledwie 2,4  $\mu\text{g}$  izotopu  $^{210}\text{Po}$  [8].

*Otrucie Jasera Arafata?*

Jaser Arafat, przywódca Organizacji Wyzwolenia Palestyny, a w latach 1996-2004 prezydent Autonomii Palestyńskiej, zmarł po długiej chorobie w listopadzie 2004 roku we francuskim szpitalu wojskowym w Clamart. Arafat źle się poczuł po zjedzeniu obiadu 12 października. Francuscy lekarze orzekli wówczas, że zmarł w wyniku m.in. rozległego zawału serca oraz choroby krwi. Sugestie, że lider Palestyńczyków mógł zostać otruty, pojawiły się zaraz po jego śmierci i nasiliły się po śmierci Litwinienki. Palestyńczycy byli przekonani, że Izraelczycy zamordowali Arafata używając do tego celu polonu [42]. W roku 2012 przeprowadzono badania osobistych rzeczy Arafata, które miały na sobie ślady płynów fizjologicznych zmarłego oraz dokonano ekshumacji jego szczątków. Analizę próbek wykonali naukowcy z Instytutu Fizyki Radiacyjnej i Uniwersyteckiego Centrum Medycyny

Sądowej w Lozannie. W sumie przebadano 75 próbek, z których 38 pochodziło z rzeczy osobistych Arafata; m.in. z bielizny, nakrycia głowy, szczoteczki do zębów. Podwyższone stężenie  $^{210}\text{Po}$  wykryto w plamach płynów ustrojowych krwi i moczu. Ponadto, eksperci doszli do wniosku, że 8 lat po śmierci Arafata w kościach zmarłego ilość radioizotopów  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$  przekracza 18-krotnie dopuszczalny poziom, co wskazuje na udział osób trzecich w śmierci przywódcy [43,44]. Obecność polonu na rzeczach osobistych i w kościach Arafata jest podejrzana, ale z drugiej strony wskazuje, że mogła być ona skutkiem nadmiernego palenia papierosów przez niego. Jak dotąd nie podano przekonujących dowodów na to, że został on otruty polonem, ale podwyższone poziomy  $^{210}\text{Po}$  w przeanalizowanych próbkach wskazują, że takiej ewentualności nie można wykluczyć.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Curie, Mme S. Curie, C. Rendus, 1898, **127**, 175.
- [2] M<sup>me</sup> Skłodowska Curie. C. Rendus, 1898, **126**, 1101.
- [3] W. Marckwald, Berichte, 1905, **38**, 91.
- [4] Polonium and radio-tellurium, Nature (News), 1906, **73**, 549.
- [5] M. Skłodowska-Curie, Chemik Polski, 1904, **9**, 161.
- [6] M<sup>me</sup> P. Curie, M.A., C. Rendus, 1910, **150**, 386-389.
- [7] A. Dorabalska, Polon, Nukleonika, 1958, **III(4)**, 369.
- [8] B. Skwarzec, Radiochemia środowiska, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2021.
- [9] K.W. Bagnall, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1962, **4**, 197.
- [10] K.W. Bagnall, Radiochim. Acta, 1983, **32**, 153.
- [11] K.W. Bagnall i in., Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry: Polonium, (8th edition), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo, 1990.
- [12] D.G. Karraker, D.H. Templeton, Phys. Rev., 195, **81**, 510.
- [13] Ch.R. Maxwell, J. Chem. Phys. 1949, **17**, 1288.
- [14] L. Brooks, J. Am. Chem. Soc., 1955, **77**, 32.
- [15] L. Wertenstein, Roczniki Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, 1917, **10**, 53.
- [16] M. Bouroushian, Electrochemistry of metal chalcogenides, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2010.
- [17] A. Boryło, B. Skwarzec, J. Wieczorek, Int. J. Environ. Res. & Pub.Health, 2022, **19(4)**, 1984.
- [18] H. Greinacher, M. Korbaum, Phys. Z., 1908, 339.
- [19] T. Godlewski, Kolloid Z., 1914, **14**, 229.
- [20] J. Escher-Desrivieres, Contribution à l'étude de la chimie du polonium. Thèse de doctorat, Paris, 1926.
- [21] A.W. Martin, J. Phys. Chem., 1954, **58**, 911.
- [22] K.W. Bagnall, R.W.M. D'Eye, J. Chem. Soc., 1954, 4295.
- [23] K.W. Bagnall, R.W.M. D'Eye, J.H. Freeman, Part I., J. Chem. Soc., 1955, 2320 (Part I), 1955, 3959 (Part II), 1956, 3385 (Part III).
- [24] K.W. Bagnall, The chemistry of selenium, tellurium and polonium, comprehensive inorganic chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1973, **24**, 935.
- [25] Health Physics Society, Polonium-210 information sheet; <http://hps.org>/accesed 29 March 2008.
- [26] H. Hulubei, Y. Cauchois, C. Rendus, 1940; **210**, 762, 1947, **224**, 1265.
- [27] I. Curie, J. Chem. Phys., 1925, **22**, 471.
- [28] M. Skłodowska-Curie, Roczniki Chemii, 1926, 355.
- [29] I. Curie, C. Rendus, 1922, **175**, 220.
- [30] E. Browne, F.B. Firestone, Table of radioactive isotopes, (ed. Shirleyn V.S.), John Willey & Sons, New York, 1986.

- [31] A. Dorabialska, *Roczniki Chemii*, 1931, **11**, 469.
- [32] F. Joliot, I. Curie, *Nature*, 1934, **133**, 201.
- [33] K. Kaplan, T.M. Maugh., The ideal poison for espionage, *The St. Petersburg Times*, St.Petersburg/Tampa, USA, 23 January 2007.
- [34] P. Burgess, Litvinienko, clearing up after murder. Lectures, *British Instytut of Radiology*, London, 28 November 2007 .
- [35] S. Quinn S, *Maria Curie and life*, New York, ed. Simon & Schuster, New York, 1996, 414.
- [36] D. Brian, *The Curies a biography of the most controverian family in science*, Hoboken, ed. John Willey, 2005, 199, 206, 222, 393.
- [37] *Science of Nuclear Medcine, Distinguished nuclear pioners*, Frédéric & Irène Joliot-Curie, *J. Nuc. Med.*, 1972, **15**, 402.
- [38] M. Karpin, *The bomb in the basement: how Israel went neclear & what the means for the world*, Wydawnictwo. Simen & Schuler, Nowy York, 2006.
- [39] D., McGrory, M. Evans, M. Leroux, Poison case turn to hunt for third man, *The Times*, 2006.11.23.
- [40] A. Litwinienko, *Przestępcy z Łubianki*, Wydawnictwo Replika, Warszawa, 2022.
- [41] Sir Robert Owen (Chairman), *The Litvinenko inquiry report into the death of Alexander Litvinenko*, Printed in the UK by the Williams Lea Group on behalf of the Controller of Her Majesty's Stationery Office, London, 16 January, 2016.
- [42] F. Arafat, *The Lancet*, 2005, **365** (9453), 22.
- [43] Jaser Arafat otruty? Sensacyjne wyniki badań z laboratorium, *Dziennik.pl*, 15 paźdź, 2013.
- [44] Arafat otruty polonem. "To prawdziwa zbrodnia", *Dziennik.pl*, 6 list. 2013.

Praca wpłynęła do Redakcji 9 marca 2023 r.