

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 6, 2022

Кристаллохимия титанатов и цирконатов редких земель – возможных матриц для изоляции актинидов <i>С. В. Юдинцев, М. С. Никольский, О. И. Стефановская, Б. С. Никонов</i>	503
Поведение плутония(V) в окружающей среде <i>А. А. Бессонов, В. П. Шилов</i>	515
Новые монооодоацетатные комплексы уранила – синтез и строение <i>Л. Б. Серезкина, А. В. Вологжанина, Д. С. Митина, В. Н. Серезкин</i>	521
Потенциалы пар нептуний(VI)/(V) и плутоний(VI)/(V) в смешанных растворителях <i>А. М. Федосеев, В. П. Шилов</i>	528
Термическая и гидролитическая устойчивость облученного три- <i>n</i> -бутилфосфата <i>И. А. Большакова, А. В. Пономарев, А. В. Смирнов, Е. В. Белова</i>	532
Влияние Изопара-М на радиационную и термическую деградацию ТБФ в растворах <i>М. М. Белова, А. В. Пономарев, А. В. Смирнов, Е. В. Белова</i>	539
Извлечение и разделение редких металлов при переработке эвдиалитового концентрата новыми реагентами класса фосфорилкетонов <i>А. М. Сафиулина, А. А. Семенов, А. В. Лизунов, И. Г. Лесина, Е. И. Горюнов, И. Б. Горюнова, Г. В. Бодрин, В. К. Брель, И. Г. Тананаев</i>	547
Особенности выделения ТПЭ и РЗЭ методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии из высокоактивных растворов, образующихся после переработки ОЯТ <i>О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова</i>	554
Сорбция активированным углем протактиния, тория и других актинидов из расплава LiF–NaF–KF <i>Ю. С. Федоров, В. В. Самонин, А. С. Зотов, Е. Д. Хрылова, Е. А. Спиридонова, А. Е. Мирославов, А. А. Акатов</i>	561
Получение меченного дейтерием β -аланил- <i>L</i> -гистидина изотопным обменом <i>В. П. Шевченко, И. Ю. Нагаев, Н. Ф. Мясоедов, С. Л. Стволинский</i>	568
Сорбция Np, Pu, Am, Sr, Cs на минеральных фазах пород нижнеканского гранитоидного массива в условиях ПГЗРО <i>А. А. Родионова, В. Г. Петров, И. Э. Власова</i>	573
Техническое и методическое обеспечение исследований радиоактивных графитсодержащих пульп в технологических емкостях <i>А. О. Павлюк, С. Г. Котляревский, А. А. Задержка, В. А. Кузов, О. М. Шевченко, Е. В. Захарова, А. Г. Волкова</i>	583
Особенности распределения ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U в поверхностном слое донных осадков северной части моря Лаптевых <i>М. М. Доманов, В. И. Гагарин, М. В. Буханов</i>	591

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТИТАНАТОВ И ЦИРКОНАТОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ – ВОЗМОЖНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ АКТИНИДОВ

© 2022 г. С. В. Юдинцев^{а,*}, М. С. Никольский^а, О. И. Стефановская^б, Б. С. Никонов^а

^а Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

^б Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

* e-mail: yudintsevsv@gmail.com

Поступила в редакцию 05.04.2022, после доработки 05.04.2022, принята к публикации 21.04.2022

Титанаты и цирконаты легких редкоземельных элементов (РЗЭ) – $\text{PZЭ}_2\text{TiO}_5$, $\text{PZЭ}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{PZЭ}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ и $\text{PZЭ}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – представляют интерес как матрицы для изоляции РЗЭ-актиноидной фракции высокоактивных отходов от переработки облученного ядерного топлива. Проанализированы данные о вхождении примесей (Zr, U, Ca) в титанаты Nd и La. В них проявлен ограниченный изоморфизм в отношении данных элементов, в том числе по реакции $2\text{PZЭ}^{3+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{U}^{4+}$, обычной для минералов и их синтетических аналогов. Рассмотрены причины низкой растворимости Zr и U в титанатах Nd и роль кристаллохимического фактора при выборе кристаллических матриц для иммобилизации РЗЭ-актиноидной фракции.

Ключевые слова: ядерный топливный цикл, радиоактивные отходы, РЗЭ-актиноидная фракция, изоляция, титанаты и цирконаты неодима, изоморфная емкость, кристаллохимия

DOI: 10.31857/S0033831122060016, **EDN:** MFCTKQ

ВВЕДЕНИЕ

В России реализуется стратегия двухкомпонентной ядерной энергетики с реакторами на медленных и быстрых нейтронах в режиме замкнутого цикла [1, 2], т.е. с переработкой облученного ядерного топлива (ОЯТ). В результате возникают радиоактивные отходы (РАО), в том числе высокого уровня активности (ВАО). Ключевая задача повышения безопасности ядерной энергетики состоит в поиске путей обращения с самыми опасными радионуклидами ВАО – долгоживущими продуктами деления и трансурановыми актиноидами. Последние представлены Pu и малыми актиноидами (МА: Np, Am и Cm), количество которых в отработанном топливе, как следует из их названия, существенно уступает содержанию плутония (табл. 1).

Малые актиноиды предлагается извлекать из ВАО для трансмутации в реакторах на тепловых или быстрых нейтронах в гомогенном (Pu, Np) или

гетерогенном (Am) режимах. Кюрий предлагается хранить от 70 до 100 лет для распада в плутоний и затем использовать при изготовлении ядерного топлива. Подсчитано [1, 2, 4], что в таком случае через 300–500 лет активность оставшихся в отходах радионуклидов сравняется со значением у урановой руды (принцип радиационной эквивалентности); еще быстрее – за 100 лет – наступит радиологическая (онко) эквивалентность, учитывающая их потенциальный вред здоровью населения [5].

Данный подход основан на использовании очень сложных технологий для выделения трансплутониевых элементов (ТПЭ), включая малые актиноиды, из жидких ВАО переработки ОЯТ, разделения Am и Cm и фабрикации топлива. Приемы отделения амерция и кюрия от близких к ним по свойствам РЗЭ, разделения Am и Cm, изготовления топлива с Am находятся на ранних стадиях разработки [3, 6–8], далеких от реализации. Замыкание топливного цикла с фракционированием МА (Am, Cm) изготовле-

Таблица 1. Состав и тепловыделение ОЯТ легководных реакторов (LWR) в зависимости от глубины выгорания и времени его хранения [3]^a

Элемент	После 5 лет хранения ОЯТ				После 30 лет хранения ОЯТ			
	45 ГВт·сут/т		60 ГВт·сут/т		45 ГВт·сут/т		60 ГВт·сут/т	
	состав, г/г	тепловыделение, Вт/г	состав, г/г	тепловыделение, Вт/г	состав, г/г	тепловыделение, Вт/г	состав, г/г	тепловыделение, Вт/г
Y	640	508	800	621	640	274	800	335
Gd	150	Стаб.	310	Стаб.	180	Стаб.	346	Стаб.
Eu	190	60	260	90	170	7.9	230	11.9
Sm	1060	Стаб.	1370	Стаб.	1120	Стаб.	1430	Стаб.
Pm	63	21	62	21	–	–	–	–
Ce	3210	10	4230	10	3210	Стаб.	4220	Стаб.
Pr	1540	114	2010	113	1540	Стаб.	2010	Стаб.
Nd	5570	Стаб.	7310	Стаб.	5570	Стаб.	7310	Стаб.
La	1670	Стаб.	2190	Стаб.	1670	Стаб.	2190	Стаб.
U	941000	0.06	923000	0.06	941000	0.06	923000	0.06
Pu	11200	164	12600	283	10200	138	11500	236
Np	570	0.01	780	0.02	570	0.01	780	0.02
Am	510	47	740	58	1380	146	1780	178
Cm	33	88	113	292	14	34	50	112

^a Стаб. – только стабильные изотопы, прочерк – отсутствует.

нием и облучением топлива и его последующей переработкой ожидается к 2050 году [9], что на 30 лет превосходит сделанные ранее оценки.

Сравнение вреда здоровью человека от радиоактивных отходов и урановой руды основано на допущении их растворения в подземной воде. Однако для этого нет оснований, поскольку известны урановорудные объекты с возрастом многие миллионы лет и запасами в сотни тысяч тонн U при концентрации в рудах до 20 мас%. Достоверно установленные запасы урана в месторождениях приближаются к 6 млн т, его предполагаемые ресурсы составляют 7.5 млн т и еще несколько миллионов тонн уже извлечены из недр в интересах ядерной индустрии. Число известных месторождений превышает 1800, наиболее древние из которых имеют возраст более 2 млрд лет [10–12]. Урановое рудообразование происходит и сейчас в связи с концентрированием элемента в ограниченном объеме горных пород. Поэтому, на наш взгляд, сопоставление радиационной и радиологической характеристик ВАО и урановых руд не имеет смысла, так как растворимость тех и других в подземных водах очень мала. Использование этого же приема оценки опасности элементов через объем воды для их растворения до безопасного уровня показало [13, 14], что гораздо большую угрозу здоровью человека представляют Hg, Se, Pb, Cd, As

при содержаниях в рудах от долей до нескольких мас%. Отметим, что опасность данных элементов не снижается со временем в отличие от радионуклидов, содержание которых уменьшается по мере их распада.

Главные промышленные минералы U – оксиды (урановая смолка), фосфат (нингиоит), силикат (коффинит) и титанат (браннерит) четырехвалентного урана. Разработка оксидных и фосфатных руд ведется методом подземного выщелачивания с использованием окислителей и агрессивных кислых или щелочных растворов. Еще выше устойчивость таких минералов урана, тория и РЗЭ, как пирохлор, цирконолит, перовскит, монацит, бритолит и др. [15, 16]. Их изотопные системы закрыты сотни млн лет [17], что позволяет использовать минералы для датирования возраста руд и пород. Существование в природе обстановок, в которых отсутствует миграция радионуклидов, лежит в основе альтернативного трансмутации метода обращения с долгоживущими изотопами, включая актиниды. Он состоит в их включении в устойчивые матрицы и размещении на глубинах в несколько сотен метров в специальном хранилище высокоактивных материалов [13, 18–22]. В отчетах Международного агентства по атомной энергии и Ядерного энергетического агентства аргументируется безопасность захоронения ОЯТ и

Таблица 2. Составы фаз (мол%), образующихся в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$ [50]

Фаза и ее обозначение	La_2O_3	TiO_2	ZrO_2
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, LT_2	32.3 ± 0.3	66.2 ± 0.2	1.5 ± 0.3
	31.7 ± 0.9	67.2 ± 1.0	1.1 ± 0.2
$\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, L_2Ti_9	17.7 ± 1.0	81.1 ± 1.1	2.2 ± 0.3
	16.7 ± 0.5	78.9 ± 0.6	4.4 ± 0.2
ZrTiO_4 , ZT	< п.о. ^a	53.1 ± 0.4	46.9 ± 0.3
	< п.о.	41.6 ± 0.3	58.4 ± 0.3
ZrO_2 , Z	< п.о.	13.5 ± 0.6	86.5 ± 0.7
TiO_2 , T	< п.о.	88.6 ± 0.5	11.4 ± 0.3

^a < п.о. – не обнаружен, меньше предела обнаружения методом СЭМ/ЭДС.

отвержденных ВАО [23–25]. Многие страны, в том числе и Россия, уже реализуют программы по выбору мест для сооружения таких хранилищ ОЯТ и ВАО [21–29].

Кристаллические фазы для иммобилизации фракции РЗЭ-актинидов. Известны разные приемы сепарации ВАО на фракции элементов [30–36], в основном для азотнокислых отходов Пурекс-процесса. Тип экстрагента определяется составом извлекаемых элементов. Так, для фракционирования Cs и Sr предлагаются процессы CSEX и DDC; РЗЭ и ТПЭ – TRUEX, UREX, TRPO, TODGA, DIAMEX; извлечения всех актинидов – GANEX; UNEX-процесс предлагается для группы Cs + Sr + РЗЭ + ТПЭ с последующим ее разделением на фракции Cs–Sr и РЗЭ–ТПЭ. Часть приемов испытана на реальных активных растворах и имеет уровень технологической готовности, достигающий 6 и выше [35]. Наличие устойчивых фаз актинидов и существование в природе сред, в которых их миграция отсутствует [13, 18–20], составляют основу для обращения с РЗЭ-МА фракцией путем их включения в матрицы и захоронения. Локализацию радионуклидов обеспечат инженерные барьеры хранилища и защитные свойства вмещающих пород. Главный инженерный барьер – это матрица, обладающая высокой устойчивостью в подземных водах [37]. В составе РЗЭ-МА фракции доминируют крупные лантаниды (La, Ce, Pr, Nd, Sm), на малые актиниды (МА = Am, Cm) приходится до 10 мас% (табл. 1). Для изоляции РЗЭ-МА фракции предложены кристаллические матрицы (керамики) с высокой изоморфной емкостью и устойчивостью в воде [38–41]. При их синтезе и изучении свойств используются

стабильные РЗЭ-имитаторы, чаще всего Nd [41, 42], из-за близких радиусов ионов Nd^{3+} , Am^{3+} и Cm^{3+} , а также в связи с преобладанием Nd в составе гипотетической РЗЭ-МА фракции.

Соединения РЗЭ (Nd) – потенциальные матрицы для малых актинидов. Перспективные матрицы актинидов – титанаты и цирконаты РЗЭ [38–49]. Среди них много внимания уделялось фазам со структурой пироклора и флюорита [38, 39, 44]. Данные о титанатах РЗЭ малочисленны и касаются, главным образом, влияния состава (типа РЗЭ) на структуру фаз вида $\text{РЗЭ}_2\text{TiO}_5$ и $\text{РЗЭ}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и их поведения при ионном облучении [40, 45–49]. Учитывая, что аналогом Am^{3+} и Cm^{3+} служит Nd^{3+} , то большой интерес при поиске матриц РЗЭ-МА фракции вызывают соединения неодима. Согласно работе [49], в системе $\text{NdO}_{1.5}\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$ имеются: фаза $\text{Nd}_2(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$ со структурой пироклора (далее кратко NTZ), TiO_2 (Т, рутил), ZrTiO_4 (ZT, шриланкит) и тетрагональный ZrO_2 (Z). Титанаты Nd представлены (рис. 1) Nd_2TiO_5 (NT), $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (NT_2), $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (NT_4), $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (N_2T_9). В структуре NT_2 и NT_4 есть блоки перовскитового типа, у N_2T_9 природные аналоги отсутствуют. Исследовались и другие титанатные и цирконатные системы с РЗЭ: $\text{La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$ [50], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$ [51, 52], $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ [53], $\text{La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ [54], $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ [55]. При изучении системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ [53] доказана аналогичность структур $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ и $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ и выявлена фаза $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ (NT_3).

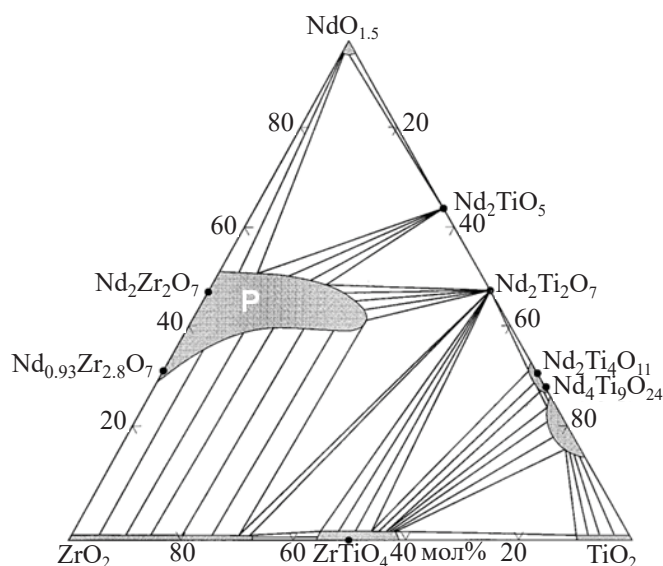


Рис. 1. Строение системы $\text{NdO}_{1.5}\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$. P – поле фаз со структурой пироклора [49].

В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$ идентифицированы (рис. 2, а): La_2TiO_5 (LT), $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (L_2T_3), $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LT_2), $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (L_2T_9), $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ_2), ZrTiO_4 (ZT), ZrO_2 (Z), TiO_2 (T). Системы с Nd_2O_3 и La_2O_3 близки по набору фаз, однако фазовые ассоциации в них различны, в основном из-за меньшей области пироклора (LZ_2). Характерная черта титанатов РЗЭ – слабые вариации состава, отношения $\text{Ti} : \text{Nd}$ (La) в них близки к значениям в формулах, что отражено в узких полях фаз на диаграммах. При 1350°C в LT_2 , L_2T_3 и LT входит менее 2 мол% ZrO_2 [50], содержание ZrO_2 в L_2T_9 достигает 4 мол% (табл. 2). В пироклоре $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ_2) содержится до 35 мол% La_2O_3 и 69 мол% ZrO_2 при значениях в формуле, равных 33 и 67 мол%. Изоморфизм La^{3+} в ZrO_2 и ZrTiO_4 ограничен 1 мол% La_2O_3 . Высокие содержания ZrO_2 или TiO_2 (12–14 мол%) наблюдаются в оксидах (Ti,Zr) O_2 и (Zr,Ti) O_2 , соответственно, а значение отношения $\text{Zr} : \text{Ti}$ в соединении ZrTiO_4 меняется в широких пределах, от 1.4 до 0.9.

Замена крупных катионов La^{3+} и Nd^{3+} на Y^{3+} ведет к заметным переменам в строении диаграммы (рис. 2, б). Структура титаната $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ становится кубической (пироклоровой) и появляется большое поле (Zr,Y) O_{2-x} с флюоритовой структурой. Остаются оксиды TiO_2 , ZrO_2 и ZrTiO_4 вдоль линии $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$, имеется фаза Y_2TiO_5 с кубической структурой (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), тогда как Nd_2TiO_5 и La_2TiO_5 обладают ромбической симметрией (пространственная группа $Pnma$).

Изменение радиуса PЗЭ^{3+} в системах $\text{PЗЭ}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ и $\text{PЗЭ}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ сопровождается полиморфизмом – трансформацией структуры фаз. Соединения $\text{PЗЭ}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{PЗЭ}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ могут иметь структуру типа флюорита, пироклора и перовскита. Области стабильности пироклора отвечают значениям отношения r_A/r_B ($A = \text{PЗЭ}^{3+}$, $B = \text{Ti}^{4+}$ или Zr^{4+}) от 1.46 до 1.82 [57, 58], r_A , r_B – ионные радиусы [59]. При $r_A/r_B > 1.82$ образуется перовскитоподобная структура, а при $r_A/r_B < 1.46$ формируется анионно-дефицитная структура, как у флюорита. Структурой пироклора обладают титанаты средних и тяжелых РЗЭ ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ln} = \text{Sm–Lu, Y}$), а также цирконаты средних и легких РЗЭ ($\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ln} = \text{La–Gd}$). Фазы $\text{PЗЭ}_2\text{TiO}_5$ (где $\text{PЗЭ} = \text{La–Sm}$) обладают ромбической структурой, от Er до Lu и для Sc – кубической, титанаты элементов от Eu до Ho , а также цирконат Y имеют гексагональную симметрию решетки [46, 56]. Как видно, кристаллохимические особенности матричных фаз оказывают значительное влияние на вхождение в них элементов ВАО.

Кристаллохимические особенности титанатов и цирконатов РЗЭ. Кристаллохимическим аспектам потенциальных матриц радионуклидов, в том числе актинидов, посвящено большое число публикаций и обзоров, например [39–44, 60–65]. В них со структурных позиций рассматриваются особенности изоморфизма радионуклидов и их имитаторов в матрицах, пределы растворимости

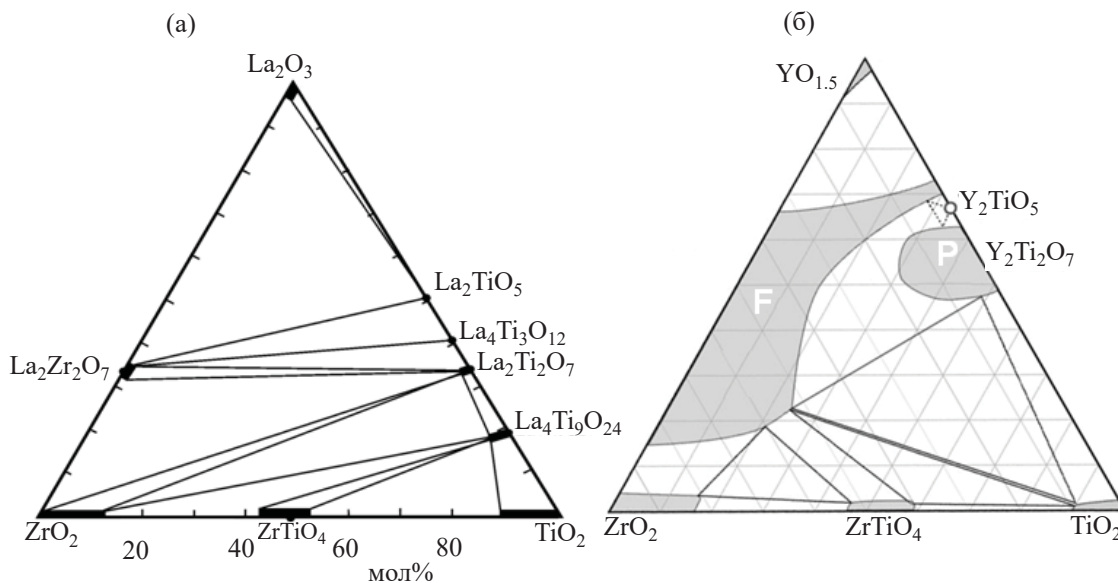


Рис. 2. Строение систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$ (а) и $\text{YO}_{1.5}\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$ (б: P – фаза $\text{Y}_2(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$ со структурой пироклора, F – оксид $(\text{Y,Zr,Ti})\text{O}_{2-x}$ со структурой флюорита), по данным работ [50, 51].

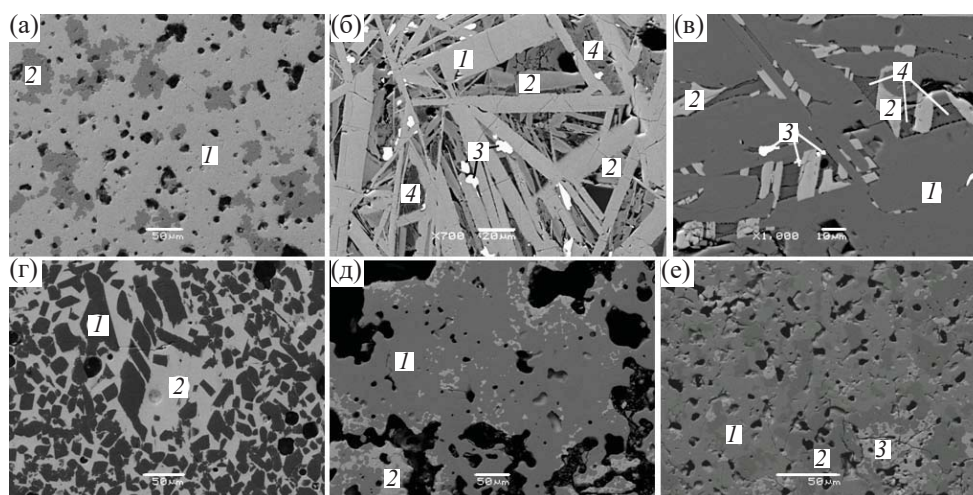


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов: а – LT2 (1 – Ln_2T_9 , 2 – Ln_2T_9); б – 36 (1 – Ln_2T_9 ; 2 – UT_2 , браннерит; 3 – $(\text{Ln},\text{U})\text{O}_{2-x}$; 4 – титаносиликат РЗЭ); в – 4 (1 – Ln_2T_9 ; 2 – UT_2 , браннерит; 3 – $(\text{Ln},\text{U})\text{O}_{2-x}$; 4 – титаносиликат РЗЭ); г – МПМ-2 (1 – Т, рутил; 2 – Ln_2T_9), д – NTC-2 (1 – пироклор, 2 – $(\text{Ln},\text{U})\text{O}_{2-x}$); е – NTU-4 (1 – Ln_2T_9 , 2 – Ln_2T_9 , 3 – $(\text{Ln},\text{U})\text{O}_{2-x}$). Черное – поры. Метка равна 50 (а, г–е), 20 (б) или 10 мкм (в). Составы фаз приведены в табл. 3–5.

элементов в решетке фаз и возможности их увеличения. Кристаллохимический подход обладает прогнозными свойствами и помогает находить составы фаз конкретного структурного типа для включения в них максимального количества отходов. В частности, показано [62], что наибольшей емкостью в отношении четырехвалентных актинидов среди фаз со структурой граната обладают ферриты кальция, циркония и РЗЭ. Важная характеристика матриц – это сохранение структуры при вариациях состава, т.е. широкие области устойчивости твердого рас-

твора. Если при синтезе целевых фаз образуются соединения с большей растворимостью в воде, это ухудшит изоляционные свойства матрицы. Как отмечалось, главный интерес при изучении титанатов и цирконатов РЗЭ, как потенциальных матриц для РЗЭ-МА фракции, связан с фазами Nd. Изучавшиеся в системе $\text{NdO}_{1.5}\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ составы [49] лежат, в основном, вдоль линии $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, поэтому поля фаз на рис. 1 показаны с определенной долей условности.

Таблица 3. Состав, условия получения образцов и слагающие их фазы, по данным РФА^а

Образец	Состав (валовая формула) образца	Условия синтеза	Основные фазы
LT2	$\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{1.4}\text{Sm}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_7$	ХПС: 1400°C, 4 ч	Ln_2T_9 , Ln_2T_9
36	$\text{Ln}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}\text{U}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_7$	ИПХТ: 1600°C, 1 ч	Ln_2T_9 , UT_2 , O, титаносиликат РЗЭ ^б
4	$\text{Ln}_{3.6}\text{Ca}_{0.2}\text{U}_{0.2}\text{Ti}_9\text{O}_{24}$	То же	Ln_2T_9 , UT_2 , O, титаносиликат РЗЭ ^б
МПМ-2	$0.5\text{Ln}_4\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{8.5}\text{O}_{24} + 0.5\text{TiO}_2$	То же	Ln_2T_9 , Т
NTC-1	$0.5\text{Ca}_{0.5}\text{NdU}_{0.5}\text{ZrTiO}_7 + 0.5\text{Nd}_2\text{TiO}_5$	ЭП: 1500°C, 1 ч	LnZT , O
NTC-2	$(\text{Ca}_{0.25}\text{Nd}_{1.5}\text{U}_{0.25})(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5})\text{O}_7$	То же	LnZT , O
NTU-4	$0.95\text{Nd}_2\text{TiO}_5 + 0.05\text{UO}_2$	То же	Ln_2T_9 , Ln_2T_9 , O
NTZ-1	$0.4\text{Nd}_2\text{TiZrO}_7 + 0.4\text{Nd}_2\text{TiO}_5 + 0.2\text{UO}_2$	То же	LnZT , Ln_2T_9 , O
NTZ-2	$0.4\text{Nd}_2\text{TiZrO}_7 + 0.4\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 + 0.2\text{UO}_2$	То же	Ln_2T_9 , O
NTZ-3	$0.4\text{Nd}_2\text{TiZrO}_7 + 0.3\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24} + 0.3\text{UO}_2$	То же	UT , Ln_2T_9 , Т

^а Ln – смесь $\text{La}_{0.12} + \text{Ce}_{0.25} + \text{Pr}_{0.12} + \text{Nd}_{0.41} + \text{Sm}_{0.07} + \text{Eu}_{0.02} + \text{Gd}_{0.01}$. Ln_2T_9 – $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Ln_2T_9 – $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, UT_2 – браннерит UTi_2O_6 , LnZT – пироклор $(\text{Ln},\text{Ca},\text{U})_2(\text{Zr},\text{Ti})_2\text{O}_7$, O – оксид $(\text{Ln},\text{U})\text{O}_{2-x}$, Т – рутил TiO_2 .

^б Из-за растворения в расплаве обломки «холодного» тигля.

Таблица 4. Составы фаз образцов 3б и 4, содержащих уран и смесь РЗЭ

Оксид, мас%	Образец 3б			Образец 4		
	LnT ₂	UT ₂	(Ln,U)O _{2-x}	Ln ₂ T ₉	UT ₂	(Ln,U)O _{2-x}
CaO	1.2	< п.о.	< п.о.	0.7	< п.о.	0.6
TiO ₂	34.2	45.9	< п.о.	52.8	44.5	0.9
La ₂ O ₃	8.7	2.4	< п.о.	5.9	2.1	3.1
Ce ₂ O ₃	18.3	14.3	16.8	12.2	10.9	18.7
Pr ₂ O ₃	7.2	2.0	3.2	4.8	1.9	2.9
Nd ₂ O ₃	24.7	8.6	12.6	17.2	8.4	11.4
Sm ₂ O ₃	4.7	2.1	4.5	3.4	2.1	2.9
Eu ₂ O ₃	< п.о.	< п.о.	< п.о.	0.8	0.7	1.0
Gd ₂ O ₃	1.0	< п.о.	1.2	0.9	1.0	1.5
UO ₂	< п.о.	24.7	61.7	1.3	28.4	57.0

п.о. – предел обнаружения (0.3–0.5 мас%)

Нами [66–72] получены данные о содержании примесей в титанатах и цирконатах РЗЭ, их поведении при облучении и взаимодействии с растворами. Образцы готовили прессованием оксидной шихты и ее спеканием (ХПС), а также плавлением индукционным нагревом в «холодном» тигле (ИПХТ) или в стеклоуглеродных тиглях в электропечах (ЭП). Условия экспериментов и результаты изучения образцов суммированы в табл. 3–5 и на рис. 3.

Отметим вариации составов фаз в отношении трехвалентных РЗЭ (табл. 4). Это связано с тем, что титанаты лантанидов (La, Ce, Nd) одинаковой стехиометрии (LnT, LnT₂, Ln₂T₉) изоструктурны. Сходного поведения можно ждать от близких к ним по размеру MA³⁺ [59]. В отличие от других соединений РЗЭ (пирохлора, цирконолита, монацита, браннерита и др.) титанаты обладают низкой «растворимостью» в отношении четырех- (U, Zr) и двухвалентных (Ca) элементов. Концентрация ZrO₂ в фазе Ln₂T₉ (образец МПМ-2) составляет 2.0 мас%, в рутиле она возрастает до 8.5 мас%. Содержание урана в Ln₂T₉ определено как 1.3 мас% (табл. 4), а в

LnT и LnT₂ оно ниже предела обнаружения, равного 0.3–0.5 мас% (табл. 4, 5). Самые высокие содержания U и Zr (10 мас% и более) наблюдаются в пирохлоре (табл. 5).

Титанаты и цирконаты РЗЭ обладают несколькими типами структур (табл. 6, рис. 4–7). Координационные числа (КЧ) крупных РЗЭ (La–Sm) равны 7 (полиэдр – одношапочная тригональная призма, усеченный куб), 8 (куб, искаженный куб, двухшапочная антипризма), 9 (трехшапочная тригональная призма). С уменьшением радиуса РЗЭ³⁺ возрастает роль КЧ 6 (октаэдр). Атомы Ti и Zr обычно окружены шестью атомами кислорода в форме октаэдра.

Фаза Nd₂Zr₂O₇ кубической симметрии (рис. 4, а), пространственная группа *Fd3m*. В элементарной ячейке восемь формульных единиц, полиэдр Nd – скаленоздр (искаженный куб), он образован 8 атомами O – шесть равноудаленных и два на большем расстоянии. Катионы Zr окружают 6 атомов O, находящиеся в вершинах тригональной антипризмы (искаженного октаэдра). Структуру пирохлора можно описать через взаимопроникающие каркасы

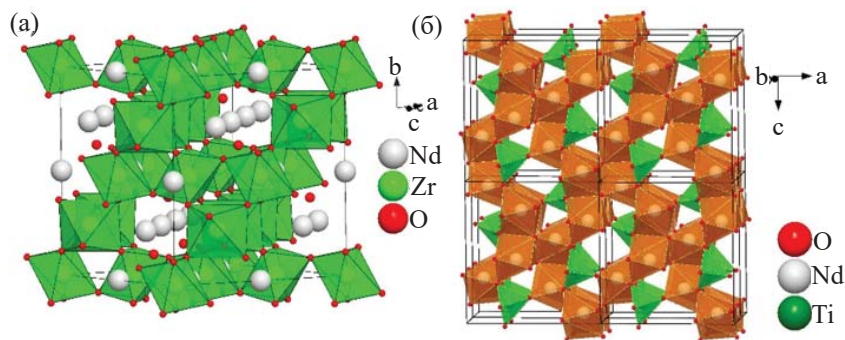
**Рис. 4.** Полиэдрическая структура фаз Nd₂Zr₂O₇ (а) и Nd₂TiO₅ (б).

Таблица 5. Составы (мас%) фаз в образцах с ураном, сумма приведена к 100 мас%

Образец	Фаза	CaO	TiO ₂	ZrO ₂	Nd ₂ O ₃	UO ₂
NTC-1	Пирохлор	2.5	28.4	11.0	50.0	8.1
	(Nd,Zr,U)O _{2-x}	< п.о.	< п.о.	4.1	26.5	69.4
NTC-2	Пирохлор	2.1	25.6	11.7	49.3	11.3
	(Nd,Zr,U)O _{2-x}	< п.о.	< п.о.	4.6	18.8	76.6
NTU-4	Nd ₂ TiO ₅	< п.о.	19.3	< п.о.	80.7	< п.о.
	Nd ₂ Ti ₂ O ₇	< п.о.	32.1	< п.о.	67.9	< п.о.
NTZ-1	(Nd,U)O _{2-x}	< п.о.	1.3	61.6	< п.о.	37.1
	Пирохлор	Нет	12.5	21.8	54.9	9.7
	Nd ₂ Ti ₂ O ₇	Нет	32.1	< п.о.	65.5	1.2
	(Nd,Zr,U)O _{2-x}	Нет	< п.о.	6.5	38.9	54.6
	Nd ₂ Ti ₂ O ₇	Нет	32.3	0.7	66.3	0.7
NTZ-2	(Nd,Zr,U)O _{2-x}	Нет	1.2	9.5	21.8	67.5
	(U,Nd)TiO ₆	Нет	41.9	3.4	18.9	35.8
	(Ti,Zr)O ₂	Нет	94.7	5.3	< п.о.	< п.о.
NTZ-3	Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄	Нет	49.5	1.9	46.4	2.2

п.о. – предел обнаружения (0.3–0.5 мас%). Нет – не вводился.

из октаэдров BO₆ и A₂X. Эта структура производна от решетки оксидов флюоритового типа AO₂ (пространственная группа *Fm3m*). Структура Nd₂TiO₅ (рис. 4, б) состоит из трехмерной сетки семивершинников NdO₇, соединенных ребрами, и цепочек квадратных пирамид TiO₅, соединенных вершинами в направлении [010]. Структура Nd₂Ti₂O₇ производна от структуры перовскита (рис. 5): TiO₆ октаэдры соединяются вершинами и формируют в направлениях *a* и *b* блоки толщиной 4 октаэдра (около 12 Å), между ними расположены одношапочные тригональные призмы NdO₇. Трехшапочные тригональные призмы NdO₉ занимают полости октаэдрических блоков. Двухшапочные призмы NdO₈ при-

сутствуют внутри и между октаэдрическими блоками из TiO₆. Структура Nd₄Ti₉O₂₄ наиболее сложная среди титанатов РЗЭ (рис. 6). В полостях Ti–O каркаса расположены полиэдры Nd трех типов: полиэдр Nd(1) – искаженная квадратная антипризма, Nd(2) – октаэдр, Nd(3) – искаженная квадратная призма. Полиэдры Nd(1)O₈, соединяясь ребрами и вершинами, формируют слои параллельно (110). Полиэдры Nd(3) связаны ребрами со слоями Nd(1), они образуют слои, в которых находятся октаэдры Nd(2). Структура Nd₂Ti₃O₉ (рис. 7) производна от структуры перовскита и содержит перовскитовые слои толщиной в три октаэдра, связанные по вершинам. В кубооктаэдрических пустотах распо-

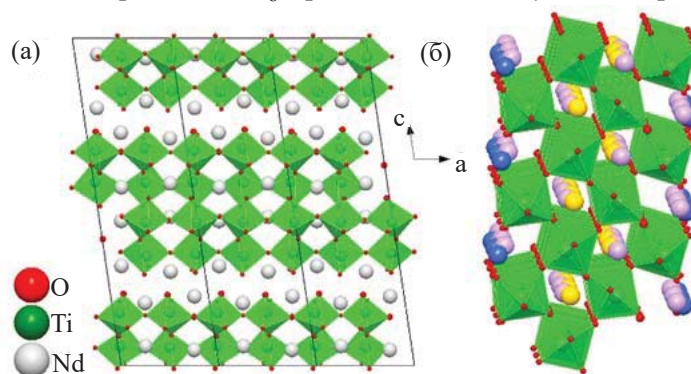


Рис. 5. Структура Nd₂Ti₂O₇: а – перовскитовые блоки из октаэдров TiO₆, б – распределение Nd в перовскитовых блоках, желтые шары центрируют кислородный девятивершинник, синие – семивершинники, лиловые находятся в центре кислородных восьмивершинников.

Таблица 6. Кристаллографические характеристики фаз РЗЭ для системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$.

Формула	Пространственная группа	Структурный тип	Координационное число Nd^{3+} и форма полиэдра РЗЭ (Nd)–O	Ссылка
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$Fd\bar{3}m$	$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	8: искаженный куб (рис. 4, а)	[73]
Nd_2TiO_5	$Pnma$	La_2TiO_5	7: одношапочная тригональная призма (рис. 4, б)	[74]
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$P12_11$	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	7–8–9: искаженная одно–двух–трехшапочная призма (рис. 5)	[73]
$\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$	$Fddd$	$\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$	8–8–6: искаженная двухшапочная антипризма–куб–октаэдр (рис. 6)	[75]
$\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$	$I4/mcm$	$\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$	12: кубооктаэдр (рис. 7)	[76]

жены атомы Nd1, а атомы Nd2 и O4 статистически распределены в межслоевых промежутках кристаллической решетки.

У всех изученных нами фаз полиэдры катионов Zr^{4+} и Ti^{4+} представлены октаэдрами (КЧ 6), кроме Nd_2TiO_5 , в которой КЧ Ti^{4+} равно 5 и полиэдр имеет форму квадратной пирамиды. Ионы Nd^{3+} в них, как правило, характеризуются нечетными значениями КЧ (7, 9). Это, по-видимому, объясняет низкие содержания в них элементов-примесей (Ca, Zr, U) и слабые вариации состава, близкие к идеальным формулам. Максимальное их содержание и широкое композиционное поле твердого раствора характерны для соединений со структурой пирохлора.

Того же можно ожидать от фазы $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ со структурой перовскита, в которой КЧ Nd^{3+} равно 12, как это свойственно и другим соединениям аналогичного строения [39, 41, 60, 61, 64], включая титанаты, но данное предположение требует дополнительной экспериментальной проверки.

Узкие поля устойчивости титанатов La и Nd (рис. 1; 2, а) контрастируют с большими вариациями состава пирохлора, цирконолита и браннерита, также рассматриваемых в качестве матриц РЗЭ-актинидной фракции. Для цирконатного и титан-цирконатного пирохлора характерна большая емкость структуры в отношении актинидов в степенях окисления от 3+ до 6+ [40, 44, 77, 78]. В позиции Zr^{4+}

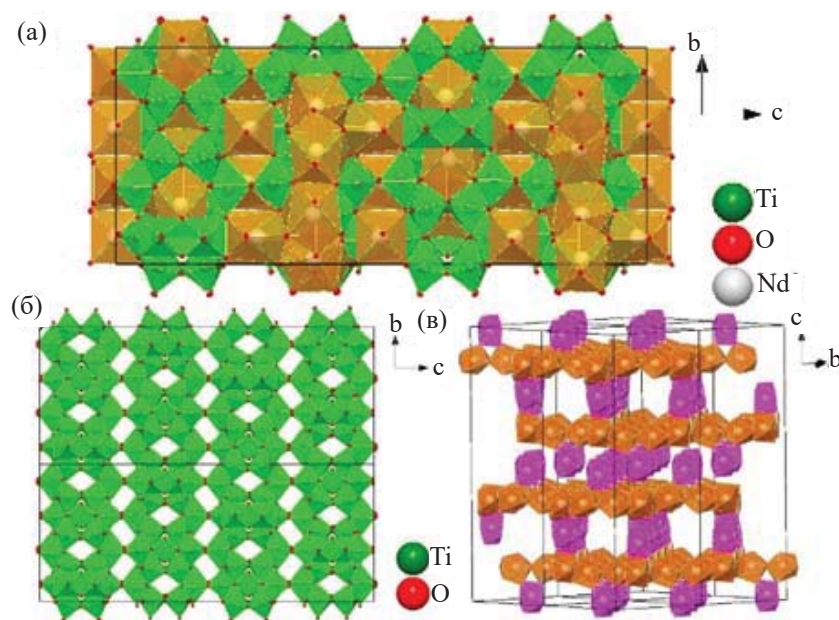


Рис. 6. Структура $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$: а – в направлении [011], б – трехмерный каркас из октаэдров TiO_6 , в – слои из полиэдров Nd(1) (коричневые) и Nd(3) (лиловые).

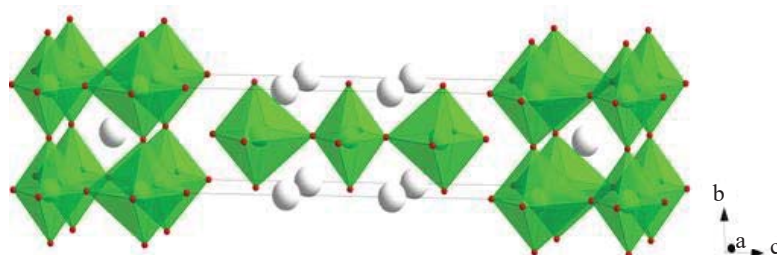


Рис. 7. Структура $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$: зеленое – октаэдры TiO_6 , красное – атомы O, белое – атомы Nd.

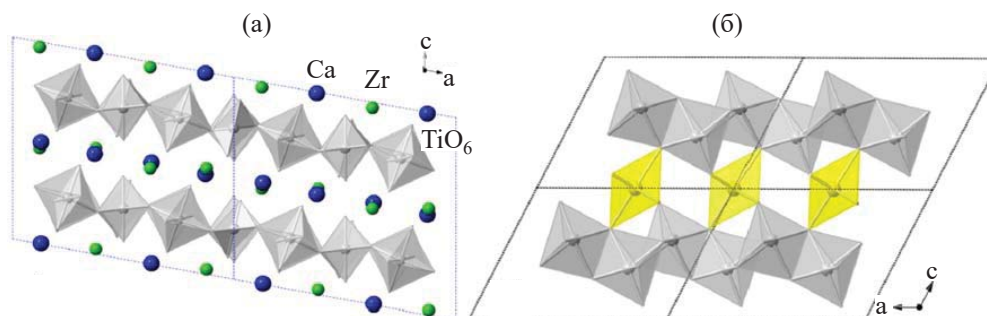


Рис. 8. Структуры цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (а: серые – слои октаэдров Ti, синие и зеленые – атомы Ca и Zr) и браннерита UTi_2O_6 (б: желтые октаэдры U и серые октаэдры Ti), по данным работы [43].

пирохлора $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ может входить до 20 ат% U, в позиции Nd^{3+} входит от 10 до 20 ат% U и Th. Широкие области составов цирконолита и браннерита обусловлены особенностями их кристаллической структуры [40, 43, 79]. Цирконолит $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ обладает моноклинной симметрией ($C2/m$), координационные числа Ca и Zr равны 8 и 7 (рис. 8, а). Катионы разной валентности и размера могут замещать Ca, Zr и Ti. Для РЗЭ и актинидов известны три основных механизма замещений. Первый из них гетеровалентный: $\text{Ca}^{2+} + \text{Zr}^{4+} \rightarrow 2\text{M}_1^{3+}$ (где M_1 – лантаниды и актиниды). При высоких концентрациях M_1 структура цирконолита трансформируется в пирохлор состава $(\text{M}_1)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Второй тип гетеровалентного изоморфизма: $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{M}_1^{3+} + \text{M}_2^{3+}$ ($\text{M}_1 = \text{Ln}, \text{An} = \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$; $\text{M}_2 = \text{Al}, \text{Fe}$). Возможно также изовалентное замещение Zr^{4+} на катионы M_3^{4+} ($\text{M}_3 = \text{Ce}, \text{An}$). В цирконолите актиниды (U, Np, Pu) входят в позиции Ca и Zr в количестве до ~ 0.3 атома в формуле, а при полной замене Zr^{4+} на актиниды образуется пирохлор $\text{CaAn}^{4+}\text{Ti}_2\text{O}_7$. Браннерит (ATi_2O_6) обладает моноклинной симметрией (пространственная группа $C2/m$). Слои TiO_6 октаэдров связаны вершинами и ребрами, они параллельны плоскости (001) и скреплены колоннами октаэдров UO_6 , вытянутыми вдоль оси *b* (рис. 8, б). Позиции А занимают четырехзарядные катионы (Ce, Th, U, Np, Pu), в них могут также размещаться катионы более высокого заряда ($\text{Np}^{5+}, \text{U}^{5+}$) при одновременном вхождении

для сохранения электронейтральности решетки двух- и трехвалентных катионов, например Ca^{2+} и PZ^{3+} по реакции изоморфного замещения: $\text{PZ}^{3+} + \text{U}^{5+} \rightarrow 2\text{U}^{4+}$ [43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере Nd, как аналога РЗЭ-актинидной фракции, рассмотрены вариации состава и кристаллохимия фаз системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$. В ней имеются фазы $\text{Nd}_2(\text{Zr},\text{Ti})_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Nd_2TiO_5 , ZrTiO_4 , $(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_2$, $(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_2$. Матрицами для фракции РЗЭ-МА могут служить $\text{Nd}_2(\text{Zr},\text{Ti})_2\text{O}_{7-x}$ (структура пирохлора), $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (перовскит), $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ и Nd_2TiO_5 . Наибольшие содержания Ca, Zr, U характерны для пирохлора $\text{Nd}_2(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{O}_7$ (10 мас% и более) и $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (2–3 мас%) с четными координационными числами Nd в структурных полиэдрах. Емкость Nd_2TiO_5 и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в отношении примесей ниже предела обнаружения в сканирующем электронном микроскопе (0.3–0.5 мас%), что связано с особенностями их структуры. В таких матрицах при высоких содержаниях U и Zr будут возникать браннерит и цирконолит. Эти фазы устойчивы в растворах, их появление не приведет к снижению изоляционных свойств матрицы.

Изменение размера $P3Э^{3+}$ в системах $P3Э_2O_3$ – TiO_2 и $P3Э_2O_3$ – ZrO_2 сопровождается полиморфизмом [80, 81]. При снижении радиуса $P3Э^{3+}$ (от La^{3+} к Yb^{3+}) структура $P3Э_2Ti_2O_7$ меняется с моноклинной перовскитоподобной на кубическую пироклоровую: граница проходит между Nd и Sm. Фазы $P3Э_2Zr_2O_7$ кристаллизуются в двух типах родственных структур – пироклора и флюорита. Первая образуется при существенном различии радиусов $P3Э^{3+}$ и Zr^{4+} ($r_{P3Э} : r_{Zr} > 1.46$). По мере уменьшения разницы в размерах катионов структура пироклора трансформируется в дефицитную по анионам структуру флюорита $(P3Э,Zr)_4O_7$, граница между ними проходит по Gd^{3+} . Цирконаты легких и крупных P3Э группы Се кристаллизуются в пироклоровой структуре, а фазы меньших по размеру катионов группы Y имеют структуру флюорита. Для соединений $P3Э_2TiO_5$ ситуация сложнее: фазы P3Э от La до Sm обладают структурой ромбической сингонии, от Er до Lu и титанат Sc – кубической, а фазы P3Э от Eu до Ho и Y имеют гексагональную симметрию решетки [46, 48, 56]. С увеличением температуры границы между этими фазами смещаются с расширением полей кубической и гексагональной фаз.

Знание кристаллохимических особенностей фаз (пределов растворимости элементов) позволяет управлять фазовым составом матриц. Примеси (Zr, остаточные количества Pu, U, Np) могут изначально находиться в составе P3Э-МА фракции [30, 36, 82, 83] или вводиться в шихту в виде неактивных добавок (CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3) при синтезе матрицы. Так, добавки Ca с Al или Fe способствует появлению фазы со структурой цирконолита [66]. Между особенностями кристаллохимии соединений и возможностью их использования для изоляции радиоактивных отходов имеется связь. Поэтому при поиске оптимальных материалов для изоляции долгоживущих радионуклидов наряду с условиями коррозионной и радиационной стойкости необходимо учитывать структурные особенности фаз, как это показано в работах [61–64 и другие].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках темы НИР государственного задания для Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамов Е.О., Лопаткин А.В., Муравьев Е.В., Рачков В.И., Хомяков Ю.С. // Изв. РАН. Энергетика 2019. № 1. С. 3.
2. Adamov E.O., Mochalov Yu.S., Rachkov V.I., Khomyakov Yu.S., Shadrin A.Yu., Kascheev V.A., Khaperskaya A.V. // At. Energy. 2021. Vol. 130, N 1. P. 29.
3. Spent Nuclear Fuel Reprocessing Flowsheet. Paris: OECD NEA, 2012. 120 p.
4. Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management. Vienna: IAEA, 2004. 127 p.
5. Иванов В.К., Чекин С.Ю., Меняйло А.Н., Максюттов М.А., Туманов К.А., Кащеева П.В., Ловачёв С.С., Спиринов Е.В., Соломатин В.М. // Радиация и риск. 2019. Т. 28, № 2. С. 8.
6. State-of-the-Art Report on Innovative Fuels for Advanced Nuclear Systems. Paris: NEA, 2014. 195 p.
7. Skupov M.V., Glushenkov A.E., Tarasov B.A., Abramov S.V., Kuzin M.A., Nikitin O.N., Zabudko L.M., Grachev A.F., Zherebtsov A.A., Mochalov Yu.S. // Nucl. Eng. Des. 2021. Vol. 382. 111379.
8. Кузин М.А., Абрамов С.В., Грачев А.Ф., Жеребцов А.А., Забудько Л.М., Никитин О.Н., Кузьмин С.В. // Хим. технология. 2021. Т. 22, № 1. С. 36.
9. 2020 NEA Annual Report. Paris: NEA, 2021. 91 p.
10. Uranium 2016: Resources, Production and Demand. Paris: NEA, 2016. 546 p.
11. Geological Classification of Uranium Deposits and Description of Selected Examples. Vienna: IAEA, 2018. 417 p.
12. World Uranium Geology, Exploration, Resources and Production. Vienna: IAEA, 2020. 972 p.
13. Brookins D.G. Geochemical Aspects of Radioactive Waste Disposal. New York: Springer, 1984. 347 p.
14. Plutonium Separation in Nuclear Power Programs. Status, Problems, and Prospects of Civilian Reprocessing Around the World. Princeton, USA: Princeton Univ., 2015. 182 p.
15. Омельяненко Б.И., Лившиц Т.С., Юдинцев С.В., Никитин Б.С. // Геология руд. месторождений. 2007. Т. 49, № 3. С. 173.
16. Lumpkin G.R., Geisler-Wierwille T. // Comprehensive Nuclear Materials /Ed. R.J.M. Konings. Amsterdam: Elsevier, 2012. Vol. 5. P. 563.

17. *Wu F.-Y., Yang Yu., Mitchell R.H.* // Chem. Geol. 2010. Vol. 277. P. 178.
18. *Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В.* // Геология руд. месторождений. 2003. Т. 45, № 1. С. 3.
19. *Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Петров В.А., Бычков А.В.* Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М: ИФЗ РАН, 2008. 280 с.
20. *Laverov N.P., Omel'yanenko B.I., Yudinsev S.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 8, N 9. P. 1980.
21. Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste / Eds M.J. Apted, J. Ahn. Woodhead Publishing Ser. in Energy. Elsevier, 2017. 778 p.
22. *Amiard J.-C.* Management of Radioactive Waste. Wiley, 2021. Vol. 5. 252 p.
23. Scientific and Technical Basis for Geological Disposal of Radioactive Wastes. Vienna: IAEA, 2003. 80 p.
24. Захоронение радиоактивных отходов. Конкретные требования безопасности № SSR-5. Вена: МАГАТЭ, 2011. 76 с.
25. Management and Disposal of High-Level Radioactive Waste: Global Progress and Solutions. Paris: NEA, 2020. 45 p.
26. *Цебаковская Н.С., Уткин С.С., Капырин И.В., Медянцева Н.В., Шамина А.В.* Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО. М.: Комтехпринт, 2015. 208 с.
27. *Laverov N.P., Yudinsev S.V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I.* // Elements. 2016. Vol. 12, N 4. P. 253.
28. *Сорокин В.Т., Павлов Д.И.* // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 24.
29. Strategies and Considerations for the Back End of the Fuel Cycle. Paris: NEA, 2021. 67 p.
30. *Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А.* Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: Атомэнергоиздат, 2006. 576 с.
31. *Zilberman B.Ya., Puzikov E.A., Ryabkov D.V., Makarychev-Mikhailov M.N., Shadrin A.Yu., Fedorov Yu.S., Simonenko V.A.* // At. Energy. 2009. Vol. 107, N 5. P. 333.
32. *Modolo G., Geist A., Miguirditchian M.* // Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel. Elsevier, 2015. Ch. 10. P. 245.
33. *Veliscek-Carolan J.* // J. Hazard. Mater. 2016. Vol. 318. P. 266.
34. State-of-the-Art Report on the Progress of Nuclear Fuel Cycle Chemistry. Paris: NEA, 2018. 299 p.
35. *Baron P., Cornet S.M., Collins E.D., DeAngelis G., Del Cul G., Fedorov Yu., Glatz J.P., Ignatiev V., Inoue T., Khaperskaya A., Kim I.T., Kormilitsyn M., Koyama T., Law J.D., Lee H.S., Minato K., Morita Y., Uhlir J., Warin D., Taylor R.J. A* // Prog. Nucl. Energy. 2019. Vol. 117. 103091.
36. *Mamchich M.V., Goletsky N.D., Tkachenko L.I., Viznyi A.N., Naumov A.A., Belova E.V., Puzikov E.A., Zil'berman B.Ya.* // Radiochemistry. 2021. Vol. 63, N 4. P. 462.
37. *Frankel G.S., Vienna J.D., Lian J., Guo X., Gin S., Kim S.H., Du J., Ryan J.V., Wang J., Windl W., Taylor C.D., Scully J.R.* // Chem. Rev. 2021. Vol. 121, N 20. P. 12327.
38. *Ewing R.C.* // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. Vol. 229. P. 165.
39. *Stefanovsky S.V., Yudinsev S.V.* // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. P. 962.
40. *Lumpkin G.R.* // Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry / Eds J.K. Gibson, W.A. de Jong. Wiley, 2018. P. 333.
41. *Yudinsev S.V.* // Radiochemistry. 2021. Vol. 63, N 5. P. 527.
42. *Yudinsev S.V.* // Dokl. Earth Sci. 2015. Vol. 460, Pt. 2. P. 130.
43. *Zhang Y., Kong L., Ionescu M., Gregg D.J.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. Vol. 42. P. 1852.
44. *Ewing R.C., Weber W.J., Lian J.* // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95, N 11. P. 5949.
45. *Smith K.L., Blackford M.G., Lumpkin G.R., Zaluzec, N.J.* // Microsc. Microanal. 2006. Vol. 12, S. 2. P. 1094.
46. *Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Ionescu M., de los Reyes M., Gault B., Whittle K.R., Smith K.L., Cairney J.M.* // J. Nucl. Mater. 2015. Vol. 467. P. 683.
47. Aughterson R.D. A Thesis Submitted in Fulfilment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. Sydney: Univ. of Sydney, 2018. 168 p.
48. *Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Smith K.L., Cairney J.M.* // J. Am. Ceram. Soc. 2020. Vol. 103. P. 5536.
49. *Shoup S.S., Bamberger C.E., Tyree J.L., Anovitz L.* // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 127. P. 231.
50. *Skapin S.D., Kolar D., Suvorov D.* // Solid State Sci. 1999. Vol. 1. P. 245.
51. *Schaedler T.A., Fabrichnaya O., Levi C.G.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Vol. 28. P. 2509.
52. *He S., Liu X., Feng Q., Chen G., Zou X., Wu Z., Li C., Lu X.* // Ceram. Int. 2021. Vol. 47. P. 23991.
53. *Gong W., Zhang R.* // J. Alloys Compd. 2013. Vol. 548. P. 216.
54. *Gong W., Zhang R.* // Thermochim. Acta. 2012. Vol. 534. P. 28.
55. *Fabrichnaya O., Savinykh G., Schreiber G., Seifert H.J.* // J. Phase Equil. Diffus. 2011. Vol. 32, N 4. P. 284.
56. *Petrova M.A., Novikova A.S., Grebenshchikov R.G.* // Inorg. Mater. 1982. Vol. 18, N 2. P. 287.

57. Subramanian M.A., Aravamudan G., Rao G.S. // Prog. Solid State Chem. 1983. Vol. 15. P. 55.
58. Nickolsky M.S. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2015. Vol. 71, N 2. P. 235.
59. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. Vol. 32, N 5. P. 751.
60. Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G., Hibberson W.O., Major A. // Geochem. J. 1979. Vol. 13. P. 141.
61. Fielding P.E., White T.J. // J. Mater. Res. 1987. Vol. 2. P. 387.
62. Yudin S.V. // Geol. Ore Depos. 2003. Vol. 45, N 2. P. 151.
63. Орлова А.И. // Вопр. радиац. безопасности. 2015. № 3. С. 67.
64. Orlova A.I., Ojovan M.I. // Materials. 2019. Vol. 12. ID 2638.
65. Blackburn L.R., Bailey D.J., Sun S.-K., Gardner L.J., Stennett M.C., Corkhill C.L. // Adv. Appl. Ceram. 2021. Vol. 120, N 2. P. 69.
66. Yudin S.V., Stefanovsky S.V., Kalenova M.Yu., Nikonov B.S., Nikol'skii M.S., Koshcheev A.M., Shchepin A.S. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 3. P. 321.
67. Yudin S.V., Stefanovsky S.V., Nikonov B.S., Nikol'skii M.S., Livshits T.S. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 2. P. 187.
68. Yudin S.V., Livshits T.S., Zhang J., Ewing R.C. // Dokl. Earth Sci. 2015. Vol. 461, Pt. 1. P. 247.
69. Yudin S.V., Lizin A.A., Livshits T.S., Stefanovsky S.V., Tomilin S.V., Ewing R.C. // J. Mater. Res. 2015. Vol. 30, N 9. P. 1516.
70. Yudin S.V. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 3. P. 315.
71. Yudin S.V., Nikol'skii M.S., Nikonov B.S., Malkovskii V.I. // Dokl. Earth Sci. 2018. Vol. 480, Pt. 1. P. 631.
72. Yudin S.V., Malkovskii V.I., Nikol'skii M.S., Nikonov B.S. // Dokl. Earth Sci. 2019. Vol. 485, Pt. 1. P. 303.
73. Harvey E.J., Whittle K.R., Lumpkin G.R., Smith R.I., Redfern S.A.T. // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178, N 3. P. 800.
74. Mueller-Buschbaum H., Scheunemann K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. Vol. 35. P. 1091.
75. Hübner N., Gruehn R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1992. Vol. 616, N 10. P. 86.
76. Richard M., Brohan L., Tournoux M.J. // Solid State Chem. 1994. Vol. 112. P. 345.
77. Wang L., Li J., Xie H., Chen Q., Xie Y. // Prog. Nucl. Energy. 2021. Vol. 137. 103774.
78. Sun J., Zhou J., Hu Z., Chan T.-S., Liu R., Yu H., Zhang L., Wang J.-Q. // J. Synchr. Radiat. 2022. Vol. 29. P. 37.
79. Blackburn L.R., Bailey D.J., Sun S.-K., Gardner L.J., Stennett M.C., Corkhill C.L. // Adv. Appl. Ceram. 2021. Vol. 120, N 2. P. 69.
80. Yang K., Lei P., Yao T., Gong B., Wang Y., Li M., Wang J., Lian J. // Corros. Sci. 2021. Vol. 185. 109394.
81. Yang K., Wang Y., Lei P., Yao T., Zhao D., Lian J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. Vol. 41. P. 6018.
82. Demine A.V., Krylova N.V., Polyektov P.P., Shestoporov I.N., Smelova T.V., Gorn V.F., Medvedev G.M. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. Vol. 663. P. 27.
83. Vandegrift G.F., Regalbutto M.C., Aase S.B., Arafat H.A., Bakel A.J., Bowers D.L., Byrnes J.P., Clark M.A., Emery J.W., Falkenberg J.R., Lohman A.V.G., Hafenrichter D., Leonard R.A., Pereira C., Quigley K.J., Tsai Y., Vander Pol M.H., Laidler J.J. // Proc. WM'04 Conf. Tucson, AZ, Feb. 29–March 4, 2004. Paper WM-4323.

ПОВЕДЕНИЕ ПЛУТОНИЯ(V) В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

© 2022 г. А. А. Бессонов*, В. П. Шилов**

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: *bessonov_ipc@mail.ru, **ShilovV@ipc.rssi.ru*

Поступила в редакцию 12.10.2021, после доработки 08.06.2022, принята к публикации 15.06.2022

Плутоний(V) в средах, близких к нейтральным, существует в виде катиона PuO_2^+ , который мигрирует и проявляет слабую склонность к комплексообразованию и сорбции. Рассмотрены условия сорбции Pu(V) на поверхности минеральных частиц разной природы и восстановление Pu(V) до Pu(IV) с образованием PuO_2 , стимулированное поверхностью. Действие видимого света ускоряет процесс. Механизмы, основанные на полупроводниковых свойствах минералов, реакции диспропорционирования или реакции с продуктами α -радиолиза не могут быть реализованы по разным причинам. Предлагается механизм, включающий образование возбужденным ионом Pu(V) с невозбужденным ионом Pu(V) димера, так называемого эксимера, который сорбируется на поверхности минерала и превращается в PuO_2 . Проведен термодинамический расчет, подтверждающий возможность такой реакции. При концентрациях плутония 10^{-18} – 10^{-16} моль/л основное влияние на поведение плутония оказывает взаимодействие с органическими веществами, микроорганизмами, фотолиз и реакции с продуктами радиолиза воды, возникающими под действием излучений изотопов урановых семейств и ^{40}K .

Ключевые слова: плутоний(V), поведение в окружающей среде

DOI: 10.31857/S0033831122060028, **EDN:** MFFVYT

Плутоний может существовать в растворах в нескольких степенях окисления одновременно – Pu(III) , Pu(IV) , Pu(V) , Pu(VI) , или в виде гидратированных ионов $\text{Pu}^{3+}_{\text{aq}}$, $\text{Pu}^{4+}_{\text{aq}}$, $\text{PuO}_2^+_{\text{aq}}$, $\text{PuO}_2^{2+}_{\text{aq}}$. Ионы подвергаются гидролизу в зависимости от pH среды. Ион пятивалентного плутония, $\text{PuO}_2^+_{\text{aq}}$, обладает наименьшим зарядом и поэтому гидролизуется слабо. Формой существования Pu(V) в водных растворах является катион PuO_2^+ , который способен мигрировать в окружающей среде. Это обстоятельство необходимо учитывать при прогнозировании поведения плутония в районах действующих атомных электростанций, заводов по переработке облученного ядерного топлива, в хранилищах радиоактивных отходов, в местностях, загрязненных в результате испытаний ядерного оружия, техногенных аварий. В зависимости от условий Pu(V) может вступать в реакции гидролиза, комплексообразования, окисления–восстановления на коллоидных частицах разного происхождения. Поведение плутония, в том числе пятивалентного, в окружающей среде (гео- и биосфере) было и остается предметом

многих исследований. Часть из них обобщена в обзорах [1–3]. В работе [1] изложены ядерно-физические свойства изотопов плутония, степени окисления, поведение в растворах, реакции образования комплексов с неорганическими и органическими лигандами, процессы образования коллоидов и т.д. Отмечается, что в морских и поверхностных водах (в контакте с атмосферой) плутоний существует в форме Pu(V) , в подземных водах доминируют Pu(III) и Pu(IV) , особенно при низких значениях pH.

Основное внимание в обзоре [2] уделено источникам поступления плутония в окружающую среду (почву, подземные воды, моря и океаны, донные отложения, горные породы), формам существования и миграции в виде катиона PuO_2^+ и Pu(IV) , сорбированного на коллоидных частицах разной природы, в также механизмам восстановления Pu(V) на поверхности минеральных частиц. В обзоре приведены данные о содержании плутония в поверхностных и глубинных водах и в осадках Ирландского моря. Следовые количества растворенного

плутония представлены ионами Pu(V) и Pu(VI). Кроме того, суммированы данные о распределении $^{239+240}\text{Pu}$ в морской воде в северной, центральной и северо-западной частях Тихого океана. Максимальные концентрации достигают 80 мБк/м^3 (около 10^{-16} моль/л).

Нужно отметить, что в работах исследователей из разных стран приведены подобные или более низкие значения содержания плутония в водах Мирового океана. Например, содержание растворенного плутония в верхних слоях Карского моря составляет $50\text{--}90 \text{ мБк/м}^3$ [4], верхних слоях северо-западной части Тихого океана – $1.21\text{--}2.19 \text{ мБк/м}^3$ [5]; в Тихом океане недалеко от Фукусимы в 2014 г. концентрация ^{239}Pu была в пределах $0.7\text{--}8.3$, ^{240}Pu – 7 мБк/м^3 [6]; содержание плутония в водах Индийского океана – до 3, в Аравийском море – 1.26 [7], в Средиземном море – 1.73 [8], в южной части Тихого океана – $0.5\text{--}4$ [9], в Южно-Китайском море – $1.59\text{--}2.94 \text{ мБк/м}^3$ [10]. Таким образом, содержание плутония в верхних слоях Мирового океана колеблется в пределах $10^{-18}\text{--}10^{-16}$ моль/л.

В приведенных работах не сообщается, какие доли свободного Pu(V) и Pu(IV), связанного в коллоид или псевдоколлоид, существуют в морской (океанской) воде.

В подземных водах некоторых территорий содержание плутония на 3–5 порядков выше. Например, в 4 км от озера Карачай (ПО «Маяк») концентрация Pu составляет 0.1 Бк/л , или 2×10^{-13} моль/л [2].

В обзоре [3] рассматриваются свойства плутония в разных степенях окисления, формы существования в водной фазе и способность к миграции, механизмы восстановления Pu(V) на поверхности минералов.

До 1980-х гг. считалось, что Pu(V) почти не сорбируется на минеральных фазах. В работах [11, 12] наблюдали при сорбции восстановление Pu(V) до Pu(IV).

Пауэлл и др. [13] детально изучили сорбцию Pu(V) на суспензии синтетического гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и гётита ($\alpha\text{-FeOOH}$) и восстановление Pu(V) до Pu(IV). В работе был использован ^{239}Pu с концентрацией 1.5×10^{-8} моль/л в 0.01 моль/л NaCl. Исследования выполняли в диапазоне pH 3–8. При

pH 3 не было адсорбции Pu(V) и не было его восстановления. Стимулированное поверхностью восстановление Pu(V) наблюдали для обоих минералов при pH 4.6 и выше. Например, в растворе с pH 8 в присутствии гётита через 15 мин после начала адсорбции в твердую фазу перешло 87 % Pu(V). Через 2 недели весь Pu(V) превратился в Pu(IV). В растворе, не содержащем суспензии гематита или гётита, в течение 30 сут Pu(V) оставался неизменным.

Пауэлл и др. [13] наблюдали ускорение восстановления Pu(V) до Pu(IV) в растворах в присутствии гематита или гётита под действием света. Авторы считают, что полупроводниковые свойства этих минералов влияют на восстановление адсорбированного Pu(V). Под действием света происходит перенос электронов из валентной зоны в зону проводимости. Но совершенно не понятен механизм восстановления Pu(V) в темноте. Авторы предположили, что восстановителями могут быть следы Fe(II) на поверхности минералов. Однако количество Fe(II), если оно имеется, ниже предела обнаружения. Обсуждаются и другие возможные механизмы восстановления Pu(V). Но в целом вопрос о механизме восстановления остается открытым.

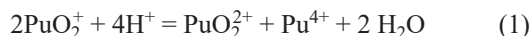
Романчук и др. [14] показали, что при сорбции на гематите Pu(VI) с концентрацией 10^{-9} и 10^{-14} моль/л происходит его трансформация в Pu(IV).

Восстановление Pu(V) при сорбции на магнетите (Fe_3O_4) обнаружили Пауэлл и др. [15]. При pH 5–8 восстановление происходило на поверхности магнетита, в растворе степень окисления плутония не изменялась. Восстановление на поверхности определялось взаимодействием сорбированного Pu(V) с Fe(II), присутствующем в магнетите.

Диоксид марганца обладает окислительными свойствами. Показано [12], что при сорбции на $\delta\text{-MnO}_2$ следовых количеств Pu(IV) происходит окисление Pu(IV) до Pu(V) и Pu(VI).

В обзоре [2] приводятся примеры восстановления Pu(V) на поверхности минералов, не обладающих окислительно-восстановительными или полупроводниковыми свойствами и не содержащих следов Fe(II). Например, Pu(V) медленно восстанавливается на кальците [16] или высокочистом кварце [17].

Реакция диспропорционирования Pu(V)



не влияет на его восстановление при сорбции на поверхности минерала. Скорость диспропорционирования описывается уравнением

$$-d[\text{Pu(V)}]/dt = 3k[\text{H}^+][\text{Pu(V)}]^2, \quad (2)$$

здесь k – константа скорости первой стадии реакции (1). В растворе 0.2–1.0 моль/л HClO_4 при 25°C $k = 3.6 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [18]. При взаимодействии двух одинаково заряженных частиц константа скорости снижается с уменьшением ионной силы. Но из-за сорбции Pu(VI) и Pu(IV) снижется потенциал пары Pu(VI)/(V) и растет потенциал пары Pu(V)/(IV), что приводит к повышению величины k . В растворе с pH 7 и концентрацией Pu(V) $< 10^{-6}$ моль/л скорость диспропорционирования Pu(V) близка к 10^{-22} моль/(л·с). Кроме того, при диспропорционировании только половина Pu(V) превращается в Pu(IV).

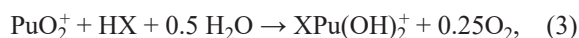
Устойчивость Pu(V) в растворе без твердой фазы в течение 30 сут свидетельствует о том, что продукты радиолиза весьма медленно восстанавливают Pu(V). При α -радиолизе воды образуются с небольшим выходом гидратированный электрон e_{aq}^- , атом H, радикал OH, молекулярные продукты H_2 и H_2O_2 . Атом H присоединяется к растворенному кислороду и образует HO_2 , который при pH выше 4.5 переходит в O_2^- . Гидратированный электрон присоединяется к O_2 . Радикал OH окисляет Pu(IV) и Pu(V), O_2^- и H_2O_2 восстанавливают Pu(VI). H_2O_2 очень медленно реагирует с Pu(V).

Романчук и др. [14] изучили сорбцию Pu(VI) и его восстановление до Pu(IV) на гематите с помощью изотопа ^{237}Pu , который превращается в ^{237}Np в результате электронного захвата (K -захвата) без генерации α - или β -частиц, продуктов радиолиза в системе не было. Процесс восстановления не отличался от такового в случае использования ^{239}Pu .

Хиксон и др. [17] исследовали влияние радиолиза на сорбцию Pu(V) и его восстановление до Pu(IV) на кварце с использованием изотопов ^{242}Pu и ^{238}Pu (период полураспада 3.76×10^5 и 87.7 лет соответственно). При равном содержании изотопов мощность дозы (с учетом энергии частиц) от ^{238}Pu в 3700 раз больше, чем от ^{242}Pu . В работе варьирова-

ли соотношение изотопов, но заметного влияния на восстановление Pu(V) не обнаружили.

Заварин и др. [19] изучили сорбцию Pu(V) на монтмориллоните как функцию pH, ионной силы и времени. При pH < 5 скорость сорбции плутония снижается с увеличением ионной силы. Авторы считают, что сорбция протекает по механизму ионного обмена с катионами, а при более высоких значениях pH сорбция идет по механизму комплексообразования с алюмосиликатными и силанольными центрами на поверхности минерала. Сорбция плутония может быть описана [3, реакция (3.1)] реакцией



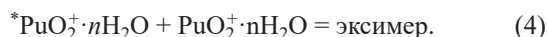
где HX – соединение, способное обменивать H^+ . Отсюда следует, что ионы $\text{PuO}_2^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сорбированные на поверхности, должны образовать квартет, в котором одновременно 4 атома H отрываются от 2 молекул H_2O и переходят к ионам плутония, оставшиеся атомы O связываются в O_2 . Эта версия маловероятна.

Рассматривается [3] стабилизация Pu(IV) на поверхности минерала вследствие увеличенного градиента концентрации в двойном электрическом слое. С ростом концентрации Pu(V) становится возможным образование полимеров Pu(IV). Однако неясно, откуда берутся электроны для восстановления Pu(V). Исследования проводили с использованием суспензии гематита.

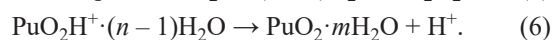
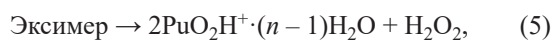
В обзоре [3] отмечается, что свободная энергия (ΔG) образования поверхностных комплексов Pu(IV) или поверхностных осадков снижается достаточно, чтобы повысить потенциал восстановления пары Pu(V)/Pu(IV) и благоприятствовать восстановлению Pu(V). Источником электронов служит вода. При этом будет продуцироваться молекулярный кислород. Механизм не рассматривается.

На наш взгляд, восстановителем Pu(V) на поверхности минералов, т.е. источником электронов, является вода. В работе [20] предлагается следующий механизм: ион актинида, возбужденный термически или светом, образует с невозбужденным ионом димер – так называемый эксимер (это понятие известно в фотохимии органических соединений). Квантово-химическими расчетами показано, что реакции диспропорционирования U(V) и Pu(V) протекают через образование димеров [21]. В эксим-

мере две группы ОН от молекул воды в гидратной сфере каждого иона образуют молекулу H_2O_2 , которая отщепляется. Оставшиеся ионы имеют степень окисления на 1 меньше. В случае Pu(V) образование эксимера происходит в растворе – возбужденный ион встречается с невозбужденным ионом

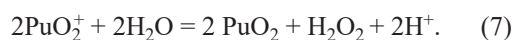


Далее эксимер сорбируется поверхностью, где протекают реакции



Но не исключено, что возбужденный ион Pu(V) сталкивается с ионом Pu(V) , сорбированным на поверхности, и там образуется эксимер.

Рассмотрим возможность предлагаемой реакции с позиции термодинамики:



Потенциал пары H_2O_2 , $2\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}$ при 25°C

$$E = E^0 + 0.059/2 \cdot \lg([\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2/[\text{H}_2\text{O}]^2),$$

где E^0 – стандартный потенциал, равный 1.763 В [22]. В нейтральном растворе потенциал пары снижается до 1.35 В. Потенциал пары $\text{Pu(V)}/\text{Pu(IV)}$ в растворе при рН 7 равен 1.11 В [23]. За счет сорбции Pu(IV) на поверхности минерала потенциал пары увеличивается и возникает возможность протекания реакции (7). Образующийся H_2O_2 диффундирует с поверхности в объем раствора, при этом его концентрация в поверхностном слое уменьшается и равновесие сдвигается вправо.

Романчук и др. [24] изучили сорбцию Pu(VI, V) на поверхности частиц TiO_2 под действием света и в темноте. В растворах 0.1 моль/л NaClO_4 , содержащих 10^{-8} и 10^{-6} моль/л плутония, с рН 4 на поверхности происходило восстановление плутония до Pu(IV) и образование PuO_2 . Свет ускоряет восстановление плутония, в темноте процесс идет медленно. Авторы считают, что под действием света в TiO_2 возникает пара электрон–дырка. Электроны восстанавливают Pu(VI) и Pu(V) , дырки исчезают в процессе рекомбинации. Но авторы не объясняют причину восстановления Pu(VI) в темноте. На рис. 1 работы [24] показано, что в темноте в растворе с рН 4.1, содержащем 2×10^{-8} моль/л Pu(VI) , за 100 ч восстановлено 30% плутония (7% в сутки), в растворе с рН 4.0 ($[\text{Pu}] = 1 \times 10^{-6}$ моль/л) за 100 ч

восстановлено 25% (6% в сутки). Известно [25], в растворе с рН 2.8 плутоний с концентрацией 5.8 ммоль/л под действием собственного α -излучения восстанавливается со скоростью 1.4% в сутки. По нашему мнению, дополнительное восстановление Pu(VI) в присутствии TiO_2 вызвано органическими примесями.

Микросферы TiO_2 были синтезированы посредством гидролиза тетрабутоксид титана в неводной среде. После синтеза частицы TiO_2 были гидротермально обработаны при 170°C 1 ч. Наличие органических примесей в TiO_2 не проверяли. Возможно, что оставшиеся органические молекулы медленно реагировали с адсорбированными Pu(VI) и Pu(V) , образуя Pu(IV) , а свет ускорял эту реакцию. При выщелачивании плутония с поверхности TiO_2 в растворе HClO_4 с рН 1.3 в водную фазу медленно переходил Pu(III) (в статье представлены соответствующие спектры поглощения на рис. 6). В данных условиях органические примеси восстанавливали Pu(IV) , находящийся в форме PuO_2 . Процесс ускорялся под действием света. Таким образом, вопрос о фотовосстановлении Pu(VI) и Pu(V) на поверхности TiO_2 остается открытым.

Потенциальным источником поступления Pu(V) в окружающую среду являются хранилища радиоактивных отходов. Поведение плутония в синтетических рассолах, моделирующих условия в хранилищах, зависит от мощности дозы, поглощаемой системой. При мощности дозы от α -излучения ^{238}Pu около 0.60 Вт/л ($< 1.8 \times 10^{11}$ Бк/л) в растворе, содержащем менее 3 моль/л NaCl , Pu(IV) переходит в Pu(V) . Более мощная доза способствует образованию Pu(VI) . Но в растворе состава (моль/л) [26]: Na^+ 2.397, K^+ 0.0307, Cl^- 2.482, SO_4^{2-} 0.075, HCO_3^- 0.00082 (рН 7.0) с концентрацией $^{239}\text{Pu(V)}$ 0.3 (мощность дозы 1.4×10^{-4} Вт/л) или 0.5 ммоль/л (мощность дозы 2.3×10^{-4} Вт/л) наблюдалась убыль в растворе обоих валентных форм плутония. Через 100 сут концентрация Pu(V) в растворе была на уровне 3×10^{-7} моль/л. Сформировавшийся осадок растворялся в 1 моль/л HCl с выделением пузырьков, т.е. это был карбонат. Порошковая рентгенограмма также показала сходство осадка с $\text{K}_2\text{PuO}_2\text{CO}_3$, однако авторы [26] считают, что осадок представлял собой $\text{NaPuO}_2\text{CO}_3$, поскольку ионов Na^+ в системе изначально было больше в 80 раз, чем ионов K^+ . Таким образом, в работе показано, что в изученных

условиях возможно осаждение Pu(V) без участия плутония в каких-либо окислительно-восстановительных реакциях.

В обзоре [2] отмечается различие в сорбции и восстановлении Pu(V) при его концентрациях 10^{-14} и 10^{-4} моль/л. При концентрации плутония 10^{-14} моль/л и ниже гидроксид Pu(IV) растворим, Pu(IV) существует в мономерной форме. Осадок PuO₂ на поверхности минерала не образуется. На поведение плутония значительное влияние оказывают органические вещества и микроорганизмы [2, 27]. При концентрациях плутония 10^{-18} – 10^{-16} моль/л (морская и океанская вода), по-видимому, основную роль играют взаимодействие с органическими молекулами, фотолиз и реакции с продуктами радиолиза воды, возникающими за счет излучения природных изотопов урана, элементов урановых семейств, ⁴⁰K [28], а также H₂O₂, образующегося под действием колебаний морских волн [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плутоний(V) существует в виде катиона PuO₂⁺. В водной фазе с pH не выше 8 этот катион проявляет слабую склонность к гидролизу и образованию комплексов с однозарядными неорганическими и органическими анионами, а также к сорбции. Тем не менее, сорбция на коллоидных частицах различной природы имеет место. При pH 4.6–8 сорбция на поверхности частиц оксидов железа, кальцита, кварца и других минералов сопровождается восстановлением Pu(V) до Pu(IV), который в виде PuO₂ осаждается на поверхность минерала. Предложено несколько механизмов восстановления Pu(V): 1) влияние полупроводниковых свойств оксида железа или других минералов; 2) наличие следов Fe(II); 3) реакция диспропорционирования; 4) взаимодействие с продуктами α-радиолиза воды. Критический анализ этих механизмов позволил предложить дополнительный вариант. В данной работе был предложен механизм восстановления Pu(V), включающий образование в растворе димера – так называемого эксимера – из возбужденного термически или светом иона PuO₂⁺ и невозбужденного иона плутония. Эксимер адсорбируется на поверхности минерала. Далее происходит отщепление H₂O₂ и возникновение Pu(IV) в форме PuO₂.

В морской воде, где концентрация плутония 10^{-18} – 10^{-16} моль/л, на поведение плутония влияют органические вещества, образующие комплексы с плутонием в разных степенях окисления, микроорганизмы и продукты радиолиза воды, возникающие под действием излучения природных изотопов урановых семейств и ⁴⁰K, растворенных в воде.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kersting A.B. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. P 3533–3546.
2. Романчук А.Ю., Калмыков С.Н., Kersting A.B., Zavarin M. // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 9. С. 995–1010.
3. Hixon A.E., Powell B.A. // Environ. Science. Process. Impact. 2018. N 10. P. 1306–1322; Zavarin M., Powell B.A., Bourbin M., Zhao P., Kersting A.B. // Environ. Sci. Technol. 2012. Vol. 46. P. 2692–2698.
4. Travkina A.V., Goryachenkova Y.A., Borisov A.P., Solovieva G.Y., Ligaev A.N., Novikov A.P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 311, N 3. P. 1663–1680.
5. Men W., Zheng J., Wang H., Ni Y.Y., Aono T., Maxwell S.L., Tagani K., Uehida S., Yamada M. // Sci. Rep. 2018. Vol. 8. Article 1892.
6. Casacuberta N., Christl M., Buesseler K.O., Lau Y., Vockenhaber C., Castrillejo M., Synal H.A., Masque P. // Environ. Sci. Technol. 2017. Vol. 51, N 17. P. 9825–9835.
7. Gastaud J., Povinec P.P., Aoyama M., Hirose K., Sanchez-Cabeza J.A., Levy I., Roos P., Eriksson M., Bose E., Rozzoug S. // Prog. Oceanogr. 2011. Vol. 89, N 1–4. P. 92–100.
8. Lindahl P., Keith-Roach M., Worsfold P., Choi M.S., Shin H.S., Lee S.H. // Anal. Chim. Acta. 2010. Vol. 101, N 1–2. P. 61–69.
9. Hirose K., Aoyama M., Fukasawa M., Kim C.S., Komura K., Povinec P.P., Sanchez-Cabeza J.A. // Sci. Total Environ. 2007. Vol. 381, N 1–3. P. 243–255.
10. Wu J.W., Dai M.H., Xu Y., Zheng J. // Sci. Total Environ. 2018. Vol. 610. P. 200–211.
11. Sanchez A.L., Murray J.W., Sibley T.H. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. Vol. 49. P. 2997–2307.

12. *Keeney-Kennicutt W.L., Morse J.W.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1985. Vol. 49. P. 2577–2588.
13. *Powell B.A., Fjeld R.A., Kaplan D.I., Coates J.T., Serkiz S.M.* // *Environ. Sci. Technol.* 2005. Vol. 39, N 7. P. 2107–2114.
14. *Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N., Aliev S.A.* // *Radiochim. Acta.* 2011. Vol. 99. P. 137–144.
15. *Powell B.A., Fjeld R.A., Kaplan D.I., Coates J.T., Serkiz S.M.* // *Environ. Sci. Technol.* 2004. Vol. 38, N 22. P. 6016–6024.
16. *Zavarin M., Roberts S.K., Hakem N., Sawvel A.M., Kersting A.B.* // *Radiochim. Acta.* 2009. Vol. 93, N 2. P. 83–102.
17. *Hixon A.E., Arai Y., Powell B.A.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2013. Vol. 403. P. 105–112.
18. *Rabideau S.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. Vol. 79, N 21. P. 6350–6353.
19. *Zavarin M., Powell B.A., Bourbin M., Zhao P., Kersting A.B.* // *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46. P. 2692–2698.
20. *Шилов В.П.* // *ЖФХ.* 1996. Т. 70, № 10. С. 1915–1917.
21. *Steele H., Taylor R.J.* // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46, N 16. P. 6311–6318.
22. *Bratsch S.G.* // *J. Phys. Chem. Data.* 1989. Vol. 18, N 1. P. 1–21.
23. *Вайгель Ф., Кац Дж., Сиборг Г.* Плутоний // *Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса / Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова. М.: Мир, 1997. Т. 2. С. 334.*
24. *Romanchuk A.Y., Kalmykov S.N., Egorov A.V., Zubavichus Y.V., Shiryaev A.A., Smirnov V.A., Garshev A.V.* // *Radiochim. Acta.* 2016. Vol. 104, N 12. P. 843–851.
25. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М.* // *Радиохимия.* 2011. Т. 53, № 5. С. 396–402.
26. *Nitsche H., Roberts K., Xi R., Prussin T., Becraft K., Mahamid I., Silber H.B., Carpenter S.A., Gatti R.C.* // *Radiochim. Acta.* 1994. Vol. 66–67. P. 3–8.
27. *Romanchuk A.Yu. Vlasova I.E., Kalmykov S.N.* // *Front. Chem.* 2020. Vol. 8 Article 630
28. *Ершов Б.Г., Гришина М.М., Шилов В.П.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 6. С. 958–965.

НОВЫЕ МОНОИОДОАЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА – СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2022 г. Л. Б. Серезкина^{а,*}, А. В. Вологжанина^б, Д. С. Митина^а, В. Н. Серезкин^а

^а Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, 443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1

^б Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Поступила в редакцию 10.05.2022, после доработки 19.07.2022, принята к публикации 26.07.2022

Проведены синтез, ИК спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование кристаллов двух новых иодоацетатных комплексов уранила: $[\text{UO}_2(\text{mia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (I) и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (II), где *mia* – иодоацетат-ион CH_2ICOO^- , $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ – этиленмочевина, $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ – циангуанидин. В кристаллах I каждый атом U(VI) уранильной группы координирует две молекулы воды и два бидентатно-циклических аниона *mia*, образуя гексагонально-бипирамидальный комплекс с кристаллохимической формулой $\text{A}(\text{B}^{01})_2(\text{M}^1)_2$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{mia}$, $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$. Урансо-держажими структурными единицами кристаллов II являются одноядерные комплексы $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ с кристаллохимической формулой $\text{A}(\text{B}^{01})_3$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{mia}$. С помощью параметров полиэдров Вороного–Дирихле атомов иода выяснено, что в структуре II в связывании соседних комплексов $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ участвуют галогенные связи $\text{U}=\text{O} \cdots \text{I}-\text{C}$.

Ключевые слова: комплексы уранила, иодоацетаты, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле.

DOI: 10.31857/S003383112206003X, **EDN:** MFNABU

До недавнего времени строение кристаллов редко рассматривали с точки зрения участия атомов галогенов во внутри- и межмолекулярных взаимодействиях, формирующих структуру. Обнаружение существенной роли таких взаимодействий [1–3] обусловило актуальность синтеза и изучения строения галогенсодержащих комплексов. При исследовании комплексообразования в системах $\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2-\text{L}-\text{H}_2\text{O}$, где L – электронейтральный лиганд, нами получены новые иодоацетатные комплексы уранила: $[\text{UO}_2(\text{mia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (I) и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (II), где *mia* – иодоацетат-ион CH_2ICOO^- , $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ – этиленмочевина, $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ – циангуанидин.

Основной целью настоящей работы явилось изучение строения и роли галогенных связей в образовании супрамолекулярной структуры, а также некоторых свойств иодоацетатных комплексов уранила I и II.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I и II. В качестве исходных веществ использовали оксид урана(VI), синтезированный

термическим (350°C) разложением гексагидрата нитрата уранила, продажные реактивы: моноиодуксусную кислоту, N,N'-этиленмочевину (синтез I) и циангуанидин (синтез II) квалификации не ниже ч.д.а. Оксид урана(VI) (0.2 г, 0.7 ммоль) растворяли в водном растворе моноиодуксусной кислоты (0.7804 г (4 ммоль) в 7 мл воды). Затем приливали водный раствор N,N'-этиленмочевины (0.6014 г (7 ммоль) в 5 мл воды) и подвергали полученный раствор медленному испарению на воздухе. Через 5 сут формировались желтые кристаллы состава I. Найдено (%): U 27.9; вычислено для $\{\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (%): U 28.07. Выход около 60%.

Замена этиленмочевины водно-спиртовым (1 : 1 по объему) раствором циангуанидина (0.5880 г (7 ммоль) в 5 мл растворителя) приводила к выделению через 10–12 сут желтых кристаллов состава II. Найдено (%): U 25.74; вычислено для $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\{\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3\}_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (%): U 25.67. Выход около 50%.

ИК спектры соединений записывали на Фурье-спектрометре ФТ-801 в диапазоне 4000–500 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

Таблица 1. Волновые числа и отнесение колебаний в ИК спектрах $[\text{UO}_2(\text{mia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (I) и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (II)^a

I		II	
Волновое число, см ⁻¹	Отнесение	Волновое число, см ⁻¹	Отнесение
3342 с.	$\nu(\text{N-H}), \nu(\text{H}_2\text{O})$	3417 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)_{\text{gu}}$
		3363 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)_{\text{cgu}}, \nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)_{\text{gu}}$
		3193 с.ш.	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)_{\text{cgu}}$
2984 сл.	$\nu(\text{CH}_2)$	2955 сл.	$\nu(\text{CH}_2)$
2893 сл.			
1667 о.с.	$\nu(\text{C=O})_{\text{etur}}, \delta(\text{H}_2\text{O})$	2191 ср.	$\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$
		2146 с.	
1545 о.с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1665 о.с.	$\delta(\text{NH}_2)_{\text{sciss,gu}}, \delta(\text{NH}_2)_{\text{sciss,cgu}}$
1509 ср.	$\delta(\text{NH})$	1636 с.	
1455 с.	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{sciss}}$	1530 о.с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \nu_{\text{as}}(\text{NCN})$
1403 ср.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}), \delta(\text{CH}_2)_{\text{wag}}$	1442 о.с.	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{sciss}}$
1286 ср.	$\nu(\text{C-N})$	1391 ср.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1101 сл.	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{rock}}$	1253 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{N}\equiv\text{C-N})$
1086 сл.			
939 о.с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$	1171 ср.	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{twist}}$
781 сл.	$\delta(\text{COO})_{(\text{op})}, \delta(\text{N-H})_{(\text{op})\text{ring}}$	1098 сл.	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{rock}}, \delta(\text{NH}_2)_{\text{rock}}$
689 ср.	$\nu(\text{C-I})$	946 сл.	$\nu(\text{C-C})$
		926 о.с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
		845 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$
		691 с.	$\nu(\text{C-I})$

^a о.с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая; колебания: sciss – ножничные, twist – крутильные, rock – маятниковые, wag – веерные; etur – этиленмочевина, gu – гуанидиний-ион, cgu – циангуанидин.

Отнесение полос поглощения проведено на основании литературных данных (табл. 1).

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Quest при 100.0(2) К. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [4]. Структуры расшифрованы методом сопряженного пространства, реализованном в программе SHELXT [5], и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2018/3 [6] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для неводородных атомов. Один атом углерода в N,N'-этиленмочевине разупорядочен по двум положениям и был уточнен в изотропном приближении. Водородно-связанный ассоциат $2((\text{NH}_2)_3\text{C}) \cdot (\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ разупорядочен по шести положениям, и его уточнение описа-

но в подробностях в следующем разделе. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели «наездника» с изотропными тепловыми параметрами, равными $U_{\text{iso}} = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ для молекул воды и $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{eq}}(\text{X})$ для остальных групп, где $U_{\text{eq}}(\text{X})$ – эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недостоверности для кристаллов I и II приведены в табл. 2, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров UO_8 – в табл. 3. Координационные числа (КЧ) атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [7, 8]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2168936 и 2168937 для I и II соответственно.

Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **I** и **II**

Параметр	I	II
Химическая формула	$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$	$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$
Формульная масса	848.13	1853.91
Сингония, пространственная группа, Z	Триклинная, $P\bar{1}$, 1	Тригональная, $R\bar{3}c$, 6
a , Å	7.7689(2)	12.8665(3)
b , Å	8.8316(3)	12.8665(3)
c , Å	9.0685(2)	41.8579(10)
α , град	112.693(1)	90
β , град	107.398(2)	90
γ , град	103.977(2)	120
V , Å ³	500.75(3)	6001.1(3)
D_x , г/см ³	2.812	3.078
μ , мм ⁻¹	11.241	12.787
F_{000}	386	4932
T , К		100
Излучение, λ , Å		MoK α , 0.71073
Размер образца, мм	0.19 × 0.16 × 0.03	0.29 × 0.22 × 0.17
θ_{max} , град	30.610	32.669
Область h, k, l	-11 < h < 10 -12 < k < 11 -12 < l < 12	-19 < h < 19 -18 < k < 19 -56 < l < 63
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	9854/3030, 0.0515/2988	25907/2452, 0.0908/2042
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
Число уточняемых параметров	124	94
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0323P)^2 + 2.0228P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0135P)^2 + 109.3207P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Факторы недостоверности:		
wR_2 по N_1	0.0765	0.0803
R_1 по N_2	0.0311	0.0346
S	1.000	1.038
Остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	2.808/-3.172	2.202/-1.749

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектры **I** и **II** содержат полосы поглощения, отвечающие колебаниям ионов UO_2^{2+} [9] и mia [10]. В ИК спектре **I** фиксируются также пики, связанные с колебаниями молекул воды [9] и этиленмочевины [11], а в ИК спектре **II** – катионов CN_3H_6^+ [12] и молекул циангуанидина [13] (табл. 1). Антисимметричные валентные колебания уранильной группы проявляются при 939 (**I**) и 926 (**II**) см^{-1} . Антисимметричные и симметричные валентные колебания

карбоксильных групп иодоацетат-ионов соответственно проявляются при 1545 и 1403 (**I**) и 1530 и 1391 (**II**) см^{-1} . Полосы при 689 (**I**) и 691 (**II**) см^{-1} отвечают валентному колебанию $\nu(\text{C}-\text{I})$ моноиодоацетат-иона. Пик колебания $\text{C}=\text{O}$ в **I** практически совпадает с таковым для свободной молекулы этиленмочевины [11]. Этот факт указывает на то, что она является внешнесферным лигандом комплекса.

С помощью рентгеноструктурного анализа было выяснено, что независимая часть три-

Таблица 3. Основные геометрические параметры гексагональных бипирамид UO_8

Структура $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (I)				
Связь	d, Å	Ω , %*	Угол	ω , град
U(1)=O(1) ($\times 2$)	1.770(3)	21.90	O(1)U(1)O(1)	180.0
U(1)–O(2)C ($\times 2$)	2.466(3)	9.31	O(2)U(1)O(3) ($\times 2$)	51.7(1)
U(1)–O(3)C ($\times 2$)	2.510(3)	8.74	O(4)U(1)O(3) ($\times 2$)	64.3(1)
U(1)–O(4)H ($\times 2$)	2.479(3)	10.05	O(4)U(1)O(2) ($\times 2$)	64.3(1)
Структура $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (II)				
Связь	d, Å	Ω , % ^a	Угол ^b	ω , град
U(1)=O(1)	1.763(6)	22.07	O(1)U(1)O(2)	180.0
U(1)=O(2)	1.770(7)	21.52	O(4)U(1)O(3) ($\times 3$)	52.6(1)
U(1)–O(3) ($\times 3$)	2.451(4)	9.56	O(4) ¹ U(1)O(3) ($\times 3$)	67.5(1)
U(1)–O(4) ($\times 3$)	2.474(4)	9.24		

^a Ω – телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4π ср), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

^b Код симметрии: ¹ 1 – y, x – y, z.

клинной элементарной ячейки комплекса $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (I) содержит молекулу N,N'-этиленмочевины, молекулу воды, иооацетат-анион и половину уранильной группы (рис. 1, а). Комплекс $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (II) кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}c$ и имеет параметры элементарной ячейки, близкие к таковым для ранее структурно охарактеризованных комплексов $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2(\text{L})$ (L = OH^- , NO_3^-) [14]. Независимая часть кристаллической ячейки II (рис. 1, б) содержит один атом урана, расположенный в частной позиции 12(c) с точечной симметрией C_3 , анион CH_2ICOO^- в общем положении, а также водородно-связанный ассоциат $2(\text{CN}_3\text{H}_6) \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (рис. 2), разупорядоченный за

счет симметрии по шести положениям. Атомы N(1) и C(3) расположены на поворотной оси второго порядка, а атом N(3) занимает частную позицию 6a с точечной симметрией D_3 , образованную пересечением кристаллографических осей 2 и $\bar{3}$. В ходе уточнения структуры помимо этих трех атомов в разностном синтезе электронной плотности были локализованы три пика остаточной электронной плотности в общих положениях, расположенных на расстояниях ≈ 1.3 Å от атома N(3) и 1.2–1.3 Å от атома C(3). Свободное уточнение заселенностей положений этих атомов привело к значениям, близким к 1/6 для атомов C(4) и N(2A) и 5/6 для атома N(2). Полученные данные могут быть интерпретированы следующим образом. При взаимодействии циангуанидина с катионом уранила в присутствии

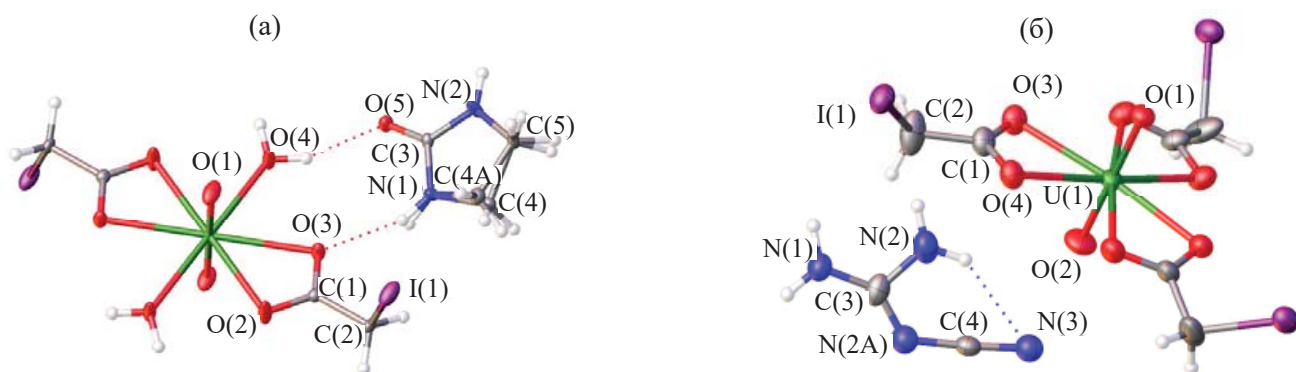


Рис. 1. Молекулярное строение $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (а) и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (б) в представлении атомов эллипсоидами температурных смещений ($p = 50\%$). Подписаны атомы независимой части ячейки.

Таблица 4. Основные геометрические параметры водородных связей в структурах $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (**I**) и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (**II**)

D–H···A ^a	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D–H	H···A	D···A	
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (I)				
N(1)–H(1A)···O(3)	0.88	2.205	2.903(4)	136
N(2)–H(2)···O(2) ^{II}	0.88	2.064	2.866(4)	151
O(4)–H(4D)···O(5)	0.85	2.008	2.814(4)	158
O(4)–H(4C)···O(5) ^{III}	0.85	1.870	2.715(4)	173
$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (II)				
N(2)–H(2C)···N(3)	0.88	2.290	3.053(10)	145
N(2)–H(2D)···O(3) ^{IV}	0.88	2.154	2.907(11)	143
N(1)–H(1)···O(4) ^V	0.88	2.235	3.109(5)	174

^aКоды симметрии: ^{II} $-1 + x, -1 + y, -1 + z$; ^{III} $-4 - x, -1 - y, -z$; ^{IV} $1 - x, 1 - y, 1 - z$; ^V $4/3 - y, 5/3 - x, 1/6 + z$.

иооацетата циангуанидин частично распадается с образованием катиона гуанидиния. Катионы гуанидиния и циангуанидин образуют за счет водородных связей ассоциат $2(\text{CN}_3\text{H}_6) \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$, в котором циангуанидин, судя по длинам связей, находится в форме $\text{N} \equiv \text{C} - \text{N} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$, стабилизированной за счет внутримолекулярной водородной связи N(2)–H(2C)···N(3). Каждый из катионов образует с атомом азота N(3) цианогруппы еще по две водородных связи. За счет комбинации кристаллографических осей 2 и 3 данный ассоциат разупорядочен по шести положениям.

Координационным полиэдром (КП) атомов U(VI) в структурах **I** и **II** является гексагональная бипирамида UO_8 , в аксиальных позициях которой расположены атомы кислорода уранильной группы. В структуре **I** экваториальная плоскость образована атомами кислорода двух бидентатно-циклических анионов и двух концевых молекул воды (типы координации соответственно B^{01-4} и M^1 согласно номенклатуре [15, 16]). В экваториальной плоскости бипирамиды в случае **II** располагаются атомы кислорода трех бидентатно-циклических анионов CH_2ICOO^- (тип координации B^{01-4}). В итоге в структурах **I** и **II** возникают ураносодержащие комплексы $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]^-$, которым соответствуют кристаллохимические формулы $\text{A}(\text{B}^{01})_2(\text{M}^1)_2$ и $\text{A}(\text{B}^{01})_3$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$. Отметим, что подобные гексагонально-бипирамидальные комплексы U(VI) являются наиболее характерным типом структурных единиц в соединениях U(VI) с анионами одноосновных насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот [17–19]. Уранильная группировка в кристаллах **I** и

II равноплечна и линейна. Аксиальные связи U=O (1.763(3)–1.770(3) Å) в полиэдрах UO_8 короче экваториальных связей U–O (2.451(4)–2.510(3) Å), при этом длины связей U–O в четырехчленных циклах UO_2C не равны друг другу. Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов U(VI) для **I** и **II** составляет 9.50 и 9.33 Å³ соответственно. Данные значения хорошо согласуются со средней величиной 9.3(4) Å³, рассчитанной для атомов U(VI) в координационных полиэдрах UO_n ($n = 5-8$) [20].

Тот факт, что трис(моноиооацетат) уранила кристаллизуется с катионами гуанидиния с образованием целой серии изотипных соединений [14], по-видимому, обусловлен высокой стабильностью водородно-связанных ассоциатов в их структуре. Параметры водородных связей в кристаллах **I** и **II** приведены в табл. 4. В случае **II** каждый из вышеописанных

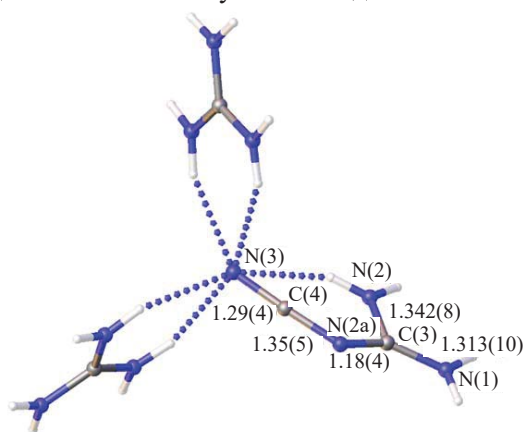


Рис. 2. Ассоциат $2(\text{CN}_3\text{H}_6) \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ в структуре $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$, образованный за счет водородных связей (изображены пунктиром). Длины валентных связей (Å) приведены на рисунке.

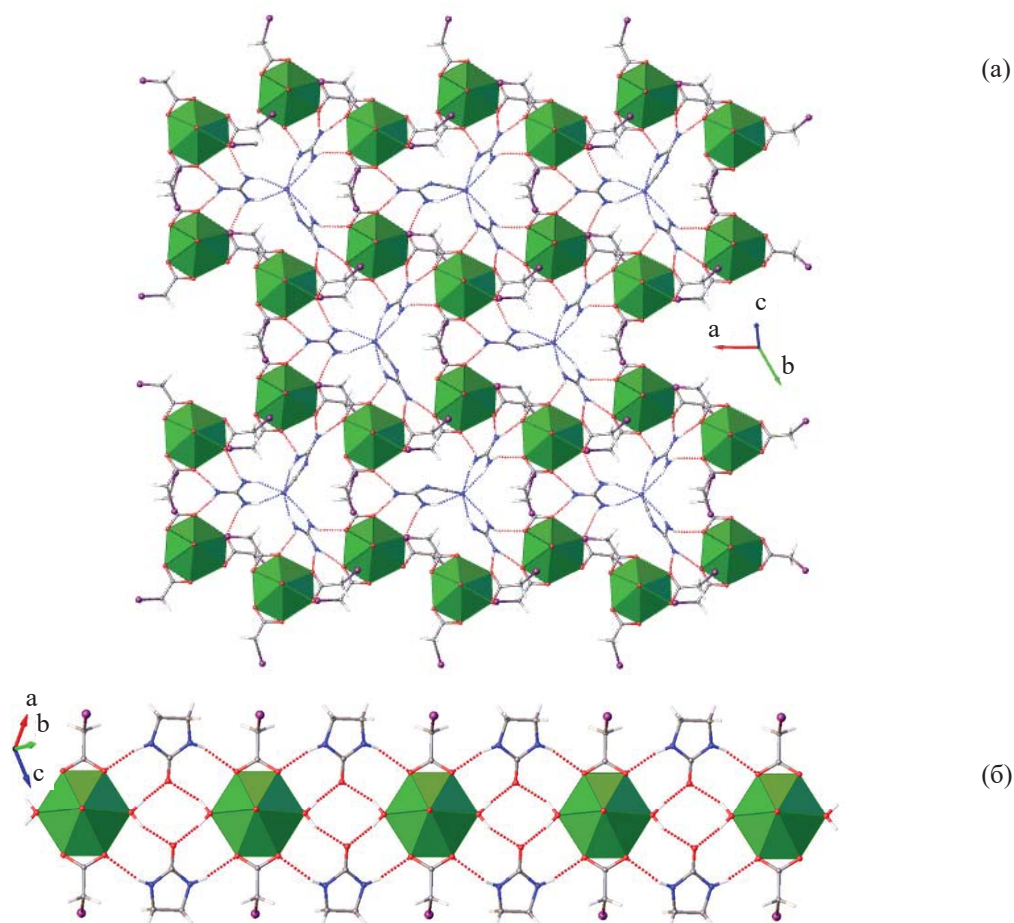


Рис. 3. Водородно-связанные ассоциаты в структурах $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (а) и $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ (б). Водородные связи показаны пунктиром. Координационные полиэдры UO_8 изображены зеленым.

санных водородных ассоциатов $2(\text{CN}_3\text{H}_6) \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ участвует в образовании межмолекулярных взаимодействий $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ с атомами кислорода шести соседних комплексных анионов. В результате в структуре $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot (\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ можно выделить псевдогексагональные сдвоенные слои, параллельные (001), которые образованы за счет водородных связей и электростатических взаимодействий (рис. 3, а). Молекулы этиленмочевины в структуре $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ являются мостиковыми между двумя урансодержащими комплексами. С каждым из комплексов они образуют две водородные связи: $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ с участием аминогруппы и иодоацетат-аниона и $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ с участием молекулы воды и карбонильной группы. В целом за счет водородных связей в структуре **I** можно выделить бесконечные цепи, параллельные [111] (рис. 3, б).

Из-за статистического размещения некоторых атомов (С, Н, N) в кристаллах **I** и **II** использовать

метод молекулярных ПВД [21, 22] для анализа супрамолекулярной структуры этих соединений невозможно. Поэтому ограничимся только сравнительным анализом кристаллоструктурной роли атомов иода, который опирается на характеристики соответствующих им атомных ПВД. В кристаллах **I** и **II** присутствует по одному кристаллографическому сорту атомов йода, которые занимают общие позиции симметрии C_1 и входят в состав анионов $\text{m}i\text{a}$. В **I** и **II** ПВД атомов иода имеют почти одинаковое число граней (соответственно 31 и 30), близкий объем (27.4 и 31.7 \AA^3), различие которого вызвано разной природой атомов окружения ($\text{C}_3\text{H}_{17}\text{IO}_{10}$ и $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{I}_5\text{O}_4\text{N}_5$). В каждом ПВД ближайшая и самая крупная грань отвечает связи I–С соответственно с $d = 2.155$ или 2.120 \AA и телесным углом $\Omega_{\text{max}} = 16.64$ или 17.00% от полного телесного угла, равного 4π ср. В структуре **I** второй по величине Ω является грань I/H10 с $\Omega = 8.81\%$ и $d(\text{I}-\text{H}10) = 3.218 \text{\AA}$, превышающим сумму ван-дер-ваальсовых радиу-

сов I и H (3.18 Å [23]), при этом угол C2–I···H10 равен 84.3°. В структуре II вторая по величине грань с $\Omega = 12.65\%$ отвечает контакту $d(I-O1)$, длина которого (3.193 Å) составляет 91.2% суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [23], при этом угол C2–I···O1 = 167.3°. С учетом имеющихся критериев [1, 14] этот результат показывает, что в II существенную роль во взаимном связывании комплексов $[UO_2(mia)_3]^-$ играют галогенные связи U=O···I–C, в которых в роли акцептора галогенной связи выступает один из атомов кислорода иона уранила.

Отсутствие галогенных связей U=O···I–C в структуре I, по-видимому, является следствием конкуренции водородных и галогенных связей. Так, у ПВД атома O1 в структуре II самая крупная грань с $\Omega \approx 22\%$ отвечает связи U=O, а три следующие и равноценные по величине грани с $\Omega \approx 13\%$ отвечают именно галогенным связям U=O···I–C. В то же время в структуре I у ПВД атома O1 самая крупная грань с $\Omega \approx 22\%$ тоже соответствует связи U=O, однако три следующие по величине грани с Ω в области 12–14% отвечают взаимодействиям U=O···H, которые эквивалентны водородным связям.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Рентгеноструктурный анализ соединений был выполнен с использованием оборудования Центра изучения строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // *Pure Appl. Chem.* 2013. Vol. 85, N 8. P. 1711.
<http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>
- Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Priimagi A., Resnati G., Terraneo G. // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 2478.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>
- Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г. // *Успехи химии.* 2014. Т. 83, № 12. С. 1181.
<http://dx.doi.org/RCR4440?locatt=label:RUS>
- SADABS. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
- Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // *ЖНХ.* 1997. Т. 42, № 12. С. 2036.
- Serezhkin V.N. *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds* / Eds S. Krivovichev, P. Burns, I. Tananaev. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31.
- Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* Wiley, 2009. Parts A, B.
- Katon J.E., Carll T.P. // *J. Mol. Struct.* 1971. Vol. 7. P. 391.
- De Farias R.F., Martinez L., Airoidi C. // *Transition Met. Chem.* 2002. Vol. 27. P. 748.
- Drozd M. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2007. Vol. 136, N 1. P. 20.
- Carter R.O., Dickie R.A., Holubka J.W., Lindsay N.E. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989. V. 28, N 1. P. 48.
- Сережкина Л.Б., Митина Д.С., Вологжанина А.В., Григорьев М.С., Пушкин Д.В., Сережкин В.Н. // *Журн. неорганической химии.* 2022 // *ЖНХ.* 2022. Т. 67, № 11. С. 1581.
- Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Yu. // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2009. Vol. 65. Part 1. P. 45.
- Порай-Кошиц М.А., Сережкин В.Н. // *ЖНХ.* 1994. Т. 39, № 7. С. 1109.
- Сережкина Л.Б., Вологжанина А.В., Клепов В.В., Сережкин В.Н. // *Кристаллография.* 2010. Т. 55, № 5. С. 822.
- Klepov V.V., Peresyukina E.V., Serezhkina L.B., Karasev M.O., Virovets A.V., Serezhkin V.N. // *Polyhedron.* 2013. Vol. 61. P. 137.
- Klepov V.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Alekseev E.V., Grigor'ev M.S., Sergeeva O.A., Shimin N.A., Serezhkin V.N. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. P. 118.
- Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Appl. Solid State Chem.* 2018. N 2. P. 2–16.
- Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б. // *Кристаллография.* 2012. Т. 57. № 1. С. 39. (Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. // *Crystallogr. Rep.* 2012. Vol. 57, N 1. P. 33.
<https://doi.org/10.1134/S1063774511030291>)
- Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. // *Cryst. Growth Des.* 2020. Vol. 20. P. 1997.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01645>

ПОТЕНЦИАЛЫ ПАР НЕПТУНИЙ(VI)/(V) И ПЛУТОНИЙ(VI)/(V) В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2022 г. А. М. Федосеев*, В. П. Шилов**

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: *fedosseev@ipc.rssi.ru, **ShilovV@ipc.rssi.ru*

Поступила в редакцию 07.03.2022, после доработки 18.10.2022, принята к публикации 18.10.2022

Потенциометрическим методом измерены формальные потенциалы пар Np(VI)/(V) и Pu(VI)/(V) в растворах ацетонитрил–вода и этанол–вода, содержащих 0.01 моль/л HClO₄, при 25°C. В растворах ацетонитрил–вода потенциалы обеих пар снижаются с уменьшением содержания воды от 55.55 до 30 моль/л. Вызвано это гидролизом ионов NpO₂²⁺ и PuO₂²⁺. При дальнейшем снижении доли воды потенциалы пар не меняются. Это свидетельствует о том, что гидратные числа у An(VI) и An(V) одинаковые и равны 5. Подобные результаты получены в растворах этанол–вода.

Ключевые слова: нептуний, плутоний, ацетонитрил, этанол, потенциал, гидратное число.

DOI: 10.31857/S0033831122060041, **EDN:** MFNXCXCF

Свойства диоксокатионов пятивалентных актинидов AnO₂⁺·aq изменяются немонотонно по ряду U–Am. Рассмотрим, например, как меняются потенциалы некоторых пар E по указанном ряду (табл. 1).

Из таблицы видно, что потенциалы пар An(IV)/(III) монотонно увеличиваются в ряду U–Np–Pu–Am, потенциалы пар An(VI)/(IV) также постоянно возрастают, хотя и не так сильно, а для пар An(VI)/(V) они изменяются зигзагообразно.

Потенциал одноэлектронной пары E складывается из энергии ионизации, энергии перегруппировки электронов после ионизации и изменения свободной энергии гидратации пар ионов $\Delta G_{\text{гидр}}$. Величина $\Delta G_{\text{гидр}} = G_{\text{гидр}}(M^{n+1}) - G_{\text{гидр}}(M^{n+})$, где $G_{\text{гидр}}(M^{n+1})$ и $G_{\text{гидр}}(M^{n+})$ – свободные энергии гидратации газобразных ионов Mⁿ⁺¹ и Mⁿ⁺. В свою очередь, $\Delta G_{\text{гидр}}$ складывается из свободной энергии образования первой гидратной сферы и свободной энергии образования последующих гидратных сфер.

Судя по монотонному увеличению E(IV)/(III), все составляющие потенциалов этих пар растут постепенно, а если испытывают колебания, то они компенсируются колебаниями других составляющих. В частности, гидратные числа катионов An³⁺

в водных растворах по ряду U–Cm практически одинаковы (8.95–9.0) [2]. По-видимому, то же самое имеет место у катионов An(IV), и рост потенциала пар An(IV)/(III) вызван в основном повышением энергии ионизации.

Гидратные числа ионов An(VI) в растворах и кристаллах неоднократно обсуждались в литературе. Обзор публикаций сделан в работе [3]. Для U(VI) надежные данные получены путем рентгенографического исследования кристаллического гептагидрата перхлората уранила [4], в котором UO₂²⁺ координирует в экваториальной плоскости 5 молекул воды. Наиболее вероятно, что такое же гидратное число этот ион имеет в водном растворе. Гидратное число Np(VI), Pu(VI), Am(VI) в растворах также равно 5 [3]. Гидратные числа An(IV)

Таблица 1. Стандартные потенциалы пар ионов актинидов (pH 0, I = 1.0) [1]

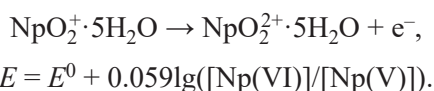
Элемент	E, В		
	VI/V	VI/IV	IV/III
U	0.088	0.267	–0.553
Np	1.159	0.882	0.219
Pu	0.936	0.983	1.047
Am	1.60	1.24	2.62

различаются незначительно, поэтому увеличение потенциалов пар An(VI)/(IV) связано с ростом энергии ионизации.

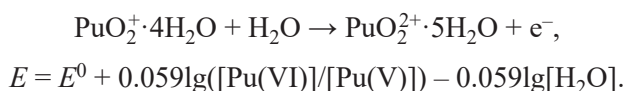
В работе [5] немонотонность изменения потенциалов пар An(VI)/(V) была связана с различием гидратных чисел ионов AnO_2^+ в кислых водных растворах, так как в случае Np(V) и Am(V) гидратное число равно 5, а для Pu(V) – 4 (найденно методом EXAFS) [6]. Данные EXAFS показывают наличие двух коротких связей Pu=O длиной 1.81 Å, относящихся к транс-диоксоиону. К атому плутония координированы 4 молекулы воды, при этом длина связи Pu–O составляет 2.17 Å.

Однако в работе [7] установлено, что интенсивности полос в спектрах поглощения твердых соединений Pu(V) и их водных растворов близки друг к другу. Координационным полиэдром атома плутония и в кристаллах, и в растворах является пентагональная бипирамида. В гидратированном ионе PuO_2^+ в его экваториальной плоскости расположены 5 молекул H_2O .

Потенциал пар An(VI)/(V) для ионов Np и Pu зависит от числа молекул воды в координационной сфере An(V). В случае Np(V), где число молекул H_2O равно 5,



В случае Pu(V) с числом молекул H_2O , равным 4,



Если гидратное число Pu(V) равно 5, то потенциал не зависит от $[\text{H}_2\text{O}]$.

Нами изучена зависимость потенциалов Np(VI)/(V) и Pu(VI)/(V) от содержания воды в смешанных растворителях. В качестве растворителей взяты ацетонитрил–вода и этанол–вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ^{237}Np и ^{239}Pu , которые очищали стандартным анионообменным методом с помощью смолы ВП-1Ап. В полученных растворах азотной кислоты Np(IV) и Pu(IV) переводили в шестивалентное состояние упариванием до влажных солей с HClO_4 . Полученные $\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2$ и

$\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$ растворяли в 0.01 моль/л HClO_4 . К части раствора Np(VI) добавляли NaNO_2 . Образовавшийся Np(V) осаждали аммиаком. Осадок NpO_2OH отделяли центрифугированием и дважды промывали небольшими порциями ледяного бидистиллята. Отмытый осадок растворяли в минимальном количестве 0.01 моль/л HClO_4 . Валентные формы контролировали с помощью спектрофотометра UVPC-3100 (Shimadzu, Япония). Концентрацию Np(V) в запасном растворе определяли после разбавления его аликвоты раствором 0.01 моль/л HClO_4 по полосе поглощения с максимумом при 980.4 нм и молярным коэффициентом погашения $400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, концентрацию Np(VI) – по той же полосе после восстановления его до Np(V) добавлением к исследуемому раствору 0.01 мл раствора 1.3 моль/л $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Дополнительно концентрацию нептуния определяли комплексометрическим методом с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора после восстановления нептуния до четырехвалентного состояния.

Концентрацию Pu(VI) определяли спектрофотометрически по поглощению при 830 нм, используя молярный коэффициент погашения $520 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Для приготовления рабочих растворов применяли HClO_4 х.ч., ацетонитрил ч., этанол фармакопейный, содержащий 94.5 мас% основного вещества. Ацетонитрил для дополнительной очистки перегоняли. Водные растворы готовили на бидистилляте.

Окислительно-восстановительный потенциал пар Np(VI)/(V) и Pu(VI)/(V) определяли по результатам измерения ЭДС ($E_{\text{изм}}$) цепи Pt, An(VI), An(V), 0.01 моль/л HClO_4 , ацетонитрил или этанол, AgCl/Ag, Pt. Формальные потенциалы рассчитывали по зависимости $E_{\text{VI/V}} = E_{\text{изм}} + 0.0591\lg([\text{VI}]/[\text{V}]) + E_{\text{AgCl/Ag}} - E_{\text{д}}$, где $E_{\text{д}}$ – диффузионный потенциал, оцененный по уравнению Гендерсона.

Электрохимические измерения выполняли с помощью цифрового рН-метра ОР 211/2 (Radelkis, Венгрия), работающего в режиме милливольтметра с погрешностью ± 1 мВ.

В кювету помещали раствор 0.01 моль/л HClO_4 , 1–2 ммоль/л Np(V) и 1–2 ммоль/л Np(VI). После спектрофотометрических измерений 2.5 мл раствора переносили в термостатированную ячейку (25°C). В раствор вносили рабочий электрод в виде

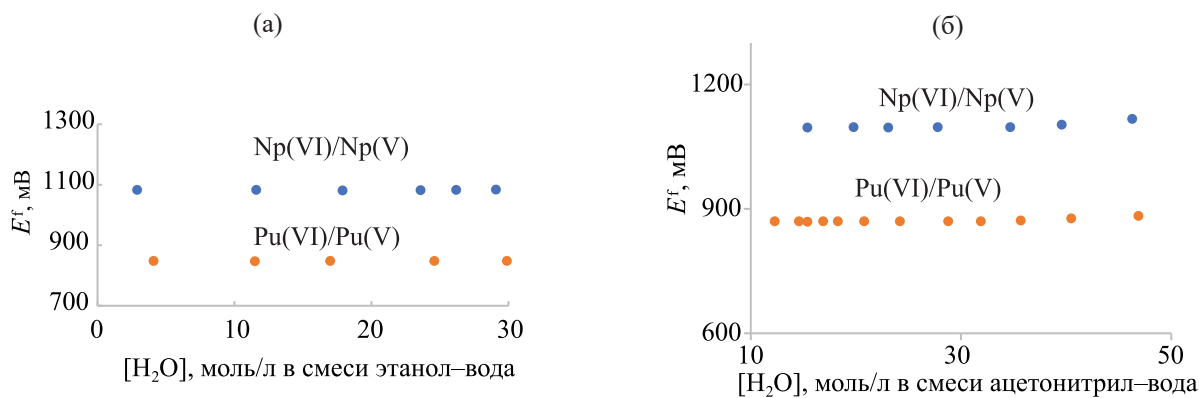


Рис. 1. Влияние содержания воды в смешанных растворителях этанол–вода (а) и ацетонитрил–вода (б) на формальные потенциалы пар $An(VI)/An(V)$.

платиновой проволоки либо платиновой пластинки размером 1×1 см². В ячейку помещали электрод сравнения (насыщенный хлорсеребряный). Через раствор барботировали слабый поток аргона. После измерения ЭДС в ячейку добавляли ацетонитрил и повторяли измерения.

В опытах с растворами этанол–вода в ячейку помещали 2.5 мл этанола и по 0.07 мл растворов 3.2 моль/л $HClO_4$, 0.42 моль/л $Np(V)$ и 0.4 моль/л $Np(VI)$. После измерений ЭДС вносили по 0.5 мл 0.01 моль/л $HClO_4$, измерения повторяли.

При работе с плутонием в кювету помещали 2.4 мл 0.01 моль/л $HClO_4$ и регистрировали спектр поглощения в диапазоне 830–832 нм. Затем в кювету вносили 0.1 мл $Pu(VI)$ в 0.01 моль/л $HClO_4$ и измеряли спектр поглощения в том же диапазоне длин волн. К раствору в кювете добавляли водный раствор KI для восстановления $Pu(VI)$ примерно наполовину до $Pu(V)$ с регистрацией спектра раствора. Раствор смеси $Pu(VI)$ и $Pu(V)$ переносили в ячейку для измерения потенциала. После измерения ЭДС в раствор добавляли 0.5 мл ацетонитрила, измерения повторяли.

В случае работы с растворами этанол–вода в кювету помещали 2.36 мл этанола, 0.018 мл 1.51 моль/л $HClO_4$, 0.1 мл раствора $Pu(VI)$. После регистрации спектра поглощения в диапазоне 830–840 нм в кювету вносили раствор KI в этаноле с расчетом восстановить половину $Pu(VI)$ до $Pu(V)$. Полученный раствор переносили в ячейку. Проводили измерения ЭДС и периодически вносили по 0.5 мл 0.01 моль/л $HClO_4$ для разбавления этанольного раствора.

В другой серии опытов в кювету с раствором, содержащим 50% этанола и 0.01 моль/л $HClO_4$, вносили приготовленную смесь $Pu(VI)$ и $Pu(V)$. Раствор переносили в ячейку. После измерений ЭДС добавляли по 0.5 мл этанола, измерения повторяли.

При расчете формального потенциала использовали величину $E_{AgCl/Ag}$, равную 0.200 В (в литературе приводятся значения 0.199–0.201 В). Диффузионный потенциал на границе 0.01 моль/л $HClO_4$ –насыщенный раствор KCl оценивали величиной 3 мВ. В литературе отсутствуют данные о влиянии органических компонентов на диффузионный потенциал, поэтому формальные потенциалы $Np(VI)/(V)$ и $Pu(VI)/(V)$ приведены без их учета, рассматривая относительные изменения потенциала с уменьшением содержания воды, а не его абсолютное значение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости формальных потенциалов пар $Np(VI)/(V)$ и $Pu(VI)/(V)$ относительно $Ag/AgCl$ от содержания воды в смешанных растворах. В растворах вода–ацетонитрил потенциалы обеих пар снижаются соответственно от 928 и 604 до 896 и 670 мВ с уменьшением содержания воды. Вызвано это гидролизом NpO_2^{2+} и PuO_2^{2+} с ростом концентрации органического компонента. При достижении содержания воды около 30 моль/л потенциалы перестают изменяться и остаются постоянными вплоть до 12 моль/л H_2O , т.е. уменьшение концентрации воды более чем в 2 раза не влияет на потенциал $Np(VI)/(V)$ и $Pu(VI)/(V)$. Отсюда следует,

что гидратные числа одинаковые у Np(VI) и Np(V), а также у Pu(VI) и Pu(V), гидратированный катион Pu(V) существует в виде $\text{PuO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В растворах этанол–вода потенциалы пар An(VI)/(V) снижены по сравнению с потенциалами в растворах хлорной кислоты и в растворах ацетонитрил–вода. Вызвано это тем, что диэлектрическая постоянная воды равна 78, ацетонитрила – 38, этанола – 25. В растворах этанол–вода потенциалы пар Np(VI)/(V) и Pu(VI)/(V) не изменяются с ростом концентрации H_2O от 3–5 до 30 моль/л, т.е. также установлено, что гидратное число у Pu(V) равно 5.

Вопрос о причине зигзагообразного роста потенциалов пар (VI)/(V) в ряду U–Np–Pu–Am остается нерешенным. Следует обратить внимание на факт, что в случае нечетного числа свободных электронов – U(V) и Pu(V) – для удаления электрона требуется затратить энергии меньше, чем в случае четного числа свободных электронов – Np(V) и Am(V).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Konings R.J.M., Morss L.R., Fuger J.* // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Springer, 2006. Vol. 4. P. 2213–2224.
2. *David F.* // J. Less-Common Met. 1986. Vol. 121. P. 27–42.
3. *Гарнов А.Ю., Крот Н.Н., Бессонов А.А., Перминов В.П.* // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 5. С. 428.
4. *Alcock N.W., Esperas S.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977. № 9. P. 893.
5. *Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 5. С. 420.
6. *Neu M.P., Clark D.L., Corndson S.D., Scott B.L., Palmer P.D., Reily S.D., Runde W.H., Tait C.D.* Plutonium coordination chemistry with oxygen donor ligand // Actinides 97 Int. Conf.: Abstracts. Baden-Baden (Germany), Sept. 21–26, 1997. T3–B5.
7. *Бессонов А.А., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 6. С. 500.

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ОБЛУЧЕННОГО ТРИ-*n*-БУТИЛФОСФАТА

© 2022 г. И. А. Большакова^а, А. В. Пономарев^а, А. В. Смирнов^а, Е. В. Белова^{а, *}

^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
*e-mail: bl174@bk.ru

Поступила в редакцию 05.04.2022, после доработки 12.07.2022, принята к публикации 19.07.2022

Доминирующим радиолитическим превращением трибутилфосфата является отщепление бутокси- и бутил-групп с образованием продуктов рекомбинации (диспропорционирования и димеризации) соответствующих радикалов. Радиолитическое и пострadiaционное окисление азотной кислотой при температуре до 110°C вносят сопоставимый конкурентный вклад в разложение трибутилфосфата. Более высокие температуры интенсифицируют окисление и разложение радиолитических продуктов с образованием легколетучих соединений (до 30 мас% при 150°C), что увеличивает пожаро- и взрывоопасность использования облученных экстракционных смесей на основе ТБФ.

Ключевые слова: трибутилфосфат, азотная кислота, радиолитическое окисление, кислотный гидролиз, термолиз

DOI: 10.31857/S0033831122060053, **EDN:** MFSVDJ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) для извлечения U и Pu применяют экстракционный метод – Пурекс-процесс с использованием три-*n*-бутилфосфата (ТБФ), обладающего высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам. При радиолитическом и гидролизе ТБФ образуются дибутилфосфат, монобутилфосфат, фосфорная кислота и бутанол [1, 2]. Скорость гидролиза ТБФ определяется преимущественно температурой и составом растворов, тогда как при радиолитическом разложении скорость конверсии сильнее зависит от типа излучения и мощности поглощенной дозы [3]. В литературе имеются многочисленные данные о продуктах радиационно-химического разложения экстракционных систем на основе ТБФ, но они получены в различных экспериментальных условиях и трудно сравнимы [1, 4, 5].

Для практической регламентации взрывобезопасных условий проведения экстракционного цикла необходимы сведения о механизме взаимодействия компонентов облучаемых экстракционных смесей с наиболее сильным окислителем – азотной

кислотой [6, 7]. Образование продуктов разложения (фрагментации) ТБФ наблюдается как вследствие радиолитического, термолизического, нитрования и кислотного гидролиза [8–11], так и при их совместном действии. Поэтому корреляционный анализ влияния условий облучения и пострadiaционной выдержки ТБФ является предметом многих исследований [12–14]. Особое внимание заслуживают процессы, потенциально приводящие к саморазогреву экстракционной системы в автокаталитическом режиме [15–18].

Ранее мы изучали образование продуктов нитрования, нитроксилирования, гидроксигидроксилирования, деалкилирования, карбонилирования, карбоксилирования и радикальной димеризации в зависимости от поглощенной дозы электронного излучения в растворе 30% ТБФ в Изопаре-М, контактировавшем с 3.4 моль/л HNO₃ [19]. Показано, что радиационно-химический выход разложения ТБФ уменьшается с ростом поглощенной дозы излучения. Состав облученных растворов меняется и после прекращения облучения, что делает необходимым изучение разложения ТБФ в пострadiaционных превращениях экстракционных смесей. Настоящая работа посвящена изучению продуктов разложения ТБФ под

действием γ -излучения и последующего термоллиза в интервале температур 90–170°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Три-*n*-бутилфосфат (99%, Acros) очищали от остаточных спиртов и других окисляемых побочных продуктов синтеза путем промывки водным раствором, содержащим 10 г/дм³ KMnO₄ и 15 г/дм³ NaOH. Исследовали различные условия предварительной и пострадиационной обработки образцов. Для этого ТБФ насыщали 4 моль/л HNO₃ в стеклянной делительной воронке с помощью стеклянной винтовой мешалки. Проведены три повторных насыщения с равными объемами органической и водной фаз и временем каждого контакта 20 мин. Чистый ТБФ и ТБФ, насыщенный 4 моль/л HNO₃, облучали до поглощенной дозы 1 МГр. Последующий термоллиз облученных образцов проводили при температурах 90, 110, 150 и 170°C в контакте с 8 или 12 моль/л HNO₃. Объемное соотношение водной и органической фаз во время термоллиза составляло 1 : 1. Для оценки влияния избытка окислителя проведен эксперимент с соотношением водной и органической фаз 2 : 1.

Облучение образцов проводили на установке РХМ-гамма-20 (НПО «Радон») до поглощенной дозы 1 МГр при мощности дозы 9.4 ± 0.4 кГр/ч. Растворы облучали при температуре окружающего воздуха $25 \pm 2^\circ\text{C}$ в стеклянном цилиндрическом сосуде, снабженном гидрозатвором, заполненным водным раствором 4 моль/л HNO₃.

Высокотемпературный кислотный гидролиз (далее – термоллиз) проводили в автоклаве емкостью 300 см³, нагреваемом в воздушном термостате при варьировании температуры от 90 до 170°C в условиях контроля температуры и давления. Объем образцов составлял 30 мл, время выдержки в автоклаве составляло 6 ч, а объемное соотношение органической и водной (кислотной) фаз – 1 : 1 или 1 : 2.

Для определения продуктов деградации ТБФ использовали газовый хроматограф Tracer 1310 с пламенно-ионизационным детектором и квадрупольным масс-спектрометром ICQLT. Применяли капиллярные колонки Thermo TG-5MS (15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, 0.25 мкм) и TG-SQCGC (30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, 0.25 мкм, в случае пламенно-ионизационного детектора). Газом-носителем

служил гелий при постоянном потоке (1.5 мл/мин или 1.2 мл/мин в случае пламенно-ионизационного детектора). Анализ проводили в режиме разделения потоков (коэффициент разделения 10) и без разделения потоков. Время без разделения потоков составляло 1 мин, затем устанавливали коэффициент разделения 5. Температура инжектора была постоянной и составляла 275°C. Применяли следующую температурную программу печи ГХ: 50°C в течение 2 мин, далее нагрев (15°C/мин) до 320°C и выдержка при 320°C в течение 5 мин. Масс-спектрометрическое детектирование проводили при ионизации электронным ударом (70 эВ) в диапазоне масс 35–650 а.е.м. Температуру источника ионов и переходника поддерживали на уровне 200°C. Сбор данных проводили в режиме полного ионного тока (TIC). Целевые соединения идентифицировали на основании индексов удерживания (RI) и масс-спектров (RT и RI в случае пламенно-ионизационного детектора). Использовали справочную базу данных NIST 11.0 и веб-книгу NIST.

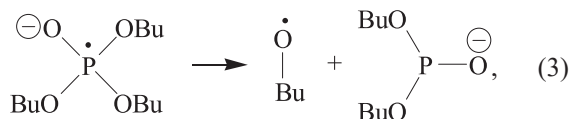
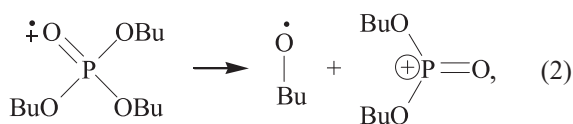
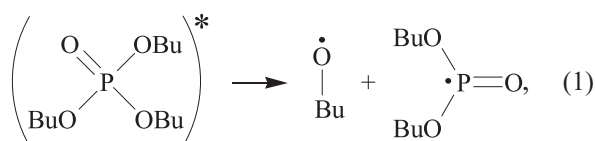
Образцы, содержавшие HNO₃, перед анализом легколетучих продуктов нейтрализовывали сухим бикарбонатом натрия в течение 12 ч и затем фильтровали. Анализ легколетучих продуктов проводили без разбавления пробы и без разделения потока. Образцы, не содержавшие HNO₃, растворяли в хлороформе (соотношение 1 : 100) и нейтрализовывали перемешиванием водным раствором бикарбоната натрия. Разделение потока 1 : 10 использовали для анализа растворов в хлороформе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

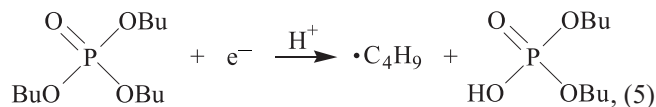
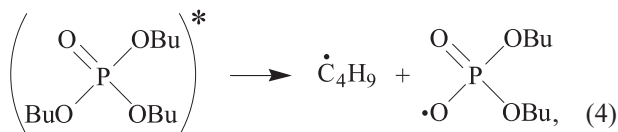
Продукты разложения ТБФ под действием γ -облучения. Методом хромато-масс-спектрометрии обнаружены следующие продукты разложения ТБФ: дибутилфосфорная кислота (ДБФК) (P1), монобутилфосфорная кислота (МБФК) (P2), нитропроизводные ($-\text{NO}_2$) и нитриты ($-\text{ONO}$) ДБФК (P3), нитраты ДБФК (P4), гидроксидибутилфосфат (гидроксипроизводные ДБФК) (P5), нитропроизводные ($-\text{NO}_2$) и нитриты ($-\text{ONO}$) ТБФ (P6), нитраты ТБФ (P7), гидроксидибутилдибутилфосфат (гидроксипроизводные ТБФ) (P8), димер ТБФ (P9).

Радиолиз ТБФ приводит к образованию трех основных продуктов – дибутилфосфата (P1), монобутилфосфата (P2) и димера (P9) (рис. 1). Выход

образования P9 составляет около 0.3 мкмоль/Дж. В свою очередь, образование P1 и P2 наблюдается с выходами 0.37 и 0.07 мкмоль/Дж соответственно. Таким образом, наблюдаемый общий выход радиолитической деградации ТБФ достигает почти 1 мкмоль/Дж, что согласуется с известными выходами деградации других органических соединений [24]. Преимущественное образование P1 и P9 свидетельствует о том, что главным радиационно-индуцируемым процессом в ТБФ является отщепление бутильных групп. Причем существуют два конкурентных процесса – отщепление бутокси-радикала и бутил-радикала. Квантово-химические расчеты [19] указывают на преимущественное отщепление бутокси-радикала. Такое отщепление вероятно в результате распада возбужденных молекул, катион-радикалов или анион-радикалов ТБФ:



Основными процессами отщепления бутил-радикала являются фрагментация возбужденных молекул ТБФ и диссоциативное присоединение электрона [19]:



Бутокси-радикалы исчезают преимущественно в реакциях отщепления водорода от алкильных групп, что подтверждается образованием *n*-бутанола (наблюдаемый выход 0.015 мкмоль/Дж). Более долгоживущие бутил-радикалы могут участвовать

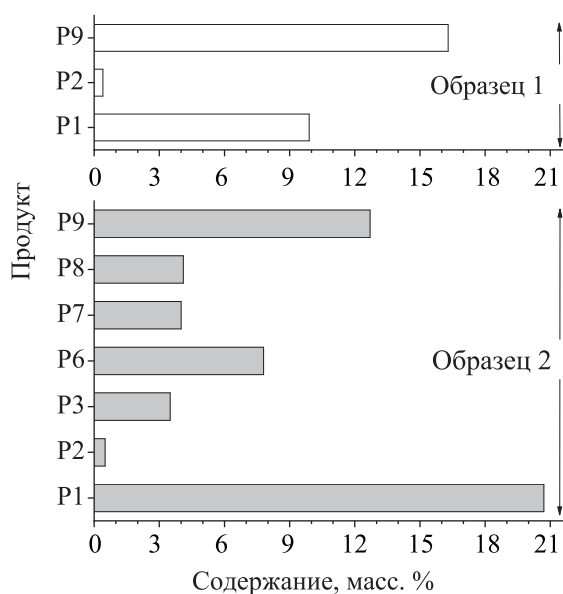


Рис. 1. Содержание основных продуктов разложения в облученных (1 МГр) образцах: 1 – ТБФ; 2 – ТБФ, предварительно насыщенный 4 моль/л HNO_3 .

в нескольких конкурентных процессах рекомбинации с образованием бутана (продукт диспропорционирования, наблюдаемый выход <0.003 мкмоль/Дж), октана (продукт димеризации, наблюдаемый выход <0.001 мкмоль/Дж) или бутил-производных ТБФ (продукты комбинации с участием фосфорсодержащих радикалов).

В образцах ТБФ, предварительно насыщенных азотной кислотой, содержание продуктов P1 и P2 существенно возрастает, а образование P9 уменьшается. В то же время в этих образцах образуются азотсодержащие (P3, P4, P6 и P7) и гидроксилсодержащие (P8) производные. Преобладают продукты, сохранившие все три бутильных заместителя. Однако в одном из этих бутильных групп атом Н замещен на группу $-\text{NO}_2$ ($-\text{ONO}$), $-\text{NO}_3$ или OH (P3, P6–P8).

Таким образом, Н-отщепление от бутильной группы становится одним из ключевых радиолитических процессов в образцах, насыщенных HNO_3 , за которым следует рекомбинация образовавшегося •ТБФ-радикала с азотсодержащим радикалом [1, 19, 20]. Основную роль играют радикалы •NO и •NO₂, однако продукты P3 и P6 также могут иметь структуру нитрозоэфиров (RO–NO) [12]. Участие радикалов •OH (возникающих по механизму прямого или косвенного действия излучения на воду и HNO_3) в образовании P8 в образцах, насыщенных HNO_3 ,

маловероятно. Эти радикалы преимущественно расходуются в быстрых реакциях с нитрит-ионами, в процессах отщепления воды от бутильных групп или в присоединении к двойным связям [21]. Соответственно, основным источником Р8 может являться гидролиз радиационно-индуцированных нитроэфиров. Длительность γ -облучения составляла около 110 ч, что достаточно для заметного вклада кислотного гидролиза во вторичные превращения радиолитических продуктов [11]. Окисление ТБФ азотной кислотой приводит к появлению спиртов и карбонильных соединений, которые также могут участвовать в образовании сложных нитрозозэфиров. Реакция радикала $\cdot\text{H}$ со спиртом или карбонильным соединением приводит к образованию алкокси-радикала [22, 23], последующая рекомбинация которого с $\cdot\text{NO}$ или $\cdot\text{NO}_2$ дает соответственно нитрозо- и нитроэфир.

Реакции радикалов $\cdot\text{ТБФ}$ с $\cdot\text{NO}$ и $\cdot\text{NO}_2$ конкурируют с процессами образования димеров Р9. Поэтому выход Р9 в образце ТБФ, насыщенном HNO_3 , существенно меньше, чем в образце без насыщения. Одновременно с этим становится шире и ассортимент продуктов (рис. 1), однако разложение ТБФ при его радиолитическом разложении оказалось более высоким по сравнению с ТБФ, насыщенным HNO_3 (рис. 2), что обусловлено известным процессом радиационно-индуцированной олигомеризации ТБФ [19, 24].

Разложение ТБФ наблюдается не только в процессе радиолитического разложения, но и в ходе последующего термолитического разложения. Рисунок 2 показывает, что любое изменение условий обработки образцов влияет на разложение ТБФ. Контакт исходного ТБФ с 4 моль/л HNO_3 в отсутствие радиолитического разложения и нагревания мало сказывается на ТБФ. Его деградация не превышает 2 мас%. Следовательно, образование продуктов в образцах ТБФ, насыщенных 4 моль/л HNO_3 , вызывается, в первую очередь, радиолитическим, а также последующими реакциями промежуточных радиолитических продуктов друг с другом и с компонентами облучаемой смеси. Радиолитическая деградация ТБФ, предварительно насыщенного азотной кислотой, оказывается меньше, чем в отсутствие кислоты. Очевидной причиной этого является быстрый захват сольватированных электронов нитратом и протоном. В результате быстрые реакции нейтрализации электронов катион-радикалом ТБФ и диссоциативного присоединения электрона к ТБФ заменяются на более медлен-

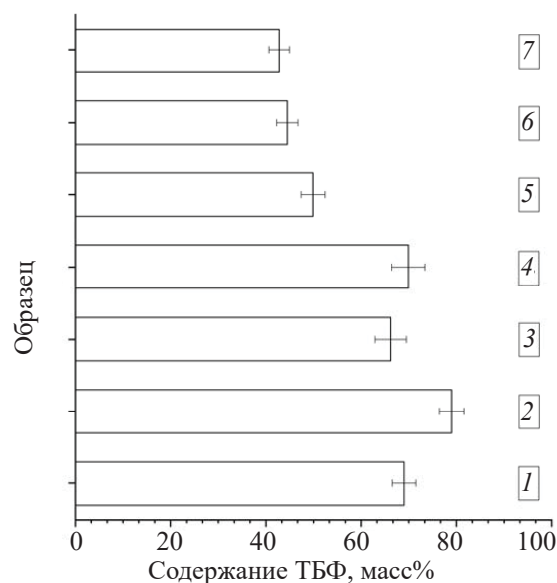


Рис. 2. Остаточное содержание ТБФ в облученных до 1 МГр (1, 2, 5–7) и необлученных (3, 4) образцах: 1 – ТБФ; 2 – ТБФ, предварительно насыщенный 4 моль/л HNO_3 ; 3 – ТБФ, нагретый при 110°C в присутствии 12 моль/л HNO_3 ; 4 – ТБФ, насыщенный 4 моль/л HNO_3 и нагретый при 150°C в присутствии 12 моль/л HNO_3 ; 5 – ТБФ, нагретый после облучения при 110°C в присутствии 8 моль/л HNO_3 ; 6 – ТБФ, нагретый после облучения при 110°C в присутствии 12 моль/л HNO_3 ; 7 – ТБФ, предварительно насыщенный 4 моль/л HNO_3 и нагретый после облучения при 150°C в присутствии 12 моль/л HNO_3 . Время нагрева 6 ч.

ные реакции ТБФ с радикалами $\cdot\text{H}$ [19, 25]. К тому же, как было отмечено выше, продукты радиолитического разложения кислоты частично подавляют димеризацию радикалов ТБФ [25–28]. Аналогичное влияние кислоты на ТБФ наблюдалось в случае радиолитического разложения под действием ускоренных электронов [19].

В настоящей работе гидролиз был ускорен нагревом. Рисунок 2 показывает, что выходы разложения ТБФ в процессе радиолитического и кислотного стимулированного термолитического разложения сопоставимы. Более того, высокотемпературное воздействие 12 моль/л HNO_3 оказывает на ТБФ большее воздействие, чем радиолитическое после предварительного контакта ТБФ с 4 моль/л HNO_3 . ТБФ, насыщенный 4 моль/л HNO_3 и затем нагретый при 150°C в присутствии 12 моль/л HNO_3 , более устойчив к деградации, чем ТБФ, нагретый при 110°C. С одной стороны, это связано с уменьшением средней концентрации HNO_3 , а с другой – с частичной регенерацией ТБФ за счет термостимулируемого распада производных ТБФ (см. ниже).

Сочетание радиолитического и последующего термического разложения интенсифицирует деградацию ТБФ. Так, в образцах 5, 6 и 7 (рис. 2) степень деструкции ТБФ составила более 50%. Как и следовало ожидать, пострадиационный термический разложение в присутствии 8 моль/л HNO_3 действует на ТБФ несколько слабее, чем в присутствии 12 моль/л HNO_3 . Сравнение содержания ТБФ в образцах, подвергнутых радиолитическому и термическому разложению, показывает, что совместное действие излучения и температуры соответствует простой сумме действий каждого из этих факторов. Например, остаточное содержание ТБФ в образце 6 (рис. 2) составляет около 45%. Судя по индивидуальным эффектам, радиолитический разложение (образец 1) способен понизить концентрацию ТБФ на 31%, а последующий высокотемпературный гидролиз (образец 3) мог бы дополнительно уменьшить остаточную концентрацию ТБФ еще на 24%. Таким образом, ожидаемая на основании суммы эффектов остаточная концентрация ТБФ в образце 6 должна составлять около 55%. Эта оценка совпадает с экспериментальным значением. Следовательно, в образце ТБФ, облученном до дозы 1 МГр и затем нагретом при 110°C в присутствии 12 моль/л HNO_3 , наблюдается аддитивное влияние радиолитического и термического разложения.

Продукты разложения ТБФ под действием термического разложения. Как и в случае радиолитического разложения, преобладающим продуктом термического разложения ТБФ является дибутилфосфат Р1 (рис. 3). В отсутствие нагрева Р1 также является главным продуктом кислотного гидролиза [1, 11, 19]. Среди продуктов термического разложения не обнаружен димер Р9. Очевидно, образование Р9 при радиолитическом разложении обусловлено преимущественно радикальным механизмом, тогда как термический разложение не приводит к появлению радикалов. Радиолитическое формирование Р9 обусловлено отмеченной выше димеризацией радикалов ТБФ, имеющих радикальный центр на одном из углеродных атомов бутильных заместителей. Пострадиационный термический разложение не может влиять на этот процесс, однако он может вызывать частичное гидролитическое разложение димера Р9. Таким образом, димер Р9 является специфическим продуктом радиолитического разложения и может служить индикатором сравнительной роли радиолитического разложения в сумме превращений ТБФ.

Выходы гидролитического формирования Р1 и Р2 монотонно увеличиваются с ростом температуры. В свою очередь, образование продуктов Р6–Р8 слабо

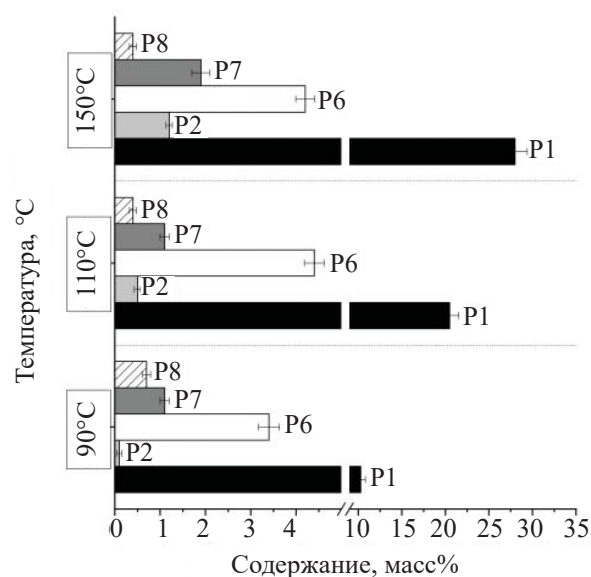


Рис. 3. Содержание основных продуктов термического разложения ТБФ в присутствии 12 моль/л HNO_3 при температуре термического разложения 90, 110, 150°C.

зависит от температуры, а зависит преимущественно от наличия HNO_3 . Вероятно, температура может влиять на накопление Р6–Р8 преимущественно за счет их термического разложения и термостимулируемого ускорения гидролиза. В частности, чем выше температура пострадиационного термического разложения, тем более заметно снижение концентрации кислоты. После термического разложения необлученного ТБФ в контакте с 12 моль/л HNO_3 остаточная концентрация кислоты в водной фазе составила около 2.7 моль/л при 90 и 110°C, а при 150°C – 1.6 моль/л.

Данные рис. 4, а демонстрируют сходный состав продуктов радиолитического и термического разложения. Основные различия состоят в том, что термический разложение при 110°C дает меньший выход Р3, а продукт Р9 не образуется. По сравнению с продуктом Р6 продукт Р3 имеет на одну бутильную группу меньше. Очевидно, радиолитический разложение при комнатной температуре ведет к более глубокому разложению ТБФ, чем кислотный гидролиз при 110°C. Основными путями дебутилизации при радиолитическом разложении являются реакции (1)–(5) [19, 24]. Отщепление бутильного и бутокси-радикалов проявляется в образовании *n*-бутана и *n*-бутанола. Эти продукты являются преобладающими легкими продуктами радиолитического разложения ТБФ как в присутствии, так и в отсутствие кислоты. Дебутилизация также проявляется в образовании *n*-октана, представляющего собой димер *n*-бутильных радикалов.

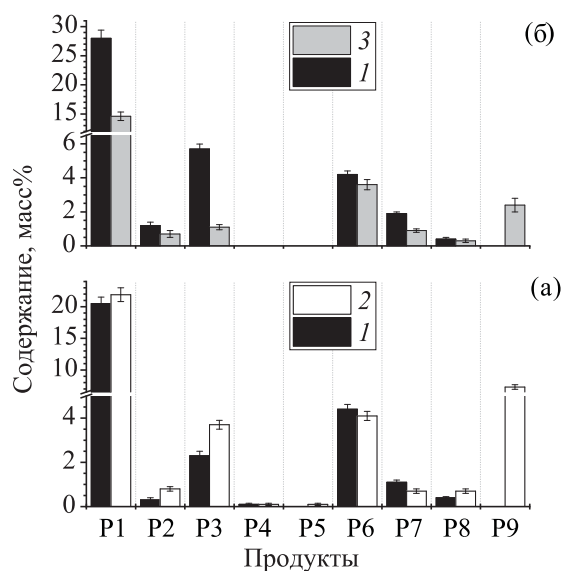


Рис. 4. Сравнение влияния пострадиационного термолиза при 110 (а) и 150°C (б) в присутствии 12 моль/л HNO_3 на состав продуктов: 1 – в исходном ТБФ; 2 – в облученном ТБФ; 3 – в ТБФ, насыщенном 4 моль/л HNO_3 и облученном.

Рис. 4, б показывает, что термолиз ТБФ в контакте с 12 моль/л HNO_3 дает более высокие выходы всех продуктов разложения ТБФ (кроме Р9) по сравнению с радиолитическим ТБФ, насыщенным азотной кислотой, и с последующим термолизом. В частности, пострадиационный высокотемпературный гидролиз может приводить к частичной регенерации ТБФ в процессах термического разложения продуктов радиолитического разложения, таких как Р6, Р7 и Р8. Например, в образце 3б (рис. 4) в стадии пострадиационного термолиза участвует меньшее количество ТБФ и большее количество производных ТБФ по сравнению с образцом 1б (рис. 4). Соответственно, радиолитические продукты неизбежно подвергаются воздействию температуры, кислоты и воды, что повышает вероятность их разложения с частичной регенерацией ТБФ.

Радиолитический и пострадиационный термолиз при $<150^\circ\text{C}$ приводят к относительно небольшому выходу легколетучих продуктов разложения ТБФ – до 2% от исходного содержания ТБФ. Главными летучими продуктами радиолитического разложения являются бутан и *n*-бутанол, тогда как термолиз добавляет к ним дибутиловый эфир и этилбензол (до 1%). Дибутиловый эфир является продуктом высокотемпературного взаимодействия бутильной и бутоксилильной групп ТБФ. Выход легколетучих продуктов резко

возрастает при температуре термолиза выше 150°C и достигает почти 30%. Таким образом, дибутиловый эфир и этилбензол могут выступать в качестве специфических индикаторов вклада высокотемпературного кислотного гидролиза в сумму превращений ТБФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В разложение ТБФ в азотнокислых растворах вносят существенные вклады как γ -радиолитический, так и термолиз. При этом ряд радиолитических и термических процессов дают одинаковые продукты. Насыщение ТБФ азотной кислотой приводит к уменьшению наблюдаемого выхода радиолитического образования димера Р9, что указывает на радикальный механизм его образования. Параллельно появляются продукты нитрования и нитроксилирования ТБФ. Более того, содержание Р9 в облученных образцах слабо зависит от пострадиационного термолиза. Предварительное насыщение ТБФ азотной кислотой стимулирует радиолитическое образование дибутилфосфата (Р1). Этот эффект связан как с иницированием параллельного кислотного гидролиза, так и с повышением роли радикалов $\bullet\text{H}$. Гидролитическое образование бутилфосфатов Р1 и Р2 зависит прежде всего от температуры, тогда как образование азотсодержащих продуктов более чувствительно к концентрации кислоты и малочувствительно к температуре термолиза. По сравнению с ТБФ продукты его радиолитической деградации менее устойчивы к действию азотной кислоты и температуры.

При температурах выше 110°C пострадиационный кислотный гидролиз стимулирует разложение радиолитических продуктов. Наименее термостойкими являются продукты радиационно-индуцированного нитрования и нитроксилирования. Кислотный гидролиз при температурах выше 110°C является основной причиной образования легколетучих продуктов, увеличивающих пожаро- и взрывоопасность операций с ТБФ-содержащими системами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводили на оборудовании Уникальной научной установки «Комплекс радиационно-химических исследований» ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по <https://doi.org/10.31857/S0033831122060053> для авторизированных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wright A., Paviet-Hartmann P.* // Sep. Sci. Technol. 2010. Vol. 45, N 12–13. P. 1753.
2. *Владимирова М.В., Куликов И.А.* Гидролиз и радиолиз три-*n*-бутилфосфата. М.: ЦНИИАтоминформ, 1984.
3. *Vladimirova M.V., Kulikov I.A., Kuprij A.A.* // At. Energy. 1992. Vol. 73, N 4. P. 788.
4. *Neace J.C.* // Sep. Sci. Technol. 1983. Vol. 18, N 14–15. P. 1581.
5. *Sharma S., Ghosh S.K., Naik D.B., Dhami P.S., Sharma J.N.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 302, N 1. P. 583.
6. *Egorov G.F., Afanas'ev O.P., Nazin E.R., Kazarinov V.E.* // Radiochemistry. 1996. Vol. 38, N 6. P. 531.
7. *Rodin A.V., Skvortsov I.V., Belova E.V., Dvoeglazov K.N., Myasoedov B.F.* // Radiochemistry. 2020. Vol. 62, N 6. P. 723.
8. *Aneheim E., Ekberg C., Fermvik A., Foreman M.R.S.J., Grüner B., Hájková Z., Kvičalová M.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29, N 2. P. 157.
9. *Peterman D.R., Mincher B.J., Riddle C.L., Tillotson R.D.* Summary Report on Gamma Radiolysis of TBP/*n*-Dodecane in the Presence of Nitric Acid Using the Radiolysis/Hydrolysis Test Loop. Idaho National Laboratory (INL). № INL/EXT-10-19866.
10. *Schulz W.W., Navratil J.D.* Science and Technology of Tributyl Phosphate: Selected Technical and Industrial Uses. New York: CRC, 1987.
11. *Vladimirova M.V., Kulikov I.A., Kuprij A.A.* // At. Energy. 1991. Vol. 70, N 2. P. 111.
12. *Mincher B.J., Modolo G., Mezyk S.P.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2009. Vol. 27, N 1. P. 1.
13. *Nash K.L., Madic C., Mathur J.N., Lacquement J.* // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Dordrecht: Springer, 2010. P. 2622.
14. *Pearson J., Nilsson M.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32. N 6. P. 584.
15. *Belova E.V., Dzhivanova Z.V., Myasoedov B.F., Stefanovsky S.V.* // MRS Adv. 2018. Vol. 3, N 21. P. 1181.
16. *Belova E.V., Dzhivanova Z.V., Smirnov A.V., Kadyko M.I., Stefanovsky S.V.* // MRS Adv. 2017. Vol. 2, N 11. P. 627.
17. *Dzhivanova Z., Kadyko M., Smirnov A., Belova E.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 321, N 2. P. 439.
18. *Dzhivanova Z.V., Smirnov A.V., Pavlov Y.S., Belova E.V.* // Prog. Nucl. Energy. 2020. Vol. 119. 103174.
19. *Serenko Y., Yudin N.V., Gritcenko R.T., Rodin A.V., Belova E.V., Ponomarev A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2021. Vol. 185. 109495.
20. *Tripathi S.C., Ramanujam A., Gupta K.K., Bindu P.* // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36, N 13. P. 2863.
21. *Makarov I.E., Ponomarev A.V.* // Ionizing Radiation Effects and Applications. London: InTech, 2018. Ch. 5.
22. *Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Ponomarev A.V.* // High Energy Chem. 2021. Vol. 55, N 5. P. 393.
23. *Vlasov S.I., Ponomarev A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2021. Vol. 184. 109460.
24. *Woods R., Pikaev A.* Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing. New York: Wiley, 1994. 552 p.
25. *Kim J.C., Kim D.H., Kim D.K., Kim Y., Makarov I.E., Pikaev A.K., Ponomarev A.V., Seo Y.T., Han B.* // High Energy Chem. 1999. Vol. 33, N 6. P. 359.
26. *Balcerzyk A., El Omar A.K., Schmidhammer U., Pernot P., Mostafavi M.* // J. Phys. Chem. A. 2012. Vol. 116, N 27. P. 7302.
27. *Musat R., Denisov S.A., Marignier J.-L., Mostafavi M.* // J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 122, N 7. P. 2121.
28. *Tian M.-K., Tang S.-L., Tang H.-B., Ju X.-H.* // J. Chem. 2020. Vol. 2020. 2012417.

ВЛИЯНИЕ ИЗОПАРА-М НА РАДИАЦИОННУЮ И ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕГРАДАЦИЮ ТБФ В РАСТВОРАХ

© 2022 г. М. М. Белова^а, А. В. Пономарев^б, А. В. Смирнов^б, Е. В. Белова^{б,*}

^а *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9*

^б *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4*

**e-mail: bl174@bk.ru*

Поступила в редакцию 14.04.2022, после доработки 05.07.2022, принята к публикации 12.07.2022

Исследована пострадиационная (доза 1 МГр) термическая и гидролитическая стойкость 30 об% растворов трибутилфосфата в Изопаре-М при 90–170°C в контакте с водным раствором 8–12 моль/л HNO₃. Изопарафины участвуют в радиолитической деградации ТБФ преимущественно за счет радикальных процессов алкилирования и гидрирования. Пострадиационный кислотный гидролиз вызывает деградацию азотсодержащих продуктов радиолитического распада, приводя к частичной регенерации дибутилфосфата и монобутилфосфата. Нагрев дополнительно стимулирует деалкилирование продуктов с образованием легколетучих углеводородов, что повышает пожаро- и взрывоопасность высокотемпературных операций с облученными растворами.

Ключевые слова: три-*n*-бутилфосфат, Изопар-М, азотная кислота, радиолитический распад, термолиз, гидролиз.

DOI: 10.31857/S0033831122060065, **EDN:** MFUMCE

ВВЕДЕНИЕ

При переработке отработавшего ядерного топлива экстракционная смесь [1] подвергается высоким радиационным и химическим нагрузкам, которые приводят к образованию и накоплению в ней продуктов, ухудшающих ее гидродинамические и селективные свойства. В связи с этим экстракционную смесь постоянно регенерируют внутри экстракционного цикла путем промывки содой, однако часть продуктов деградации не удаляется при такой обработке и постепенно накапливается в ней. Радиолитический распад вызывает деградацию не только экстрагента, но и углеводородных разбавителей. Наиболее негативное влияние на экстракционные свойства оказывают продукты окисления (в частности, нитрования) и алкилирования ТБФ [1]. Экстрагент и разбавитель обладают разной устойчивостью к действию ионизирующего излучения, температуры и окислительно-восстановительных агентов [2–4], а продукты их разложения влияют друг на друга в зависимости от состава раствора и условий экспе-

римента [5]. Поэтому необходим детальный анализ корреляций между условиями эксплуатации, экстракционной эффективностью и устойчивостью к разложению экстракционной смеси [6–8].

Ранее мы провели комплексное исследование пострадиационной стойкости экстрагента ТБФ [9]. В настоящей работе изучены растворы 30 об% ТБФ в Изопаре-М с целью определения условий образования воспламеняющихся продуктов, определяющих пожаро- и взрывобезопасность технологических процессов. Анализировали продукты деградации ТБФ и Изопара-М в отсутствие и в присутствии HNO₃ в условиях γ -радиолитического распада и последующего кислотного гидролиза (в контакте с 8–12 моль/л HNO₃) при температурах 90–170°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Три-*n*-бутилфосфат (99%, Acros) очищали от остаточных спиртов и других окисляющихся побочных продуктов синтеза по методике, описанной в работе [9]. Раствор 30 об% ТБФ в изопарафиновом

разбавителе Изопар-М (Exxon Mobil, далее – изо-парафины) насыщали водным раствором 4 моль/л HNO_3 в стеклянной делительной воронке со стеклянной винтовой мешалкой. Насыщение проводили три раза при равных объемах органической и водной фаз и времени каждого контакта 20 мин.

Образцы облучали на установке РХМ-гамма-20 (НПО «Радон») при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ в стеклянном цилиндрическом сосуде с гидрозатвором, заполненным водным раствором 4 моль/л HNO_3 . Мощность поглощенной дозы составляла 9.4 ± 0.4 кГр/ч, а интегральная поглощенная доза – 1 МГр.

Термолиз облученных образцов проводили в автоклаве емкостью 300 см^3 , нагреваемом в воздушном термостате при температурах 90, 110, 150 и 170°C в контакте с 8 или 12 моль/л HNO_3 . Образцы (30 мл) выдерживали в автоклаве 6 ч. Использовали равные объемы органической (экстрагент в разбавителе) и водной фаз (водный раствор кислоты). Для оценки влияния избытка окислителя использовали соотношение водной и органической фаз 2 : 1.

Продукты разложения экстракционной смеси анализировали на ИК спектрометре IR Prestige-21 (Shimadzu) в однолучевом режиме. Спектры регистрировали, используя стекла CaF_2 и кювету со свинцовой прокладкой толщиной 0.129 мм. Концентрацию различных соединений определяли по интенсивности поглощения с использованием калибровочных кривых: $-\text{NO}_2$ 1552 см^{-1} (2-нитропропан), $-\text{ONO}_2$ 1629 см^{-1} (изопропилнитрат), $-\text{COOH}$ 1730 см^{-1} (нонановая (пеларгоновая) кислота), $-\text{CO}$ 1720 см^{-1} (4-метил-2-пентанон), $-\text{COOR}$ 1740 см^{-1} (гексилбутират). Присутствие кетонов в пробах доказано качественной реакцией 4-метил-2-пентанона с 2,4-динитрофенилгидразином по исчезновению полосы поглощения карбонильной группы и появлению полос поглощения группы $-\text{NH}$ (3324 и 3108 см^{-1}). Аналогичные полосы поглощения наблюдаются и в облученных пробах при взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином. Количественный анализ основывался на стандартной процедуре построения калибровочных зависимостей светопоглощения.

Для разделения и идентификации продуктов использовали газожидкостный хроматограф Thermo Scientific Trace 1310 с моноквадропольным анализатором ISQ 8000 и ионизацией электронным уда-

ром (70 эВ). Применяли колонку Thermo (TG-5MS, $15\text{ м} \times 0.25\text{ мм}$) с соотношением полидифенилсилоксан/полидиметилсилоксан = 5 : 95. Температура испарителя составляла 275°C , нагрев термостата – от 50 до 320°C , объем пробы 0.5 мкл. При подготовке образцов и идентификации продуктов использовали методику, изложенную в работе [9].

Состав экстракционных смесей и условия их обработки представлены в тексте в виде кратких обозначений. E30 обозначает 30 об% ТБФ в Исопаре-М. S4 указывает на предварительное (до радиолитического насыщения экстракционной смеси 4 моль/л HNO_3 . D1 обозначает поглощенную дозу 1 МГр. T90, T110, T150 и T170 обозначают термолиз экстракционной смеси при соответствующей температуре ($^\circ\text{C}$). A8 и A12 обозначают концентрацию азотной кислоты в контактирующем водном растворе (8 или 12 моль/л соответственно) при пострadiaционном термолизе. Литера W указывает, что объемное соотношение водной и органической фаз при термолизе было 2 : 1; во всех остальных случаях соотношение было 1 : 1. Например, E30/S4/D1/T110/A12 означает 30 об% раствор ТБФ в Исопаре-М, предварительно насыщенный 4 моль/л HNO_3 , облученный при 1 МГр, а затем подвергнутый термолизу при 110°C в присутствии 12 моль/л HNO_3 при соотношении водной и органической фаз 1 : 1. Все последующие рисунки относятся к образцам серии E30/ (30 об% ТБФ в Исопаре-М). Для краткости обозначения E30/ на рисунках опущены.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радиолиз. Методом хромато-масс-спектрометрии (см. Дополнительные материалы) обнаружены следующие продукты разложения ТБФ в Исопаре-М (табл. 1). Продукты P1–P9 ранее были идентифицированы в облученном ТБФ без разбавителя [9]. Присутствие разбавителя приводит к появлению специфических продуктов радиолитического разложения – алкилпроизводных P10–P12, различающихся длиной, положением и числом алкильных групп. В таблице используются обозначения: Bu – бутильная группа, R₁, R₂ и R₃ – другие алкильные группы.

В исследуемых образцах E30/D1 содержание Исопара-М составляет 70 об% (63.9 мас%). Соответственно, электронная доля разбавителя почти

Таблица 1. Продукты деградации смеси 30% ТБФ в Изопаре-М

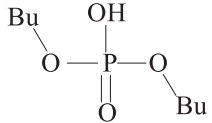
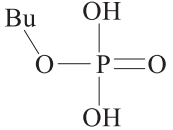
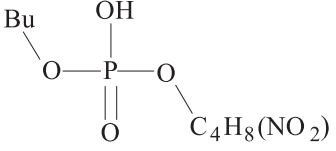
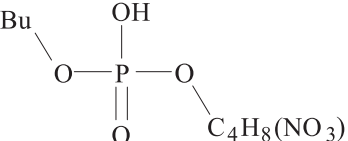
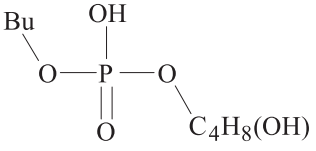
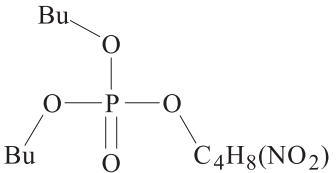
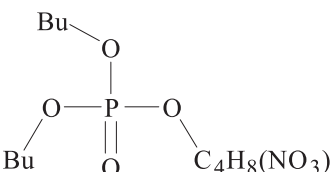
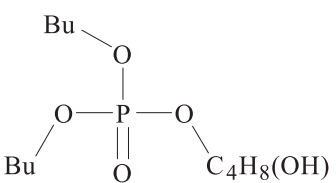
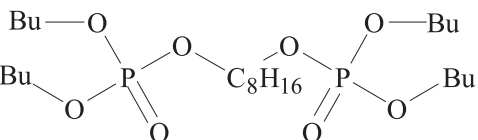
Соединение	Обозначение
	Дибутилфосфорная кислота (ДБФК) – P1
	Монобутилфосфорная кислота (МБФК) – P2
	Нитропроизводные (–NO ₂) и нитриты (–ONO) ДБФК – P3
	Нитраты ДБФК – P4
	Гидроксibuтилбутилфосфат – P5
	Нитропроизводные (–NO ₂) и нитриты (–ONO) ТБФ – P6
	Нитраты ТБФ – P7
	Гидроксibuтилдибутилфосфат – P8
	Димер ТБФ – P9

Таблица 1. (Продолжение)

Соединение	Обозначение
	Продукт алкилирования ТБФ – P10
	Продукт алкилирования ТБФ – P11
	Продукт алкилирования димера – P12

вдвое выше, чем ТБФ. Однако вопреки электронным долям деградация ТБФ в облученном образце E30/D1 интенсивнее, чем изопарафинов – радиоллиз при 1 МГр вызывает снижение концентрации ТБФ и изопарафинов примерно на 14 и 8% соответственно. Следовательно, разбавитель в данном образце не препятствует разложению ТБФ. Напротив, ТБФ служит более эффективным акцептором энергии и заряда и тем самым предоставляет физическую и химическую защиту для изопарафинов. При этом разбавитель участвует в образовании продуктов радиолитической деградации ТБФ. Радиоллиз изопарафинов служит источником алкильных радикалов, чья перекрестная рекомбинация с радикалами ТБФ обеспечивает образование продуктов P10–P12 (рис. 1). Содержание алкилпроизводных ТБФ в облученном образце E30/D1 близко к 14%, тогда как доля изопарафиновых производных, не содержащих фосфора, не превышает 3%. Наблюдаемый эффект может быть частично обусловлен более низкой молярной массой компонентов Изопара-М и соответственно меньшей массовой долей новых алкильных групп в радиолитических продуктах P10–P12. Вместе с тем, ТБФ обладает более низкими потенциалами ионизации и возбуждения по сравнению с отдельными компонентами разбавителя, что

способствует частичному переносу энергии и заряда от компонентов ИП к молекулам ТБФ.

Радиоллиз образца E30/S4/D1 приводит к снижению содержания ТБФ и разбавителя почти на 7.5 и 19% соответственно. Таким образом, разбавитель менее устойчив к действию продуктов радиолита

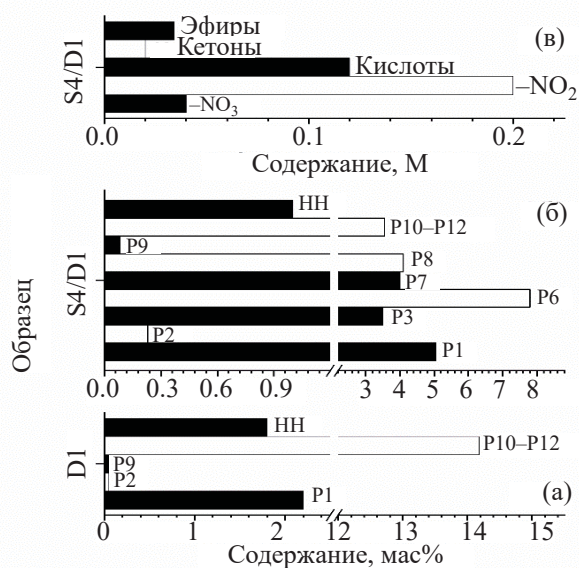


Рис. 1. Содержание продуктов деградации в облученных образцах E30/D1 (а) и E30/S4/D1 (б, в); HH – углеводороды тяжелее компонентов разбавителя. Групповой состав продуктов (в) в образце E30/S4/D1 представлен по данным ИК спектроскопии.

азотной кислоты. Вследствие этого радиолитическая деградация ТБФ при одновременном присутствии кислоты и разбавителя снижается. Основной вклад в наблюдаемый защитный эффект обусловлен присутствием кислоты – предварительное насыщение обеспечивает меньшее радиолитическое разложение ТБФ даже в отсутствие изопарафинов [9, 10]. Благодаря кислотнo-стимулируемому подавлению реакций между радикалами ТБФ и изопарафинами в образце E30/S4/D1 наблюдается примерно равное содержание алкилпроизводных ТБФ (рис. 1) и продуктов рекомбинации алкильных радикалов друг с другом (3.5 и 2–3%).

Наряду с P10–P12 среди продуктов конверсии ТБФ в образце E30/D1 наблюдаются дибутилфосфат P1, монобутилфосфат P2 и димер P9 (рис. 1, а). Относительное содержание P1, P2 и P9 в присутствии 70% разбавителя намного ниже, чем в неразбавленном ТБФ [9]. Наибольший эффект разбавления изопарафинами наблюдается для P9. Очевидная причина снижения выхода димера P9 состоит в том, что димеризация радикалов ТБФ в растворе частично подавляется вследствие их участия в реакциях рекомбинации с алкильными радикалами.

Присутствие азотной кислоты в облучаемом растворе (образец E30/S4/D1) приводит к более сложному составу радиолитических продуктов, прежде всего за счет появления азотсодержащих и кислотсодержащих соединений, нетипичных для радиолитического неразбавленного ТБФ (рис. 1, б, в). Прямое и косвенное действия излучения на азотную кислоту генерирует радикалы $\bullet\text{NO}$, $\bullet\text{NO}_2$ и $\bullet\text{NO}_3$ [11], которые вовлекаются в реакции с алкильными радикалами. Как следствие, наблюдается снижение выхода алкилпроизводных ТБФ – содержание P10–P12 понижается с 14.2 (рис. 1, а) до 3.5% (рис. 1, б). Вместе с тем, кислота способствует повышению выходов бутилфосфатов P1 и P2, а также небольшому снижению содержания димеров P9. Более эффективное отщепление бутильных групп от ТБФ связано как с увеличением роли реакций радикалов $\bullet\text{H}$ (за счет конверсии электронов в $\bullet\text{H}$ в присутствии кислоты [6, 11]), так и с кислотным гидролизом, происходящим во время длительного γ -облучения (около 106 ч).

Пострадиационный термолиз. Данные рис. 2 показывают существенное влияние условий пострадиационного термолиза на соотношение продуктов

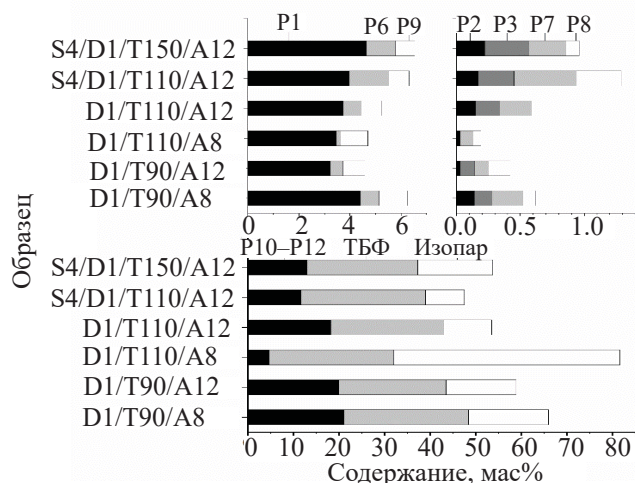


Рис. 2. Содержание ТБФ, Изопара-М и основных производных ТБФ в облученных до дозы 1 МГр образцах, подвергнутых пострадиационному термолизу.

деградации растворов. Кислотный гидролиз при 90–150°C как после облучения, так и без облучения дает такие же фосфорсодержащие продукты, что и радиолитический, за исключением соединений P9–P12. При этом независимо от условий термолиза дибутилфосфат (P1) является доминирующим продуктом (рис. 2).

Предварительное насыщение растворов азотной кислотой способствует более эффективному образованию P6 в радиолитических процессах (образцы E30/S4/D1/T110/A12 и E30/S4/D1/T150/A12). Однако P6 обладает невысокой термической и гидролитической стойкостью и, как следствие, высокая температура пострадиационного кислотного гидролиза стимулирует его частичное разложение. Выход димера P9 почти в полтора раза выше в облученных растворах, изначально не содержащих HNO_3 . Этот эффект свидетельствует о расходовании первичных радикалов ТБФ в реакциях с азотсодержащими радикалами, в результате чего появляются P2, P3, P6 и P7. В свою очередь, отсутствие азотсодержащих радикалов обеспечивает более эффективное образование димеров P9. Образование гидролитического продукта P8 [9, 10] стимулируется как предварительным насыщением образцов азотной кислотой, так и их пострадиационным контактом с 12 моль/л HNO_3 . Однако содержание P8 убывает на стадии пострадиационного термолиза. Сложные корреляции между составом продуктов и условиями обработки определяются конкуренцией многих химических процессов с участием воды, кислоты,

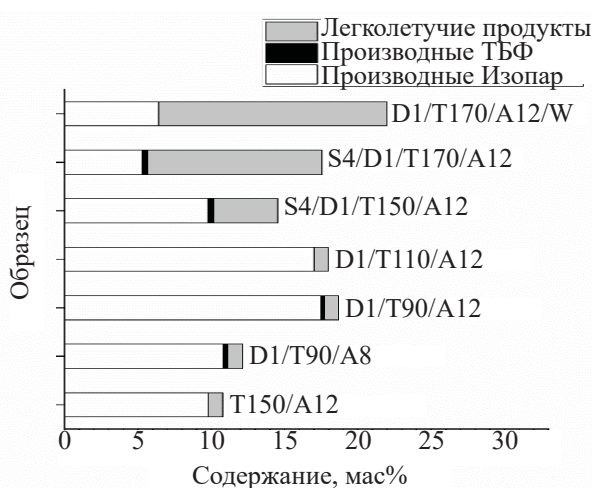


Рис. 3. Содержание летучих соединений и жидких продуктов окисления изопарафинов (жирные спирты, простые эфиры, карбонильные соединения) и ТБФ (кроме продуктов, представленных на рис. 2) в исследованных образцах.

изоалканов, ТБФ и продуктов их превращений. В частности, уменьшение содержания продуктов Р6–Р8 с ростом температуры (от 110 до 150°C) указывает на их термическую нестабильность.

В облученных растворах соотношение экстрагента и разбавителя мало отличается от исходного (30 : 70). Однако пострадиационный нагрев всего до 90°C существенно изменяет это соотношение, в первую очередь за счет уменьшения фракции изопарафинов. В образцах, подвергнутых термолузу при 150°C, содержание разбавителя составляет чуть меньше половины объема раствора, а после нагрева до 170°C доля исходных изопарафинов снижается до 15–20% (рис. 3).

Превращения разбавителя. При температуре до 110°C кислотный гидролиз облученных образцов, предварительно насыщенных азотной кислотой, так же как и кислотный гидролиз необлученных образцов, не приводит к существенному образованию легких продуктов разложения изопарафинов. В облученных образцах без стадии термолуза обнаруживается около 1–1.5 мас% легколетучих продуктов фрагментации разбавителя и ТБФ. Основными низкомолекулярными продуктами в неразбавленном ТБФ являются *n*-бутан и *n*-бутанол, возникающие в результате радиолитического дебутилирования ТБФ. В свою очередь, в углеводородных растворах ТБФ в составе радиолитических продуктов наблюдаются также алканы C₁–C₈.

При температурах выше 110°C пострадиационный термолузу усиливает образование низкомолекулярных продуктов. Их выход быстро увеличивается с ростом температуры и достигает 16–17 мас% при 170°C (рис. 3). Кроме того, образованию легколетучих соединений способствует повышение соотношения водной и органической фаз в процессе пострадиационного гидролиза с 1 : 1 до 2 : 1 (образец E30/S4/D1/T110/A12/W на рис. 3).

Помимо легколетучих продуктов, облученные смеси содержат также высокомолекулярные соединения (обозначены НН на рис. 1), молекулы которых тяжелее, чем продукты рекомбинации первичных алкильных радикалов с радикалами ТБФ. Образование таких тяжелых продуктов обусловлено реакциями с участием крупных алкильных радикалов, появляющихся в результате присоединения первичных радикалов к двойным связям. Накопление непредельных соединений характерно для радиолуза алканов и обусловлено как прямым действием радиолуза (отщеплением H₂), так и диспропорционированием радикалов [12]. Непредельные продукты также могут участвовать в пострадиационном термостимулируемом образовании высокомолекулярных соединений по ионному механизму, в частности, посредством поликонденсации [10, 13]. Радиолитические превращения разбавителя в отсутствие HNO₃ приводят к образованию продуктов с большей молекулярной массой по сравнению с образцами, предварительно насыщенными азотной кислотой. Вместе с тем, в образцах, не содержащих HNO₃, высокомолекулярных продуктов почти в 2–2.5 раза меньше, чем легколетучих продуктов в образцах, содержащих HNO₃. Среди продуктов фрагментации разбавителя в образцах, предварительно насыщенных HNO₃, присутствуют жирные спирты, эфиры, карбонильные соединения (рис. 1). Их содержание зависит от температуры пострадиационного термолуза – с ростом температуры в интервале 90–110°C их содержание увеличивается, а при более сильном нагреве – уменьшается. Вероятной причиной этого эффекта является термическая нестабильность продуктов, а также их участие в гидролитических реакциях [10]. В необлученной пробе после термолуза при 150°C образуется такое же количество продуктов деградации разбавителя, как и в облученной пробе после термолуза при 90°C (рис. 3).

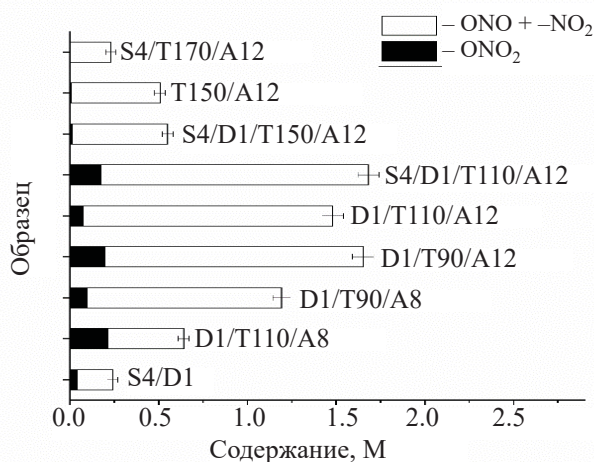


Рис. 4. Содержание продуктов с группами $-\text{NO}_3$ и $-\text{NO}_2$ в исследованных образцах.

По данным хроматографии и ИК спектроскопии, содержание нитросоединений и нитрозоэфиров значительно выше содержания органических нитратов. Нитраты присутствуют преимущественно в облученных растворах (рис. 4) и практически отсутствуют в растворах, подвергнутых термолузу при $150\text{--}170^\circ\text{C}$. В последнем случае наблюдается пониженное содержание нитропроизводных. Таким образом, образующиеся в растворе нитраты и нитропроизводные обладают низкой термической стабильностью. Преобладание нитропроизводных в облученных растворах связано с радиолитическим превращением азотной кислоты в радикал $\bullet\text{NO}_2$ [10] и последующими реакциями $\bullet\text{NO}_2$, как с алкильными радикалами, так и с радикалами ТБФ. Радикал $\bullet\text{NO}_3$ может участвовать в прямом радиолитическом образовании нитратов. Он возникает на начальной стадии радиолуза за счет переноса электрона от нитрата к катион-радикалам [14–16]. Образование нитратов возможно и при взаимодействии $\bullet\text{NO}_2$ с кислородсодержащими продуктами окисления раствора [10].

Сложные эфиры образуются в следовых количествах независимо от условий эксперимента. Рисунок 5 показывает, что образование карбоновых кислот в основном определяется стадией термолуза. Радиолуз вносит незначительный вклад в образование карбоновых кислот, либо карбоновые кислоты разлагаются в радиолитических процессах. Например, в образце E30/S4/D1/T150/A12 наблюдаемый выход карбоновых кислот такой же, как и в необлученных

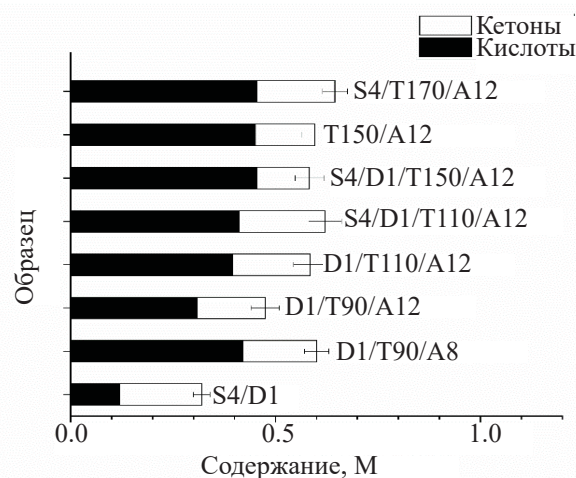


Рис. 5. Влияние условий обработки образцов на содержание кетонов и карбоновых кислот.

образцах E30/T150/A12 и E30/S4/T170/A12 (рис. 5). При термолузе образуется $0.30\text{--}0.46$ моль/л карбоновых кислот независимо от температуры и концентрации HNO_3 . Содержание кетонов мало зависит от условий обработки и последовательности контакта с азотной кислотой и составляет $0.13\text{--}0.21$ моль/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования продуктов разложения раствора 30% ТБФ в Изопаре-М под действием γ -радиолуза и последующего термолуза в присутствии $8\text{--}12$ моль/л HNO_3 показали, что корреляции между составом продуктов и условиями обработки определяются конкуренцией многих химических процессов с участием воды, кислоты, изоалканов, ТБФ и продуктов их превращений. Поглощение энергии γ -излучения при комнатной температуре до дозы 1 МГр, а также термолуз до температуры 110°C не приводят к сильному газообразованию. Они почти аддитивно влияют на разложение ТБФ и приводят к образованию практически одних и тех же продуктов. В среднем продукты радиолитической конверсии разбавителя в неподкисленных растворах обладают большей молекулярной массой, чем в пробах, насыщенных азотной кислотой. Кроме того, радиолуз порождает ряд нестабильных продуктов, в первую очередь NO_2 - и NO_3 -производных, менее устойчивых к термолузу по сравнению с ТБФ. При температурах выше 110°C , а также при избытке HNO_3 пострадиационный термолуз уси-

ливает образование легколетучих продуктов – до 16–17 мас% при 170°C.

Разбавитель участвует в образовании продуктов радиолитической деградации ТБФ и тем самым не проявляет функций радиационной защиты в отсутствие HNO_3 . По сравнению с ТБФ изопарафины являются менее стойкими к действию радикальных продуктов радиолитической азотной кислоты. Как следствие, совместное присутствие кислоты и изопарафинов значительно уменьшает радиолитическую деградацию ТБФ, причем основной вклад в защитный эффект обусловлен присутствием кислоты. Изопар-М, а также продукты его радиолитической деградации довольно восприимчивы к нагреву. В образцах, подвергнутых термолитической деградации при 150°C, содержание разбавителя составляет чуть меньше половины объема раствора, а после нагрева до 170°C доля исходных изопарафинов снижается до 15–20%. Температура вносит основной вклад в гидролитическое образование бутилфосфатов Р1 и Р2, в то время как образование N- и O-содержащих продуктов в основном определяется концентрацией кислоты. Более того, продукты радиолитической конверсии ТБФ более чувствительны к азотной кислоте и температуре, чем исходный ТБФ. Специфическими индикаторами вклада радиолитической конверсии ТБФ в исследованных растворах ТБФ могут служить *n*-бутан (и его гомологи до октана включительно), *n*-бутанол и фосфорсодержащие продукты Р9–Р12, чья концентрация мало зависит от условий термолитической деградации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводили на оборудовании Уникальной научной установки «Комплекс радиационно-химических исследований» ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по <https://doi.org/10.31857/S0033831122060065> для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Егоров Г.Ф.* Радиационная химия экстракционных систем. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 206.
2. *Rodin A.V., Skvortsov I.V., Belova E.V., Dvoeglazov K.N., Myasoedov B.F.* // *Radiochemistry*. 2020. Vol. 62, N 6. P. 723.
3. *Aneheim E., Ekberg C., Fermvik A., Foreman M.R.S.J., Grüner B., Hájková Z., Kvičalová M.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2011. Vol. 29, N 2. P. 157.
4. *Vladimirova M.V., Kulikov I.A., Kuprij A.A.* // *At. Energy*. 1991. Vol. 70, N 2. P. 111.
5. *Wright A., Paviot-Hartmann P.* // *Sep. Sci. Technol.* 2010. Vol. 45, N 12–13. P. 1753.
6. *Nash K.L., Madic C., Mathur J.N., Lacquement J.* // *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Dordrecht: Springer, 2010. P. 2622.
7. *Mincher B.J., Modolo G., Mezyk S.P.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2009. Vol. 27, N 1. P. 1.
8. *Dzhivanova Z., Kadyko M., Smirnov A., Belova E.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2019. Vol. 321, N 2. P. 439.
9. *Большакова И.А., Пономарев А.В., Смирнов А.В., Белова Е.В.* // *Радиохимия*. 2022. Vol. 64, № 6. С. 1.
10. *Serenko Y., Yudin N.V., Gritcenko R.T., Rodin A.V., Belova E.V., Ponomarev A.V.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2021. Vol. 185. 109495.
11. *Shin H.-S., Kim Y.-R., Ponomarev A.V.* // *Mendeleev Commun.* 2001. Vol. 11, N 1. P. 21.
12. *Metreveli A.K., Ponomarev A.V.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2016. Vol. 124. P. 212.
13. *Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Ponomarev A.V.* // *High Energy Chem.* 2021. Vol. 55, N 5. P. 393.
14. *Balcerzyk A., El Omar A.K., Schmidhammer U., Pernot P., Mostafavi M.* // *J. Phys. Chem. A*. 2012. Vol. 116, N 27. P. 7302.
15. *Musat R., Denisov S.A., Marignier J.-L., Mostafavi M.* // *J. Phys. Chem. B*. 2018. Vol. 122, N 7. P. 2121.
16. *Tian M.-K., Tang S.-L., Tang H.-B., Ju X.-H.* // *J. Chem.* 2020. Vol. 2020. 2012417.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА НОВЫМИ РЕАГЕНТАМИ КЛАССА ФОСФОРИЛКЕТОНОВ

© 2022 г. А. М. Сафиулина^{а,*}, А. А. Семенов^а, А. В. Лизунов^а, И. Г. Лесина^а,
Е. И. Горюнов^б, И. Б. Горюнова^б, Г. В. Бодрин^б, В. К. Брель^б, И. Г. Тананаев^{б, 2}

^а *Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А. А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а*

^б *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1*

² *Кольский научный центр РАН, 184209, Апатиты Мурманской обл., ул. Ферсмана, д. 14*

² *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19
e-mail: amsafulina@bochvar.ru

Поступила в редакцию 14.04.2022, после доработки 08.10.2022, принята к публикации 10.10.2022

С помощью 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она суммарный концентрат тяжелых лантанидов, цирконий, скандий, а также эманулирующие уран и торий из растворов вскрытия эвдиалитового рудного концентрата в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса могут быть извлечены. Метод позволяет разделять компоненты редкометалльного сырья различного происхождения и получать концентраты, удобные для дальнейшей переработки. Предлагаемый новый реагент класса фосфорилкетон может быть успешно применен при экстракционной переработке минерального и техногенного сырья, позволяя извлекать и концентрировать редкоземельные металлы, а также отделять их от сопутствующих примесей, в частности, от радиоактивных урана, тория и продуктов их распада.

Ключевые слова: уран, торий, лантаниды, редкоземельные металлы, экстракция, переработка, извлечение, разделение, фосфорорганические экстрагенты, фосфорилкетоны, минеральное и техногенное сырье, эвдиалит, фосфогипс.

DOI: 10.31857/S0033831122060077, **EDN:** MFWOUY

При переработке минерального сырья, содержащего редкоземельные и редкие металлы (РЗМ и РМ), как природного, так и техногенного происхождения образуются низкоактивные радиоактивные отходы (РАО), обусловленные в основном присутствием эманулирующих урана и тория. Требованиями органов государственного регулирования предусматривается передача этих РАО на хранение с последующим захоронением, что существенно снижает экономическую эффективность производства концентратов и другой продукции на основе РМ и РЗМ, а также привлекательность проектов по созданию новых производств [1–3]. При этом в получаемых отходах содержатся ценные компоненты – уран и торий, которые могут быть выделены и примене-

ны в ядерном топливном цикле атомных электростанций. Использование перспективного торий-уранового топливного цикла позволит существенно расширить топливную базу отечественной атомной энергетики [4–8]. Таким образом, выделение РМ и РЗМ как в виде концентратов, так и в индивидуальной форме является актуальной радиохимической задачей.

В силу острой дефицитности и высокой стоимости РМ и РЗМ приходится рассматривать в качестве исходного сырья для их получения не только традиционное полиметаллическое сырье, но также и новые природные и техногенные источники этих металлов. В этом отношении интересен, например, минерал эвдиалит, который является сложным сили-

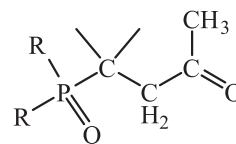
катом натрия, кальция и циркония [9–13]. Эвдиалит содержит до 2.5% лантанидов, причем в нем высоко содержание металлов «тяжелой» иттриевой подгруппы, наиболее ценной, дефицитной и востребованной атомной энергетикой, так как гадолиний и эрбий широко применяются в качестве выгорающих поглотителей в твэлах АЭС [14–16]. Эвдиалит широко представлен среди минералов месторождений Кольского полуострова [12], содержит помимо РЗМ ценные уран, торий, цирконий и скандий, кроме того, он легко вскрывается кислотами даже без предварительной активации, что упрощает его переработку [13]. Переработка эвдиалита с целью извлечения из него РЗМ рассмотрена, в частности, в работах [17–20].

Из техногенного сырья, содержащего редкие металлы, очень важным потенциальным сырьевым источником является так называемый фосфогипс – крупнотоннажный отход переработки апатита, в котором концентрируется большая часть содержащихся в нем РЗМ [21, 22]. Помимо собственно гипса (сульфата кальция), фосфогипс содержит также значительные количества остаточной фосфорной кислоты, фтора, железа, алюминия и стронция. Содержание РЗМ в фосфогипсе невелико (0.3–1%), но его переработка представляет интерес также для попутного получения высококачественных стройматериалов и для решения важной экологической проблемы, связанной с накоплением огромных количеств фосфогипса в отвалах производств минеральных удобрений и фосфорной кислоты. Ранее нами исследована экстракция редкоземельных элементов, урана(VI) и тория(IV) из растворов вскрытия фосфогипса рядом известных фосфорорганических соединений: трибутилфосфатом, триоктилфосфиноксидом, бис(2-этилгексил)фосфорной кислотой, а также фосфорилкетонем – 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-оном [23]. Установлено, что наиболее эффективным реагентом для получения коллективного концентрата лантанидов является указанный фосфорилкетон [23].

При переработке сырья, содержащего редкие металлы в достаточно низких концентрациях, особенно важен выбор правильной технологии, которая позволяла бы как концентрировать ценные компоненты, так и очищать их от попутно извлекаемых металлов. Кроме того, важно обеспечить возможность селективного выделения индивидуальных элементов с необходимым уровнем чистоты из concentra-

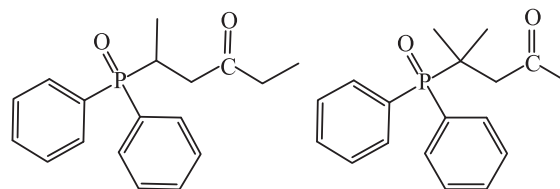
тов. Жидкостная экстракция, применяемая в технологии редких металлов, не всегда отвечает всей совокупности требований, включая экономическую целесообразность и экологическую приемлемость процесса [24, 25]. Одним из важнейших способов управлять технологическим процессом гидрометаллургической переработки редкометалльного сырья является выбор экстрагента. Традиционно используемые нейтральные фосфорорганические реагенты, в частности, трибутилфосфат, имеют довольно низкие коэффициенты распределения и разделения лантанидов, поэтому возникает потребность в поиске новых, более эффективных, но при этом несложных и недорогих в синтезе, доступных химических реагентов для решения этих задач.

Ранее упоминалась возможность использования для выделения РЗМ фосфорилкетонов [26–28] следующего структурного вида:



R = *n*-Pr (**a**), *n*-Bu (**b**), *n*-C₅H₁₁ (**c**), *n*-C₆H₁₃ (**d**), *n*-C₈H₁₇ (**e**), Ph (**f**)

Нами было установлено, что фосфорилсодержащие кетоны являются весьма эффективными и селективными экстрагентами для извлечения и группового разделения *f*-элементов при экстракции из модельных азотнокислых растворов в хлороформ. При этом наиболее доступны в плане синтеза соответствующие *P,P*-дифенилфосфорилалканоны, получаемые из коммерческого сырья.



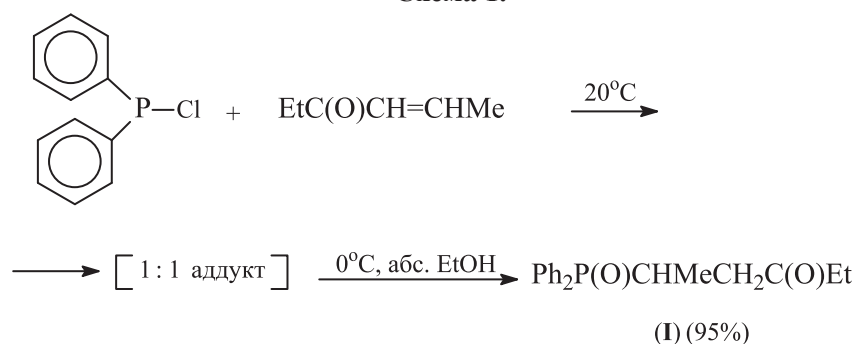
I

II

Наработку укрупненной партии лиганда **I** проводили на основе двухстадийного one-pot процесса с использованием в качестве фосфорорганического исходного соединения промышленно доступного дифенилхлорфосфина Ph₂PCl (схема 1).

На первой стадии процесса этот хлорфосфин и соответствующий енон при комнатной температуре

Схема 1.



в отсутствие растворителя образуют твердый 1 : 1 аддукт, который после обработки абсолютным этанолом при 0°C превращается в фосфорилированный алканон – 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он **I**. Его выделяли из реакционной смеси с выходом, близким к количественному, фильтрацией через Al_2O_3 . Состав **I** был подтвержден элементным анализом, а его строение доказано данными спектров ЯМР (^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) [23].

Модельный лиганд **II** был синтезирован нами по известной методике [27].

На примере фосфорилкетона **II** и изомерного ему фосфорилкетона **I** впервые показано, что изменение структуры алкильной части изомерных фосфорилкетонов может приводить к существенному увеличению их эффективности и селективности как экстрагентов.

Такое модифицирование, а именно перенос Мегруппы от α - к δ -углеродному атому *P*-алкильного заместителя, содержащего $\text{C}=\text{O}$ -фрагмент, должно приводить одновременно к снижению стерических затруднений при координации фосфорильного кислорода молекулы экстрагента к катиону металла и к увеличению липофильности как самого экстрагента, так и соответствующих экстрагируемых комплексов. Показано, что при извлечении *f*-элементов из модельных азотнокислых растворов в хлороформ экстракционная способность и селективность фосфорилкетона **I** существенно выше, чем у изомерного ему фосфорилкетона **II**, а также известных нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС) – трибутилфосфата (ТБФ), триоктилфосфиноксида (ТОФО) и (дibuтилкарбаомилметил)дифенилфосфиноксида (КМФО). Пр продемонстрирована возможность использования фосфорилкетона **I** для эффективного извлечения ценных компонентов (циркония, скандия и сум-

марного концентрата тяжелых РЗЭ) из растворов вскрытия эвдиалита в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса [29].

Первоначально положительный эффект указанной выше трансформации фосфорилкетонов был выявлен в модельных экспериментах по экстракции ряда *f*-элементов из азотнокислых растворов в хлороформ. Было показано, что эффективность и селективность фосфорилкетона **I** при извлечении лантанидов существенно выше, чем его прототипа **II** и известных НФОС: ТБФ, ТОФО и КМФО (рис. 1).

При этом оба фосфорилкетона не экстрагируют торий и относительно плохо экстрагируют уран, что весьма полезно при использовании этих соединений для разделения *f*-элементов из природного сырья, так как коллективный экстракт лантанидов практически не будет содержать примесей радиоактивных актинидов. Продукты радиоактивного распада тория и урана, в частности, изотопы радия,

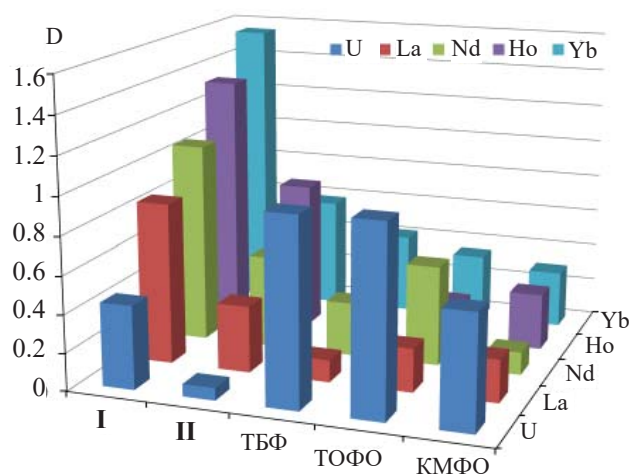


Рис. 1. Сравнение коэффициентов распределения U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции лигандами **I**, **II**, ТБФ, ТОФО и КМФО из 3.75 моль/л HNO_3 (0.01 моль/л раствор в CHCl_3 , 0.25 ммоль/л раствор соли в водной фазе).

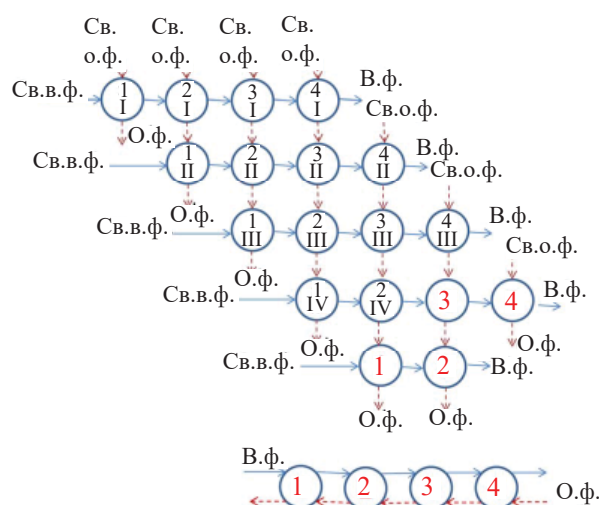


Рис. 2. Моделирование четырехступенчатого противоточного каскада. Св.в.ф. – свежая водная фаза, Св.о.ф. – свежая органическая фаза, О.ф. – органическая фаза, В.ф. – водная фаза.

также не будут переходить в органическую фазу при экстракции, что при выделении РЗМ позволит избавиться от всех радиоактивных примесей и существенно удешевить и упростить схему переработки минерального и техногенного сырья. Возможность использования фосфорилкетона I для экстрационного выделения ценных компонентов из растворов вскрытия рудного материала была исследована в экспериментах, моделирующих жидкостной экстрационный противоточный каскад.

Объектом исследования был выбран эвдиалитовый концентрат Ловозерского ГОК. Перед вскрытием нами был определен гранулометрический и элементный состав концентрата. Гранулометрический состав концентрата исследовали методом малоуглового рассеяния лазерного излучения (LALLS, лазерной дифракции) с применением дифрактометра Analyzette 22 Compact (Fritsch), распределение частиц по размерам рассчитывали с использованием теории Фраунгофера. Средний размер частиц, полученный описанным способом, составил 120 мкм, размеры ~90% частиц находятся в интервале от 30 до 200 мкм.

Таблица 1. Элементный состав эвдиалитового концентрата

Элемент	Si	Al	Fe	Zr	Mn	Ca	Na	K	Ti
Содержание, мас%	49.97	11.65	11.55	8.67	3.81	3.13	2.63	2.01	1.96
Элемент	Sr	Cl	Nb	Mg	P(V)	Hf	Ba	Mo	Ta
Содержание, мас%	1.25	0.675	0.503	0.309	0.292	0.122	0.064	0.039	0.031
Элемент	S	Ni	La–Lu+Y		La–Nd		Sm–Lu+Y		Y
Содержание, мас%	0.023	0.017	1.22		0.77		0.45		0.403

Элементный анализ образца эвдиалитового концентрата Ловозерского горно-обогатительного комбината (ГОК) выполняли методом бесстандартной рентгенофлуоресцентной спектрометрии с применением волнодисперсионного РФА-спектрометра ARLAdvant'X и программного обеспечения UniQuant. Программное обеспечение UniQuant использовали без каких-либо коррекций, результаты получены в виде массовых процентов без учета содержания кислорода и представлены в табл. 1, а в виде массовых процентов индивидуальных компонентов относительно суммы РЗЭ – в табл. 2.

Вскрытие эвдиалитового концентрата (6 г) проводили 6 моль/л H_2SO_4 при перемешивании и температуре $70^\circ C$ в течение 1.5 ч. Из полученного сернокислотного раствора металлы выделяли в виде гидроксидов с NH_4OH . Вследствие высокого содержания циркония в растворах вскрытия осаждение в виде гидроксидов позволяет существенно снизить концентрацию в растворе, направляемом на экстракцию, оксо-катионов ZrO^{2+} и $Zr_2O_3^{2+}$, которые негативно влияют на процесс, образуя третьей фазы [18]. Полученный осадок растворили в 4 моль/л HNO_3 объемом до 25 мл, затем проводили обескремнивание с ГКЖ-11н (водный раствор метилсиликоната натрия с содержанием не менее 5% Si). Из полученного раствора нитратов металлов проводили экстракцию с использованием растворов I в хлороформе.

Нами использована схема, заключающаяся в имитации противоточного непрерывного процесса периодическим 4-кратным повторением межфазных контактов по схеме перекрестного тока (рис. 2).

Эта схема позволяет получить концентрационный профиль компонентов по ступеням каскада и на основании этих данных оценить эффективность экстрационного процесса. При использовании предложенной схемы моделирования принимали, что каждый контакт несмешивающихся фаз эквивалентен одной идеальной (теоретической) ступени.

В ячейке 1 исходный раствор контактирует со свежей порцией экстрагента, экстракт отбрасывают, а рафинат экстрагируют свежей порцией экстрагента в ячейке 2. После этого экстракт подают в ячейку 1 второй ступени, а рафинат – в ячейку 3 первой ступени и т.д. Экстракты движутся сверху вниз, а рафинаты – слева направо. Соотношение фаз при контактах составляло 1 : 1 и не изменялось в продолжение всего исследования.

Верхний ряд операций (рис. 2) представляет собой четыре ступени экстракции в перекрестном токе (исходная смесь четыре раза экстрагируется одинаковым количеством экстрагента). Соответственно после указанных операций концентрация металлов в рафинате будет значительно меньше концентрации конечного рафината (после четвертой ступени) при моделировании противоточного каскада (исчерпывающая экстракция). С увеличением числа операций конечная концентрация металлов в рафинате возрастает.

Элементный состав водной фазы анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ИСП-МС с использованием прибора Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США). Состав органической фазы не анализировали.

В ходе первого эксперимента по моделированию противоточного каскада в качестве исходной водной фазы был использован раствор после вскрытия эвдиалита, выполненного по методике, описанной выше, в качестве исходной органической фазы – раствор 0.01 моль/л **I** в хлороформе. В ходе второго эксперимента в качестве исходной водной фазы использовали рафинат из первого эксперимента, в качестве исходной органической фазы – раствор 0.05 моль/л **I** в хлороформе. Стационарные концентрационные профили по ступеням каскада приведены в табл. 3 и 4. Из представленных данных видно, что при экстракции раствором 0.01 моль/л **I** достигается практически полное извлечение в органическую фазу одного из макрокомпонентов раствора – циркония, одновременно в органическую фазу практически полностью переходит скандий и примерно наполовину – кальций. В то же время значимой экстракции ряда других макрокомпонентов – железа, титана, как и суммы РЗЭ, не отмечается. Таким образом, предварительная стадия экстракционного разделения, заключающаяся в освобождении технологического раствора от ряда макроком-

Таблица 2. Массовые доли групп РЗЭ и некоторых индивидуальных РЗЭ в эвдиалитовом концентрате относительно общей суммы РЗМ

Элементы	La–Nd	Ce	Sm–Lu+Y	Y
Содержание, мас%	63.2	0.40	36.8	0.40

понентов экстракцией их в разбавленный раствор **I**, позволяет эффективно очистить раствор лишь от одного из компонентов – циркония. Тем не менее, это следует признать важным результатом, так как высокое содержание циркония в технологическом растворе существенно снижает эффективность экстракции РЗЭ и может приводить к ряду технологических трудностей, например, к образованию третьих фаз. Технологическая стадия очистки от циркония необходима и может быть организована в рамках единого аппаратно-технологического решения с последующей стадией группового разделения РЗЭ. В результате второго эксперимента на четырех теоретических ступенях экстракции при использовании фосфорилкетона **I** в концентрации 0.05 моль/л в хлороформе возможно групповое разделение лантанидов по границе Pr–Sm, при этом легкие РЗЭ, уран(VI) и торий(IV) преимущественно остаются в водной фазе, а тяжелые РЗЭ переходят в органическую. После четырех ступеней противоточного каскада элементы группы La–Sm, а также уран(VI) и торий(IV) практически полностью остаются в водной фазе, в то время как тяжелые лантаниды переходят в органическую фазу. При этом Tm и Lu извлекают количественно, Eu и Ho – на 95–97%, а Gd, Tb, Dy, Er и Yb – на 80–90%. Содержание Y в водной фазе после второго цикла уменьшается почти в 10 раз (с 52 до 5 мг/л), т.е. степень его извлечения достигает 88%.

Таким образом, предлагаемый новый реагент класса фосфорилкетонов может быть успешно применен при экстракционной переработке минерального и техногенного сырья, позволяя извлекать и концентрировать РЗМ, а также отделять их от сопутствующих примесей, в частности, от радиоактивных урана, тория и продуктов их распада. В рамках одной технологической стадии экстракционного процесса возможно выделение отдельной фракции циркония и скандия. Кроме того, возможно разделение редкоземельных металлов на границе Nd–Sm с получением концентратов с содержанием тяжелых лантанидов, а также концентратов эманулирующих урана и тория. Этот метод позволяет разделять ком-

Таблица 3. Стационарный профиль концентраций компонентов по ступеням моделируемого противоточного каскада при экстракции раствором I с концентрацией 0.01 моль/л

Элемент	Содержание, мг/л				
	Исходный раствор	x_1	x_2	x_3	x_4
Ca	40	21	15	21	16
Sc	0.36	0.24	0.18	0.01	≤0.01
Ti	46	47	47	48	35
Fe	330	330	330	330	330
Y	53	53	53	55	52
Zr	720	510	370	89	3.7
La	6.6	6.6	6.6	6.8	6.8
Ce	15	15	15	15	15
Pr	2	2	2	2.1	2
Nd	8.6	8.5	8.4	9.1	8.7
Sm	3.1	3	3	3.4	3.1
Eu	1.3	1.3	1.3	1.4	1.3
Gd	6.2	6.1	6.1	6.6	6.2
Tb	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3
Dy	10	10	10	11	9.8
Ho	2.3	2.3	2.3	2.4	2.2
Er	7.5	7.5	7.4	7.7	7.1
Tm	1.2	1.2	1.1	1.2	1.1
Yb	7.2	7.2	7.2	7.4	6.7
Lu	0.99	0.99	0.99	1	0.92
Th	0.56	0.55	0.56	0.55	0.55
U	2.0	1.99	1.98	1.95	1.95

поненты редкометалльного сырья различного происхождения и получать концентраты, удобные для дальнейшей переработки.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Таблица 4. Стационарный профиль концентраций компонентов по ступеням моделируемого противоточного каскада при экстракции раствором I с концентрацией 0.05 моль/л

Элемент	Содержание, мг/л				
	Исходный раствор	x_1	x_2	x_3	x_4
Ca	16	18	15	12	11
Ti	35	33	32	30	27
Fe	330	330	320	330	325
Y	52	31	17	8	5
Zr	3.7	0.8	0.1	0.05	< 0.01
La	6.8	6.5	6.5	6.3	6.3
Ce	15	15	15	15	14
Pr	2.0	2.2	2.0	2.0	2.1
Nd	8.7	8.3	7.6	7.1	6.8
Sm	3.1	2.2	1.5	1.1	0.9
Eu	1.3	0.7	0.4	0.1	0.07
Gd	6.2	5.0	3.7	2.5	1.6
Tb	1.3	0.6	0.2	0.08	0.04
Dy	9.8	7.0	5.1	3.9	2.6
Ho	2.2	1.3	0.6	0.2	0.05
Er	7.1	5.0	3.1	2.2	1.5
Tm	1.1	0.6	0.3	0.08	<0.01
Yb	6.7	4.8	2.2	1.0	0.6
Lu	0.92	0.42	0.08	0.02	<0.01
Th	0.55	0.54	0.54	0.53	0.53
U	1.95	1.92	1.92	1.9	1.9

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крюков В.А., Яценко В.А., Крюков Я.В. // Горная пром-сть. 2020. № 5. С. 68–84.
<http://dx.doi.org/10.30686/1609-9192-2020-5-68-84>.
2. Кондратьев В.Б. // Горная пром-сть. 2017. № 4 (134). С. 48–54.
3. Никулин А.А. // Пробл. нац. стратегии. 2014. № 1. С. 134–152.
4. Суглобов Д.Н., Яковлев Р.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 5. С. 385–392. (Suglobov D.N., Yakovlev R.M., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2007. Vol. 49, N 5. P. 441–448.
<https://doi.org/10.1134/S106636220705001>)

5. Бобров Е.А., Теплов П.С., Гурин А.В., Андрианова Е.А., Бландинский В.Ю., Гроль А.В. // Вопр. атом. науки и техники. Серия: Физика ядер. реакторов. 2019. № 3. С. 28–38.
6. Алексеев П.Н. // Инноватика и экспертиза. 2016. Вып. 3 (18). С. 146–174.
7. Xiao S.C., Zhao J., Heng X., Sheng X.Y., Zhou Z., Yang Y. // Fusion Sci. Technol. 2015. Vol. 68, N 3. P. 566–572.
<https://doi.org/10.13182/FST14-907>
8. Irwanto D., Obara T. // J. Nucl. Sci. Technol. 2012. Vol. 49, N 2. P. 222–229.
<https://doi.org/10.1080/00223131.2011.649080>
9. Аксенов С.М., Расцветова Р.К., Митчелл Р., Чакрабартти А. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 190–198 (Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Mitchell R.H., Chakrabarty A. // Crystallogr. Rep. 2014. Vol. 59, N 2. P. 146–154.
<https://doi.org/10.1134/S1063774514020023>
10. Chakrabarty A., Pruseth K.L., Kumar Sen A. // J. Geol. Soc. India. 2011. Vol. 77. P. 12–16.
<https://doi.org/10.1007/s12594-011-0003-x>
11. Amores-Casals S., Gonçalves A.O., Melgarejo J.-C., Molist J.M. // Minerals. 2020. Vol. 10. N 1. Paper 5. <https://doi.org/10.3390/min10010005>
12. Маслобоев В.А., Лебедев В.Н. Редкоземельное сырье Кольского полуострова и проблемы его комплексной переработки. Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР, 1991. 152 с.
13. Захаров В.И., Скиба Г.С., Соловьев А.В., Лебедев В.Н., Майоров Д.В. // Цвет. металлы. 2011. №.11. С. 25–29.
14. Казьмин Д.Н., Якубенко И.А. // Глобальная ядер. без-опасность. 2013. № 4 (9). С. 53–57.
15. Лысыков А.В., Кулешов А.В., Самохвалов А.Н. Патент RU 2362223 // Б.И. 2009. № 20.
16. Новиков В.В., Бибилашвили Ю.К., Михеев Е.Н., Грачёв А.Ф., Калыгин В.В., Овчинников В.А., Кобылянский Г.П. // Атом. энергия. 2008. Т. 105, Вып. 4. С. 205–210. (Novikov V.V., Bibilashvili Yu.K., Mikheev E.N., Grachev A.F., Kalygin V.V., Ovchinnikov V.A., Kobylanskii G.P. // Atomic Energy. 2008. Vol. 105, N 4. P. 262-269.
<https://doi.org/10.1007/s10512-009-9095-4>)
17. Дибров И.А., Чиркст Д.Э., Матвеева Т.Е. // Цвет. металлы. 2002. № 12. С. 38–41.
18. Матвеев В.А., Майоров Д.В., Соловьев А.В. // Цвет. металлы. 2018. № 1. С. 5–28.
<https://doi.org/10.17580/tsm.2018.01.02>
19. Лебедев В.Н., Руденко А.В. // Хим. технология. 2002. № 12. С. 27–30.
20. Лебедев В.Н. // ЖПХ. 2003. Т. 76, № 10. С. 1601–1605 (Lebedev V.N. // Russ. J. Appl. Chem. 2003. Vol. 76, N 10. P. 1559–1563.
<https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000015712.10513.94>)
21. Mikaba J.-L., Eze C.P., Perea O., Petrik L.F. // Minerals. 2021. Vol. 11. Paper 1051.
<https://doi.org/10.3390/min11101051>
22. Косынкин В.Д., Селивановский А.К., Федулова Т.Т., Смирнов К.М., Крылова О.К. // Цвет. металлы. 2012. № 3. С. 31–34.
23. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Евтушенко А.В., Лизунов А.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Семёнов А.А., Брель В.К. // ЖОХ. 2015. Т. 85, №9. С. 1551–1557 (Safulina A.M., Matveeva A.G., Evtushenko A.V., Lizunov A.V., Goryunov E.I., Goryunova I.B., Bodrin G.V., Semenov A.A., Brel V.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85, N 9. P. 2128–2134.
<https://doi.org/10.1134/S1070363215090170>)
24. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия. 1966. 724 с.
25. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 258 с.
26. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Дворянчикова Т.К., Синегрибова О.А., Ту А.М., Татаринов Д.А., Костин А.А., Миронов В.Ф., Тананаев И.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 390–396 (Safulina A.M., Matveeva A.G., Dvoryanchikova T.K., Sinegribova O.A., Tu A.M., Tatarinov D.A., Kostin A.A., Mironov V.F., Tananaev I.G. // Russ. Chem. Bull. 2012. Vol. 61, N 2. P. 392–398.
<https://doi.org/10.1007/s11172-012-0055-0>)
27. Татаринов Д.А., Миронов В.Ф., Костин А.А., Баронова Т.А., Бузыкин Б.И. // ЖОХ. 2010. Т. 80, № 7. С. 1377–1379 (Tatarinov D.A., Mironov V.F., Kostin A.A., Baronova T.A., Buzykin B.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80, N 7. P. 1211–1213.
<https://doi.org/10.1134/S1070363210070297>)
28. Матвеева А.Г., Ту А.М., Сафиулина А.М., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Синегрибова О.А., Нифантьев Э.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 6. С. 1309–1316 (Matveeva A.G., Tu A.M., Safulina A.M., Bodrin G.V., Goryunov E.I., Goryunova I.B., Sinegribova O.A., Nifant'ev E.E. // Russ. Chem. Bull. 2013. Vol. 62, N 6. P. 1309–1316.
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0184-0>)
29. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Лизунов А.В., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Григорьев М.С., Семёнов А.А., Брель В.К., Нифантьев Э.Е. // Докл. АН. 2015. Т. 460. № 6. С. 673–676 (Safulina A.M., Matveeva A.G., Lizunov A.V., Bodrin G.V., Goryunov E.I., Grigor'ev M.S., Semenov A.A., Brel V.K., Nifant'ev E.E. // Dokl. Chem. 2015. Vol. 460, Part 2. P. 57–60.
<https://doi.org/10.1134/S001250081502007X>)

ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ТПЭ И РЗЭ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ИЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОСЛЕ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

© 2022 г. О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: Lubovfirsova@mail.ru

Получена 30.11.2021, после доработки 19.04.2022, принята к публикации 25.04.2022

Рассчитаны радиационные нагрузки и составы твердых фаз при выделении ТПЭ и РЗЭ из растворов, образующихся при переработке ОЯТ. При сорбции из слабоконцентрированных растворов под действием высоких радиационных нагрузок в верхней части сорбционной колонны происходит разрушение сорбента до 30% от первоначальной емкости. Гидроксидные формы железа, хрома, алюминия и никеля переходят из твердой в жидкую фазу и образуют под действием высоких радиационных нагрузок гелеобразные осадки, которые запирают сорбционную колонну. При элюировании алюминий вымывается в зоне ТПЭ и образует с ДТПА протонированный комплекс, который выпадает в осадок при комнатной температуре. Этот осадок в необогреваемых соединительных линиях установки может приводить к запырению разделительных колонн.

Ключевые слова: вытеснительная комплексообразовательная хроматография, катионит, редкоземельные элементы, железо, хром, алюминий, очистка, разделение, поглощенная доза, разрушение.

DOI: 10.31857/S0033831122060089, **EDN:** MFWWKN

ВВЕДЕНИЕ

Для разделения близких по свойствам веществ широкое распространение получили хроматографические методы, в частности, вытеснительная комплексообразовательная хроматография (ВКХ). Впервые данный метод был успешно использован для разделения и выделения индивидуальных природных редкоземельных элементов (РЗЭ) [1,2]. Особое значение метод ВКХ приобрел при решении задачи выделения в чистом виде радиоактивных РЗЭ и трансплутониевых элементов (ТПЭ) из растворов, образующихся от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

С 1970-х гг. метод ВКХ начал применяться в СССР для выделения ^{147}Pm [3, 4]. В 1975 году на ПО «Маяк» была изготовлена опытно-промышленная хроматографическая установка (ОПХУ-1) об-

щим объемом 229 л (табл. 1) для выделения ТПЭ и осколочных РЗЭ из растворов, образующихся в результате переработки ОЯТ. В 1989 г. хроматографическая установка была модернизирована (табл. 1).

Обе хроматографические установки с успехом использовались для выделения как ^{147}Pm , так и радионуклидов Sm и Am , а также ^{151}Sm [5–9].

Однако в 2017 г. при проведении работ на ОПХУ по реализации международного проекта по созданию искусственного источника антинейтрино на основе высокочистого диоксида ^{144}Ce при элюировании разделяемой смеси раствором 0.0509 моль/л диэтиленetriаминпентаацетата (ДТПА) сначала произошло запираение первой колонны. Проподимость колонны была восстановлена путем промывки колонны снизу вверх и выгрузке из нее гелеобразной массы черно-коричневого цвета. Затем происходило последовательное запираение раздели-

Таблица 1. Установки для выделения ТПЭ и осколочных РЗЭ из растворов, образующихся в результате переработки ОЯТ

Номер колонны	1975–1984, опытно-промышленная установка ОПХУ-1, объем 229 л			1989, модернизированная установка ОПХУ, объем 282 л		
	Н, см	Диаметр, см	V, л	Н, см	Диаметр, см	V, л
1	200	22.4	80.8	250	25.3	126
2	200	20.0	62.8	250	20.3	81.0
3	200	20.0	62.8	250	14.7	42.4
4	200	10.0	15.7	250	9.8	18.9
5	200	5.0	3.9	250	6.6	8.6
6	200	2.54	1.0	250	4.7	4.4
7	200	2.54	1.0	204	2.54	1.0
8	200	2.54	1.0	203	1.6	0.4

тельных колонн. В результате не удалось получить чистый препарат ^{144}Ce , и проект не был реализован. Причины запириания как сорбционной, так и разделительных колонн были неясны.

Цель настоящей работы – выявление причин, приводящих к запирианию колонн. В связи с этим необходимо оценить дозовые нагрузки и происходящее при этом разрушение сорбента, исследовать процессы, проходящие на хроматографических колоннах при выделении ТПЭ и РЗЭ из высокоактивных растворов, образующихся при переработке ОЯТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 представлены параметры установок для выделения ТПЭ и осколочных РЗЭ из растворов, образующихся в результате переработки ОЯТ на ПО «Маяк». Установки были изготовлены из нержавеющей стали и снабжены рубашками для обогрева.

Подготовка исходных растворов, предназначенных для сорбции РЗЭ и ТПЭ, включает в себя гидроксидное и оксалатное осаждение РЗЭ и ТПЭ из растворов от переработки ОЯТ с последующим растворением, разрушением оксалатов азотной кислотой и упариванием. Полученный таким образом концентрат разбавляют водой так, чтобы сумма однозарядных катионов (H^+ , Na^+ , K^+) не превышала концентрации 1 моль/л.

В табл. 2 и 3 приведены составы сорбционных растворов. Раствор 1 был получен при однократном оксалатном осаждении и использовался при

реализации международного проекта в 2017 г. Для сравнения приведен состав раствора 2 при выделении ^{147}Pm и ТПЭ в 1989 г., который был получен при двукратном оксалатном осаждении. Растворы примерно такого состава использовались на установках ОПХУ-1 и ОПХУ с 1975 по 1992 гг. Растворы 1 и 2 отличаются тем, что концентрация ТПЭ и РЗЭ в растворе 2 примерно в 15 раз выше, чем в растворе 1.

Радиохимический состав определялся с помощью γ -спектрометрии, химический – с помощью эмиссионной масс-спектрометрии по методикам ПО «Маяк».

Первая колонна установки ОПХУ была заполнена монодисперсным сульфокатионитом Токем 308 зернения 545 мкм в водородной форме, а в разделительных колоннах использовали аналогичный катионит зернения 220 мкм в никелевой форме. После проведения сорбции для удаления однозарядных катионов и перевода смолы в никелевую форму проводили промывку раствором 0.05 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. В качестве элюента использовали раствор 0.0509 моль/л ДТПА, pH 7.5. Сорбцию и элюирование проводили при температуре 70°C. Скорость сорбции и элюирования составляла 4 мл/(мин·см² поперечного сечения колонны).

Разделение элементов в лабораторных условиях проводили на стеклянных колонках высотой 80 см и сечением 2.1 (сорбционная) и 0.53 см² (разделительная колонка). В работе также использовали монодисперсный сульфокатионит Токем 308 зернения

Таблица 2. Химический состав сорбционных растворов

Компонент	Раствор 1, 2017 г.	Раствор 2, 1989 г.
Al (мг/л)	42.9	24.2
Fe (мг/л)	368.6	223
Cr (мг/л)	40.0	19.4
La (мг/л)	143.9	1306
Ce (мг/л)	319.0	2468
Pr (мг/л)	131.9	1210
Nd (мг/л)	460.6	6774
Pm (мг/л)	25.9	33.9
Sm (мг/л)	68.3	1452
Eu (мг/л)	9.6	155
Gd (мг/л)	2.5	145
Y (мг/л)	71.0	968
Am (мг/л)	105.7	465
Cm (мг/л)	10.6	46
HNO ₃ (моль/л)	0.715	0.82
Na (моль/л)	0.0298	0.097
K (моль/л)	0.0252	-

Таблица 3. Радиохимический состав сорбционного раствора 1 (2017 г.)

Элемент	Концентрация, Ки/л
¹⁴⁴ Ce	64.3
¹⁴⁴ Pr	64.3
¹⁴⁷ Pm	22.2
²⁴¹ Am	0.363
¹⁵⁴ Eu	0.718
¹⁵⁵ Eu	0.324
¹³⁷ Cs	0.027
¹²⁵ Sb	0.079

545 мкм в сорбционной колонне и 220 мкм в разделительной колонне. Условия сорбции и разделения были аналогичны производственным. Состав разделяемой смеси приблизительно соответствовал раствору 1, в котором Cm и Am были заменены на Но, а вместо Pm использовали Sm.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчет состава твердой фазы. При полном насыщении ионита в колонне для случая простого ионного обмена распределение концентраций ио-

нов РЗЭ, ТПЭ и водорода в твердой фазе определяется соотношениями (1) и (2):

$$1 = \sum \bar{x}_{M_i} + \bar{x}_H + \bar{x}_{Na}, \quad (1)$$

$$\sum K_{M_i-H} \cdot Q^2 \cdot \frac{[M_i]}{[H]^3} \cdot \bar{x}_H^3 + \left(1 + K_{Na-H} \cdot \frac{[Na]}{[H]}\right) \cdot \bar{x}_H - 1 = 0 \quad (2)$$

где $[M_i]$, $[Na]$, $[H]$ – концентрация трехвалентных элементов (An, Ln, Al, Cr, Fe), Na и H в растворе, г-экв/л, соответственно; \bar{x}_{M_i} , \bar{x}_{Na} , \bar{x}_H – содержание компонентов в сорбенте в долях от емкости; K_{M_i-H} , K_{Na-H} – концентрационные константы ионного обмена [10, 11]; Q – объемная емкость катионита, г-экв/л.

Расчет поглощенных сорбентом доз при проведении хроматографических процессов проводили, используя соотношение (3) [12–14].

$$D_c = k \frac{(\sum A_i \cdot p_i) \cdot \tau}{m_c} \cdot \left(\frac{m_c N_c}{m_c N_c + m_p N_p} \right), \quad (3)$$

где D_c – поглощенная сорбентом доза, Гр; k – коэффициент пересчета, равный 3.584×10^6 , г-Гр/(Вт·ч); τ – время контакта, ч; N_c , N_p – электронная плотность сорбента и раствора соответственно, электрон/г; m_c , m_p – масса сорбента и раствора соответственно, г; $\sum A_i p_i$ – суммарное энерговыделение смеси радионуклидов, Вт; p_i – удельное энерговыделение i -го радионуклида, Вт/Ки; A_i – активность i -го радионуклида, Ки.

Разрушение сорбента в процентах (γ_c) рассчитывали по формуле (4) из полученных нами ранее [15] экспериментальных данных по изменению емкости катионита КУ-2 в зависимости от поглощенной дозы (рис. 1).

$$\gamma_c = \left(\frac{Q_0 - Q_D}{Q_0} \right) \times 100, \quad (4),$$

где Q_0 – исходная емкость катионита, г-экв/л; Q_D – емкость катионита при поглощенной сорбентом дозе D_c , г-экв/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении работ на ОПХУ по реализации международного проекта по созданию источника антинейтрино на основе ¹⁴⁴Ce в 2017 г. при проведении операции сорбции необходимо было разбавле-

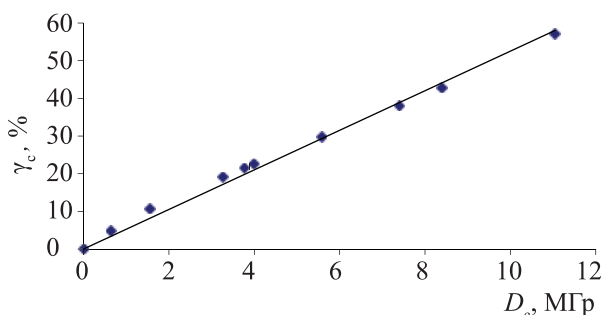


Рис. 1. Разрушение сорбента КУ-2 в зависимости от поглощенной дозы [15].

ние исходного раствора до кислотности 0.7 моль/л (в 2.3 раза). Объем аппарата для сорбции составлял всего 700 л. Длительность каждой операции подготовки раствора (разбавления) составляла около 7 ч. Затем еще 7 ч длилась операция сорбции. Таких операций разбавления потребовалось 4. Общий объем сорбционного раствора составил 3030 л, в нем содержалось 4.1 кг РЗЭ и ТПЭ, что составило 30–40% от общей емкости катионита в сорбционной колонне. По окончании сорбции для перевода катионита в форму удерживающего иона проводили никелевую промывку. В связи с тем что загрузка колонны была неполной, потребовалось 1.5 м³ децинормального раствора Ni(NO₃)₂. Длительность операции составила 15 ч, и еще 2 ч ушло на водную промывку. Таким образом, общее время операций сорбции составило свыше 3 сут, после чего начинали операцию элюирования.

Состав твердой фазы по завершении операции сорбции, рассчитанный по уравнениям (1) и (2), приведен в табл. 4. Для сравнения приведен также состав фаз при сорбции из более концентрированного раствора 2 (1989 г.).

Из анализа уравнения (2) следует, что содержание в смоле ионов водорода будет тем меньше, а

содержание РЗЭ тем больше, чем выше константа ионного обмена и чем выше соотношение трехзарядных и однозарядных катионов $[\sum M_i]/[H]^3$. Как следует из табл. 4, для раствора 2 $[\sum M_i]/[H]^3$ равно 0.606, а для раствора 1 – 0.151. Поэтому сумма концентраций однозарядных катионов в смоле при сорбции из раствора 1 на 11% выше, чем при сорбции из раствора 2.

Соотношение суммы РЗЭ и ТПЭ к сумме примесных элементов $\sum(Ln+An) : \sum(Al+Fe+Cr)$ в растворе 1 составляет примерно 1, а в растворе 2 – около 20. Несмотря на то, что константа обмена K_{M-H} для РЗЭ и ТПЭ в 2–3 раза выше, чем для железа, хрома и алюминия [10, 11], при сорбции из раствора 1 на сорбенте примесные элементы (Al, Cr и Fe) занимают около 20% емкости смолы. Поэтому в данном случае РЗЭ и ТПЭ суммарно занимают меньше 50% общей емкости катионита.

В то же время при сорбции из более концентрированного раствора (сорбционный раствор 2) примесные элементы занимают меньше 2% емкости смолы, а сумма РЗЭ на сорбенте занимает почти 80% его общей емкости. Сорбция из более концентрированных растворов способствует увеличению производительности установки и улучшает эффективность разделения вследствие реализации большего числа тарелок.

Во время длительной операции сорбции сорбент, находящийся в колонне, подвергся значительному радиационному воздействию. При расчете поглощенной сорбентом дозы учитывали активности ¹⁴⁴Ce, ¹⁴⁴Pu и ¹⁴⁷Pm; вклад остальных радионуклидов составлял менее 1%. При операциях по разбавлению исходного раствора и промывке сорбента для расчета дозы использовали формулу (3) для статических условий. Для расчета поглощенной

Таблица 4. Распределение концентраций в фазах при сорбции из сорбционных растворов различной концентрации

Компонент	Состав жидкой фазы, моль/л		Состав твердой фазы, % от емкости	
	раствор 1, 2017 г.	раствор 2, 1989 г.	раствор 1, 2017 г.	раствор 2, 1989 г.
Al	1.59×10^{-3}	8.99×10^{-4}	3.6	0.30
Fe	6.58×10^{-3}	3.97×10^{-3}	15.0	1.32
Cr	7.69×10^{-4}	3.72×10^{-4}	1.9	0.14
$\sum(Ln+An)$	9.41×10^{-3}	1.07×10^{-1}	48.8	79.00
HNO ₃	7.15×10^{-1}	8.23×10^{-1}	27.2	16.52
Na	2.98×10^{-2}	9.68×10^{-2}	1.6	2.72
K	2.52×10^{-2}	–	1.8	–

дозы в динамическом процессе сорбции учитывали в среднем половинную нагрузку на сорбент.

На рис. 2 приведены расчетные данные по разрушению сорбента по длине колонны (2017 г., ПО «Маяк»), в табл. 5 – дозы, полученные сорбентом в зависимости от заполнения колонки, а в табл. 6 – дозы и разрушение сорбента при различных операциях.

Суммарная доза, полученная сорбентом, распределяется по высоте колонки (табл. 5, рис. 2) составляет 5.49 МГр. Максимальную дозу получает сорбент, находящийся в верхней части колонны. Разрушение сорбента при проведении собственно процесса сорбции (рис. 2, кривая 1), составляет 7.3%. Общее разрушение сорбента (кривая 2) составляет 28.8%. «Ступеньки» на кривой потери емкости в зависимости от длины колонны обусловлены остановками процесса для загрузки следующей порции исходного раствора (первые 4 «ступеньки») и операцией промывки сорбента по завершении сорбции (пятая «ступенька»). Высокая поглощенная доза, полученная сорбентом, обусловлена проведением вспомогательных операций, когда отсутствует движение сорбционной полосы по колонке. При подготовке раствора и промывке сорбент получает 75% от общей поглощенной дозы (табл. 6).

При элюировании на границе раздела зоны элюента с рН 7–8 и разделяемых компонентов примес-

Таблица 5. Расчетная поглощенная сорбентом доза на первой колонке в зависимости от заполнения

Заполнение колонки, %	Поглощенная доза D_c , МГр
0.0	1.55
4.6	2.33
9.3	2.42
13.9	2.51
18.5	2.60
23.2	3.33
27.8	3.42
32.4	3.51
37.1	4.24
41.7	4.33
46.3	4.42
51.0	4.51
55.6	5.24
60.2	5.33
64.9	5.43
70.2	5.49

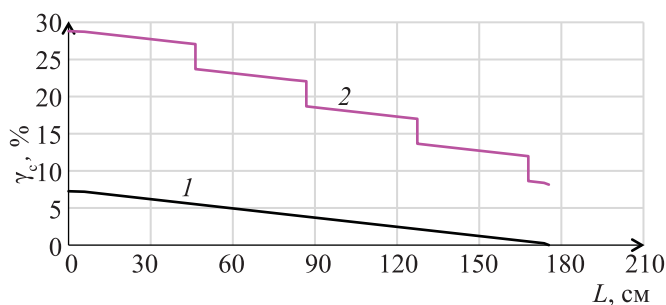


Рис. 2. Зависимость разрушения сорбента по длине колонны сверху вниз (2017 г., ПО «Маяк»); 1 – разрушение сорбента при сорбции, 2 – общее разрушение сорбента.

ные элементы Fe, Cr, Al, а также Ni кроме катионной образуют гидроксидные и метагидроксидные формы, которые сорбируются по механизму физической адсорбции, зависящей от величины сорбционной поверхности. Вследствие значительного разрушения сорбента в верхней части колонны эти формы переходят в жидкую фазу. В условиях ионизирующего излучения при поглощенных дозах свыше 10^4 Гр система становится неустойчивой, происходит образование гелеобразных осадков [16], которые запирают сорбционную колонну. Кроме того, под действием радиации может происходить радиационно-химическое восстановление многих ионов металлов до металлических форм, что приводит к образованию коллоидных растворов [17–19], которые в условиях радиации неустойчивы, коагулируют и также могут выпадать в осадок.

Таким образом, запираание первой колонны связано с воздействием радиации и выпадением гелеобразных осадков вследствие разрушения сорбента во время сорбции.

При элюировании раствором 0.0509 моль/л ДТПА, как показано в эксперименте, проведенном в лаборатории (рис. 3), катионные формы железа в основном вымываются перед удерживающим

Таблица 6. Разрушение (γ_c) и поглощенные дозы (D_c), полученные сорбентом во время различных операций (2017 г.)

Операция	Поглощенная доза D_c , МГр	Разрушение сорбента γ_c , %
Подготовка раствора	2.55	13.4
Сорбция	1.38	7.3
Промывки	1.55	8.1
Суммарная поглощенная доза	5.49	28.8

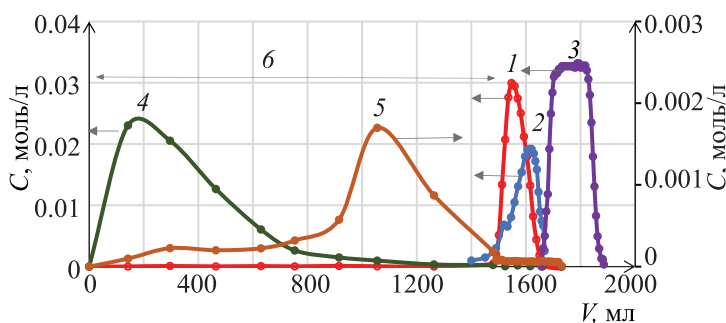


Рис. 3. Вымывание алюминия (1), железа (4) и хрома (5) при выделении РЗЭ и ТПЭ на Ni (6)-форме катионита КУ-2 с использованием элюента 0.0509 моль/л ДТПА; 2 – Ho(Am, Cm), 3 – Nd.

ионом, а катионные формы хрома – вместе с удерживающим ионом. Алюминий (кривая 1, рис. 3) вымывается в зоне гольмия (кривая 2) и ТПЭ. Максимальная концентрация алюминия достаточно высока и составляет 0.03 моль/л.

Алюминий с ДТПА образует два вида монокомплексов: средние состава MeA ($\lg K = 18.7$) и протонированные состава MeHA ($\lg K = 4.3$) [20–22]. При использовании в качестве элюентов ДТПА pH элюатов составляет 2.0–2.2. При таком значении pH алюминий находится в основном в виде протонированного комплекса. При 70°C этот комплекс хорошо растворим, а при комнатной температуре он выпадает в осадок; осадок аморфный, белого цвета.

На ОПХУ-1 соединение колонн осуществлялось с помощью байонетных соединений на вакуумных шлангах. Объем таких соединительных линий между колоннами составлял всего около 50 мл. При прохождении элюатов через такие соединения они не успевают охладиться. На модернизированной ОПХУ длина каждой соединительной металлической линии между колоннами свыше 10 м и объем более 2 л. Поэтому в необогреваемых соединительных линиях колонн этой ОПХУ выпадают осадки комплексоната алюминия, которые и запирают разделительные колонны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Причинами, приводящими к запырению колонн при выделении ТПЭ и РЗЭ из растворов, образующихся после переработки ОЯТ, являются высокие радиационные нагрузки на сорбент, которые обусловлены длительностью операций сорбции из слабоконцентрированных растворов (более 3 сут). Основные нагрузки сорбент получает при вспомо-

гательных операциях, связанных с подготовкой раствора и промывками.

Для уменьшения времени сорбции и снижения радиационных нагрузок на сорбент необходимо готовить сорбционные растворы с концентрацией по РЗЭ и ТПЭ не менее 15 г/л и сокращать время дополнительных операций. При неполной загрузке сорбционной колонны для сорбции использовать никелевую форму катионита.

Во избежание выпадения осадков комплексонатов алюминия следует минимизировать объем соединительных линий разделительных колонн хроматографической установки и делать их обогреваемыми.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Спеддинг Ф.Г., Пауэлл Дж.Е.* // Редкоземельные металлы: сб. статей / Под ред. Л.Н. Комиссаровой и В.Е. Плющева. М.: Иностранная литература, 1957. С. 179–188.
2. *Спеддинг Ф.Г., Пауэлл Дж.Е., Уилрайт Е.Дж.* // Редкоземельные металлы: сб. статей / Под ред. Л.Н. Комиссаровой и В.Е. Плющева. М.: Иностранная литература, 1957. С. 176–178.
3. *Гелис В.М., Маслова Г.Б., Чувелева Э.А.* // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 1. С. 55.
4. *Гелис В.М., Маслова Г.Б.* // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 5. С. 436.
5. *Kharitonov O.V., Chuveleva E.A., Firsova L.A.* // Radiochemistry. 1998. Vol. 40. N 2. P. 132.

6. Гелис В.М., Харитонов О.В., Фирсова Л.А. Козлитин Е.А., Милютин В.В., Шадрин А.Ю. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2013. № 3. С. 65.
7. Харитонов О.В., Милютин В.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Яковлев Н.Г., Фадеев С.В. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2016. № 3. С. 52.
8. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. Милютин В.В., Кудрявцева С.П., Некрасова Н.А., Кононенко О.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16, № 3. С. 291.
9. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17, № 2. С. 279–284.
10. Boyd G.E. // *J. Phys. Chem.* 1978. Vol. 82, N 25. P. 2704.
11. Инцеди Я. *Применение комплексонов в аналитической химии*. М.: Мир, 1979. 348 с.
12. Егоров В.Е., Новиков П.Д. *Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы*. М.: Атомиздат, 1965. 400 с.
13. Пикаев А.К. *Современная радиационная химия*. М.: Наука, 1985. 376 с.
14. Тулупов П.Е. *Стойкость ионообменных материалов*. М.: Химия, 1984. 232 с.
15. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Назаров П.П., Глазунов П.Я. // *ЖФХ*. 1981. Т. 55, № 2. С. 412.
16. Шиян Л.Н., Меринова Л.Р., Кайканов М.И. // *Современные проблемы науки и образования*. 2013. № 1. С. 453.
17. Еришов Б.Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1999. № 1. С. 1.
18. Еришов Б.Г. // *Успехи химии*. 1997. Т. 66, № 2. С. 103.
19. Еришов Б.Г. // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45, № 3. С. 20.
20. Martell A.E., Smith R.M. *Critical Stability Constants*. Vol. 1: Amino Acids. New York: Plenum, 1974.
21. Martell A.E., Smith R.M. *Critical Stability Constants*. New York: Plenum, 1989. Vol. 6. 2nd Suppl.
22. Смит Р.М., Мартелл А.Э. *База данных NIST: Critical Selected Stability Constants of Metal Complexes [электронный ресурс]*. Стандартная справочная база данных. CD-ROM. Gaithersburg, MD: Standard Reference Data Program, National Institute of Standards and Technology, US Dept. of Commerce, 2004.

СОРБЦИЯ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ ПРОТАКТИНИЯ, ТОРИЯ И ДРУГИХ АКТИНИДОВ ИЗ РАСПЛАВА LiF–NaF–KF

© 2022 г. Ю. С. Федоров^{a,*}, В. В. Самонин^a, А. С. Зотов^a, Е. Д. Хрылова^a,
Е. А. Спиридонова^a, А. Е. Мирославов^b, А. А. Акатов^a

^a Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

^b Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28
*e-mail: fys54@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022, после доработки 18.08.1022, принята к публикации 23.08.2022

Исследована сорбция фторидов урана и тория активированным углем из эвтектики. Изотермы сорбции обоих фторидов при температуре 650°C имеют выраженный выпуклый характер и описываются уравнением Ленгмюра. Проведены опыты по сорбции протактиния активированным углем АГ-3 при температуре 650°C из расплава фторидов щелочных металлов LiF–NaF–KF, содержащего фториды тория и неодима. Выявлено, что с ростом концентраций фторидов неодима или тория величина сорбции протактиния уменьшается, причем в случае с фторидом тория уменьшение наблюдается в большей степени. При сорбции протактиния активированным углем с металлическим натрием величина сорбции возрастает в 20 раз при содержания натрия в угле 30%. Коэффициенты разделения протактиния с другими актинидами увеличиваются по мере увеличения количества натрия в угле.

Ключевые слова: фториды, расплавы, щелочные металлы, протактиний, торий, уран, сорбция, активированный уголь, металлический натрий.

DOI: 10.31857/S0033831122060090, **EDN:** MGHQQI

ВВЕДЕНИЕ

Ториевый топливный цикл, основанный на наработке и последующем использовании ^{233}U , имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным урановым топливным циклом. Прежде всего, при делении ^{233}U практически не образуются долгоживущие трансплутониевые актиниды, которые являются одним из основных компонентов высокоактивных отходов (ВАО), требующих геологического захоронения. Однако при облучении ^{232}Th параллельно происходит образование ^{232}U , обладающего вместе со своими дочерними радионуклидами высоким уровнем радиоактивности, затрудняющим практическое использование в атомной энергетике из-за необходимости применения защитных камер для обращения на всех стадиях изготовления ядерного топлива.

В последнее время усилился интерес к ториевому топливному циклу [1]. Появились подходы к возможному получению ^{233}U с минимальным содержанием ^{232}U , в том числе с использованием бланкетов термоядерного реактора синтез–деление [2, 3]. Данный подход основан на том, что если непрерывно извлекать из бланкета, содержащего торий, ^{233}Pa , из которого при распаде образуется ^{233}U , то можно значительно снизить накопление ^{231}Pa , из которого образуется ^{232}U . С увеличением длительности облучения ториевого бланкета для наработки относительно высокого количества ^{233}U (например, при облучении до 200 сут) одновременно будет происходить накопление ^{232}U и ^{234}U до 1.7 и 0.19% от суммы урана соответственно [4], при этом суммарная мощность дозы будет 2.2 Зв/ч для 1.7% ^{232}U [5].

В качестве ториевого бланкета может быть использован расплав фторидов щелочных элементов,

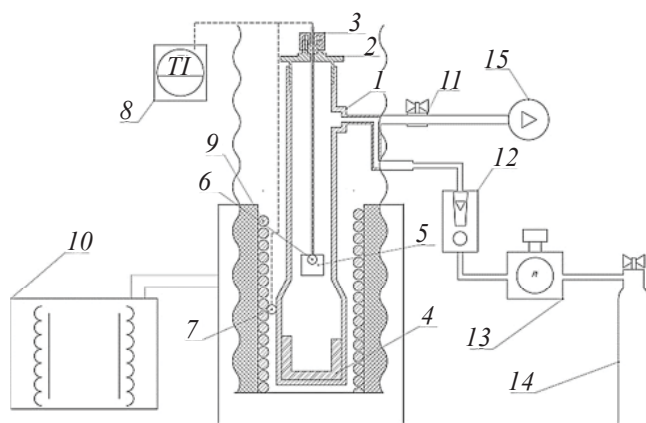


Рис. 1. Схема установки, используемой для обогащения активированного угля металлическим натрием. 1 – корпус; 2 – съемная резьбовая крышка; 3 – цанговое уплотнение штока сетки; 4 – керамический вкладыш реактора; 5 – сетка из нержавеющей стали для угля со штоком; 6, 7 – датчики температуры; 8 – измеритель температуры – потенциометр; 9 – печь; 10 – автотрансформатор; 11 – шаровой кран; 12 – ротаметр с игольчатым дросселем; 13 – мембранный регулятор давления с манометром; 14 – баллон; 15 – вакуум-насос.

содержащий фторид тория [3]. Особенностью непрерывного выделения ^{233}Pa из расплава фторидов является то, что за время короткого цикла облучения ^{232}Th произойдет малое накопление ^{233}Pa , поэтому наиболее изученные методы, такие как восстановительная экстракция ^{233}Pa в жидкий Bi с Li , электрорафинирование на катоде, осаждение оксидами и другие методы [1], будут неэффективны. Для непрерывного выделения низких концентраций ^{233}Pa целесообразно было бы использовать сорбционные процессы, способные извлекать из расплавов микроконцентрации различных элементов.

Недавно авторами [6] было показана возможность использования активированного угля для извлечения Nd(III) из расплава фторидов щелочных металлов (FLiNaK). При этом активированный уголь АГ-3 оказался устойчив в исследуемом диапазоне температур $550\text{--}700^\circ\text{C}$.

Целью данной работы является проведение исследования извлечения Pa , U и Th из эвтектики FLiNaK с использованием активированного угля и модифицированного металлическим Na угля для дополнительной фиксации Pa на угле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали эвтектику на основе фторидов щелочных металлов состава, мол%: LiF (46.5)– NaF (11.5)– KF (42.0) (FLiNaK). Ее качество проверяли по температуре плавления ($T_{\text{пл}} = 454^\circ\text{C}$) с использованием дериватографа. Схема установки по проведению сорбции активированным углем АГ-3 из FLiNaK подробно описана ранее [6].

Высушенный активированный уголь помещали в специальную корзину из металлической меди с отверстиями и опускали в расплав солей. Опыты проводили при температуре 650°C в статических условиях, время сорбции составляло 1.5 ч. Корзину с активированными углями периодически подвергали вертикально-поступательному движению для перемешивания соли с углем. После извлечения корзины проводили анализ на содержание целевых элементов в угле и в солевой эвтектикой.

Анализ концентрации Th , U и Nd проводили следующим образом. Пробы с углем и эвтектики обрабатывали серной кислотой для удаления HF и после упаривания разбавляли водой и анализировали с использованием арсеназо III в среде соляной кислоты на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ на длине волны 650 нм по методике [7].

Активированный уголь АГ-3 перед обогащением металлическим натрием с целью повышения сродства его поверхности к металлу подвергался сушке на воздухе при 200°C , термообработке под вакуумом и в среде инертного газа при 600°C . Образцы активированного угля, обогащенного металлическим натрием, получали на установке, представленной на рис. 1.

Предварительно подготовленный уголь помещали в сетку 5, шток сетки фиксировали уплотнением 3. Металлический натрий помещали в реактор в количестве, не превышающем объем керамического вкладыша 4, нагрев проводили в среде аргона.

Температуру в реакторе и длительность процесса обогащения подбирали с учетом того, какое содержание металла в угле необходимо получить. Экспериментально установлено, что для получения образцов с содержанием металла в диапазоне от 1 до 10 мас% необходим контакт активированного угля с расплавом при температуре $200\text{--}300^\circ\text{C}$, а для получения более высоких (до 30 мас%) содержаний

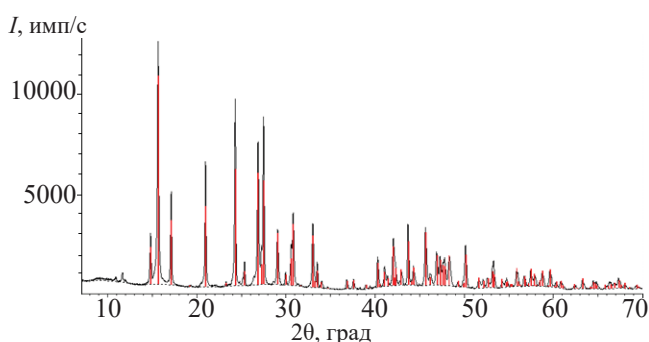


Рис. 2. Дифрактограмма UF_4 . Штрих-линии относятся к библиотечным данным.

металла в угле требуется нагрев до $400\text{--}600^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Фториды тория, ^{231}Pa и ^{241}Am , а также Nd получали совместно из соответствующих нитратов по методике, описанной в работе [6]. Анализ содержания ^{231}Pa , ^{241}Am проводили на γ -спектрометре с разрешением 1.8 кэВ с блоком детектирования GTV45P4-83) и анализатором DSPec jr 2.0 фирмы ORTEC. UF_4 получали путем электрохимического восстановления уранилнитрата, осаждения фторидом аммония и последующего прокаливания осадка при температуре 600°C в смеси с бифторидом аммония в течение 4 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения, напряжение рентгеновской трубки 30 кВ, сила тока 10 мА. Съемку проводили в диапазоне углов 2θ $7^\circ\text{--}70^\circ$ в режиме сканирования с шагом 0.02° со скоростью – 0.5 град/мин. Обработку результатов проводили с использованием программы DIFFRAC.EVA.V5.0. Качество получаемого продукта контролировали по дифрактограмме (рис. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для реализации ториевого топливного цикла необходимо извлекать ^{233}Pa непосредственно из эвтектики, содержащей фторид облучаемого природного ^{232}Th . Ранее было показано, что при температуре 650°C фторид тория сорбируется углем АГ-3 из эвтектики FLiNaK на порядок меньше фторида неодима [6]. Важно понимать, как в аналогичных условиях происходит сорбция фторида четырехвалентного урана, который образуется при распаде ^{233}Pa . Данные по сорбции фторидов U(IV) и Th(IV)

представлены на рис. 3, из которого следует, что величина извлечения U(IV) немного выше таковой для Th(IV).

Данные изотермы сорбции фторидов урана и тория, представленной на рис. 3, удовлетворительно аппроксимируются по уравнению Ленгмюра:

$$A_{U,Th} = \frac{A_0 K C}{(1 + K C)}, \quad (1)$$

где C – текущая концентрация элемента в эвтектике, A_0 – предельное содержание в сорбенте, K – константа.

На рис. 3 представлен расчет (линия) по уравнению (1) для U(IV) при $A_0 = 0.68$ мг/г и $K = 0.30$, для Th(IV) при $A_0 = 0.30$ мг/г и $K = 0.15$.

Из данных рис. 3 следует, что реализовать селективное извлечение активированным углем изотопов урана, образованного из изотопов протактиния в рамках ториевого цикла, по паре U(IV)–Th(IV) не представляется реализуемым из-за отсутствия существенного различия в изотермах сорбции.

При непрерывном извлечении микроколичества образуемого ^{233}Pa при облучении тория, растворенного в эвтектике, необходимо оценить роль фторида тория, растворимость которого в эвтектике весьма велика и достигает 32.8 мол% [8]. На рис. 4 показано влияние фторидов тория и неодима на сорбцию протактиния активированным углем АГ-3. Из рис. 4 видно, что с ростом концентрации обоих фторидов

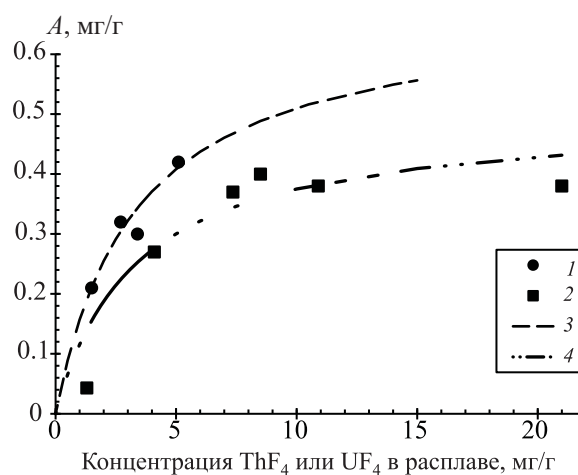


Рис. 3. Изотермы сорбции фторидов тория и урана из расплава. 1, 2 – экспериментальные данные; 3, 4 – аппроксимация экспериментальных точек по уравнению Ленгмюра. 1, 3 – UF_4 ; 2, 4 – ThF_4 .

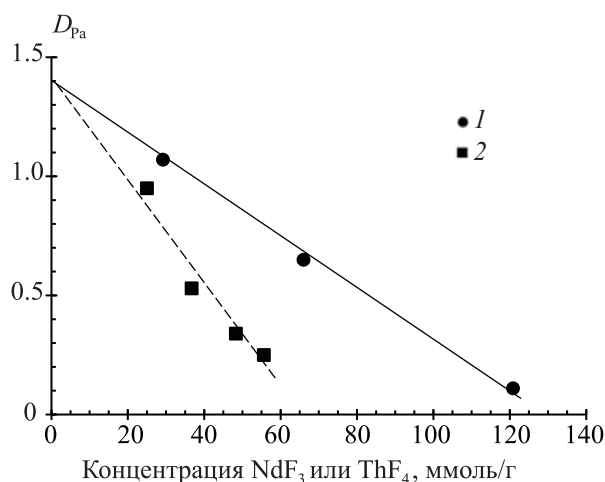


Рис. 4. Зависимость сорбции фторида протактиния активированным углем от содержания NdF_3 (1) или ThF_4 (2) в расплаве FLiNaK.

величина сорбционной емкости для протактиния снижается. Вероятно, на сорбцию Pa из FLiNaK активированным углем значительное влияние оказывают процессы, происходящие в расплаве, связанные с образованием сложных комплексов.

Известно, что Nd(III) в расплавах LiF-NaF-KF образует анионные комплексы NdF_6^{3-} [9], а Th(IV) образует более сложные фторидные комплексы (например, почти 18% $[ThF_9]^{5-}$) с преобладанием $[ThF_8]^{4-}$ [10, 11]. Можно предположить, что протактиний образует более прочные комплексы с торием, чем неодимом, например $[Pa]^{4+}[ThF_8]^{4-}$, которые препятствуют извлечению протактиния активированным углем. Валентное состояние протактиния в расплавах FLiNaK и некоторых других равно 4 [12, 13]. Образование соединений протактиния с анионными комплексами тория и неодима объясняет снижение сорбционного извлечения протактиния с ростом концентраций элементов в расплаве.

Из рис. 4 видно, что экстраполяция сорбционной емкости по протактинию на нулевые значения концентраций макроэлементов приводит к примерно

одному значению величины сорбции протактиния, равному 1.4. Из сравнения рис. 3 и рис. 4 также следует, что практически невозможно селективно извлекать протактиний сорбцией при содержании фторида тория в эвтектике более 30 ммоль/г, т.е. в условиях ториевого цикла.

Между тем, известно, что протактиний сравнительно легко восстанавливается в расплавах фторидов до металлического состояния либо непосредственным введением металлического лития [10], либо при экстракции в расплав висмута с металлическим восстановителем (Li, Th и т.д.) [13, 14].

Окислительно-восстановительные потенциалы фторидов тория и лантанидов в расплаве FLiNaK близки [15], при этом металлический литий может восстановить лантаниды в данной эвтектике до металла при температуре 650°C, а металлический натрий – не может [16, 17]. По этой причине было исследовано влияние металлического натрия, внесенного в активированный уголь, на селективность сорбции протактиния в присутствии тория и других актинидов.

В табл. 1 приведены значения коэффициентов распределения протактиния и других актинидов активированным углем АГ-3 при температуре 650°C и различном содержании металлического натрия с фиксированным содержанием в расплаве фторида тория. Из табл. 1 следует, что при отсутствии в АГ-3 металлического натрия коэффициенты распределения для рассмотренных элементов примерно равны, а коэффициенты разделения протактиния и других актинидов близки к 1. С увеличением содержания металлического натрия коэффициенты распределения по отношению к активированному углю растут, однако для протактиния наблюдается более значительный рост по сравнению с другими элементами. При содержании натрия в угле 30% коэффициент распределения протактиния достигает 12.3, что значительно больше, чем для других элементов, а

Таблица 1. Влияние содержания металлического Na в активированном угле на сорбцию радионуклидов из LiF-NaF-KF. Равновесная концентрация Th(IV) в расплаве 9.0 ± 0.1 г/дм³. Остальные элементы в индикаторных количествах

Na, %	D_{Pa}	D_U	D_{Th}	D_{Am}	D_{Pa}/D_{Th}	D_{Pa}/D_U	D_{Pa}/D_{Am}	D_U/D_{Th}
0	0.53	0.57	0.48	0.53	1.10	0.93	1.00	1.19
5.02	1.80	0.65	0.81	–	2.22	2.77	–	0.80
30.1	12.30	2.80	3.20	3.71	3.85	4.40	3.32	0.88

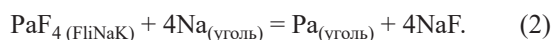
Таблица 2. Влияние количества натрия в АГ-3 на его характеристики

Параметры обработки АГ-3	Содержание Na в АГ-3		W_S , см ³ /г	Содержание Na, мг/г		Соотношение C : Na между слоев графита, моль/моль
	%	мг/г		в порах	интеркалят	
Исходный ^a	0	0	0.375	–	–	–
Уголь с Na	5.0	53	0.318	53	0	–
	30.0	428	0.181	188	240	7.99

^a Уголь, прогретый под вакуумом при температуре 600°C.

коэффициент разделения протактиния и тория достигает 3.85 при сопоставимых значениях для других актинидов.

Можно предположить, что восстановление протактиния металлическим натрием, находящимся в активированном угле, протекает по аналогии с восстановлением литием, растворенным в металлическом висмуте, при извлечении протактиния из расплава фторидов [12]:



Щелочные металлы в отличие от металлического висмута незначительно растворяют актиниды (U, Th, Pa и др.) в виде металла [18]. Поэтому растворение в натрии, находящимся в угле АГ-3, протактиния, присутствующего в эвтектике в незначительном количестве в виде металла, вполне вероятно.

Вероятно, возможен и другой вариант, связанный с тем, что восстановленный протактиний будет размещаться в объеме пор активированного угля. Аналогично в порах активированного угля фиксируются наночастицы Ag [19], Pd, Cu и других элементов [20].

Для подтверждения этого предположения надо оценить характер размещения металлического натрия в активированном угле. Графит и активированный уголь обладают способностью к интеркаляции Li, Na и других щелочных металлов между слоями углерода с образованием соединений C_6Na и C_8Na [21, 22], а при высоком содержании щелочных металлов образуются ацетилениды динатрия и дилития Na_2C_2 и Li_2C_2 [23, 24]. Во всех этих соединениях щелочные металлы имеют положительный заряд за счет перераспределения электронов с атомами углерода. Восстановительные свойства металлического натрия могут зависеть от того, находится ли натрий в порах или располагается в структуре графитовых слоев.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные по определению предельного объема сорбционного пространства (W_S), определяемого по поглощению бензола, а также других параметров, полученных расчетным путем исходя из заполняемости пор. Из табл. 2 видно, что с ростом количества натрия в АГ-3 величина W_S уменьшается, что указывает на заполнение микро- и мезопор натрием. Если считать, что уменьшение объема сорбирующих пор связано с заполнением их объема, то с учетом плотности металлического натрия 0.96842 г/см³ можно рассчитать массу натрия в порах угля. Остальное количество натрия может находиться между графитовыми слоями активированного угля, тем более что температура 600°C, при которой получали уголь с максимальным содержанием металлического натрия, соответствует условиям интеркаляции его в графит [22]. Из табл. 2 следует, что мольное соотношение углерода к натрию за вычетом его в порах практически равно 8.0, т.е. соответствует соединению C_8Na [21, 22]. Для угля с содержанием натрия 5% уменьшение объема W_S примерно соответствует объему, занятому металлическим натрием, т.е. между слоями металлического натрия нет. Вероятно, это связано с относительно низкой температурой включения натрия в АГ-3.

В АГ-3 содержится 0.9 мг-экв/г кислых оксидов и 0.35 мг-экв/г основных [25]. В порах угля оценочно (табл. 2) содержится 8.2 мг-экв/г натрия, т.е. только небольшая часть натрия (около 6%) может находиться в виде оксида, что может объяснить увеличение коэффициента распределения других элементов, представленных в табл. 1, за счет образования малорастворимых оксифторидов актинидов [26].

Исследование влияния металлического натрия, внедренного в состав активированного угля, на сорбцию фторидов различных металлов, включая про-

тактиний и торий, как наиболее важных элементов для ториевого цикла, целесообразно проводить в рамках отдельной работы, так как потребуется отработать методику получения заданного количества металлического натрия. В данном исследовании выявлен факт значительного влияния металлического натрия, внедренного в активированный уголь, на его сорбционную способность по протактинию и другим элементам, и рассмотрены возможные варианты такого процесса, которые могут быть связаны с растворением в металлическом натрии восстановленного протактиния или осаждением его в порах активированного угля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены эксперименты по сорбции протактиния, тория, урана и америция из эвтектики FLiNaK активированным углем АГ-3 при температуре 650°C. Показано, что изотермы сорбции фторидов урана и тория имеют выраженный выпуклый характер и описываются уравнением Ленгмюра, при этом величина сорбции данных элементов примерно на порядок меньше таковой для ранее исследованного фторида неодима.

С ростом концентрации в расплаве фторидов неодима и тория извлечение протактиния активированным углем падает, причем в присутствии тория больше, чем для неодима при сопоставимых условиях. Выдвинуто предположение, о том, что сильное кулоновское взаимодействие четырехзарядного катиона протактиния с анионными комплексами $[\text{ThF}_8]^{4-}$ препятствует сорбции протактиния. Падение коэффициента распределения протактиния в присутствии фторида неодима менее значимое, что, вероятно, связано с меньшей устойчивостью его комплекса с протактинием.

Обнаружено усиление сорбции протактиния активированным углем, насыщенным металлическим натрием. С ростом содержания натрия в активированном угле до 30 мас% происходит увеличение величины сорбции протактиния примерно в 20 раз по сравнению с исходным углем без натрия, и одновременно более чем в 3 раза увеличивается коэффициент отделения протактиния от других исследуемых элементов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта РФФИ № 19-29-02010\19.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molten Salt Reactors and Thorium Energy / Ed. T.J. Dolan. Elsevier, 2017. 815 p.
2. Велихов Е.П., Ковальчук М.В., Ильгисонис В.И., Игнатъев В.В., Цибульский В.Ф., Андрианова Е.А. // Энергетическая политика. 2017. № 3. С. 12.
3. Velikhov E.P., Kovalchuk M.V., Azitov E.A., Ignatiev V.V., Subbotin S.A., Tsibulskiy V.F. // At. Energy. 2013. Vol. 114, N 3. P. 193. <https://doi.org/10.1007/s10512-013-9695-x>
4. Марин С.В., Шаталов Г.Е. // Атом. энергия. 1984. Т. 56, № 5. С. 289.
5. Kang J., Hippel F.N. // Sci. Global Secur. 2001, Vol. 9. P. 1.
6. Fedorov Yu.S., Samonin V.V., Zotov A.A., Khrylova E.D., Spiridonova E.A., Miroslavov A.E., Akatov A.A. // Radiochemistry. 2021. Vol. 63, N 6. P. 754. <https://rdcu.be/cFHDM>
7. Савин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 348 с.
8. Lizin A.A., Tomilin S.V., Gnevashov O.E., Gazizov A.G., Osipenko A.G., Kormilitsin M.V. // At. Energy. 2013. Vol. 115, N 1. P. 22.
9. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лузин А.А. // Расплавы. 2015. № 4. С. 3.
10. Smith A.L., Verleg M.N., Vlieland de Haas J.D., Ocadiz-Flores J.A., Martin P., Rothe J., Dardenne K., Salanne M., Gheribi A. E., Capelli E., van Eijck L., Konings R.J.M. // Synchrotron Radiat. 2019. Vol. 26. P. 124. <https://doi.org/10.1107/S160057751801648X>
11. Dai J., Long D., Huai P., Li Q. // J. Mol. Liq. 2015. V. 211. P. 747. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.076>
12. Zhao Z., Hu J., Cheng Z. et al. // RSC Adv. 2021 Vol. 11. P. 7436–7441.

- <https://doi.org/10.1039/d0ra09572a>.
13. *Grimes W.R.* // Nucl. Appl. Technol. 1970. Vol. 8. P. 137–155.
 14. *Fredrickson G., Cao G., Gakhar R., Yoo T.* // Report INL INL/EXT-18-51033. 2018. 184 p. https://inldigitallibrary.inl.gov/sites/sti/sti/Sort_7123.pdf
 15. *Bimova K.C., Tulackova R., Straka M., Keppert M., Lisy F., Soucek P.* // Proc. Int. Conf. ATALANTE 2008. Montpellier (France), 2008. Paper P1_22. P. 1. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/40/003/40003958.pdf
 16. *Wang Y., Ge J., Zhuo W., Guo S., Zhang J.* // J. Nucl. Mater. 2019. Vol. 518. P. 162. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.007>
 17. *Wang Y.* Species Chemistry and Electrochemical Separation in Molten Fluoride Salt: PhD Dissertation. Blacksburg, VA (USA), 2019. 146 p. https://vtechworks.lib.vt.edu/bitstream/handle/10919/102614/Wang_Y_D_2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y
 18. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н.П. Мякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. Кн 1. 872 с.
 19. *Van H.T., Nguyen T.M.P., Thao V., Vu T.H., Nguyen T.V., Nguyen L.H.* // Water Air Soil Pollut. 2018. Vol. 229. P. 293. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4043-3>
 20. *Bahri M.A., Calvo L., Gilarranz M.A., Rodriguez J.J., Epron F.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2013. Vol. 138–139. P. 141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.048>
 21. *Khomenko V., Raymundo-Pinero E., Beguin F.* // J. Power Sources. 2008. Vol. 177. P. 643–651. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.101>
 22. *Wang G., Yu M., Feng X.* // Chem. Soc. Rev. 2021 Vol. 50. P. 2388. <https://doi.org/10.1039/d0cs00187brsc.li/chem-soc-rev>
 23. *Atoji M.* // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 60, N 8. P. 3324. <https://doi.org/10.1063/1.1681524>
 24. *Benson D., Li Y., Luo W., Ahuja R., Svensson G.* // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52, N 11. P. 6402. <https://doi.org/10.1021/ic4002219>
 25. Федоров Ю.С., Самонин В.В., Зотов А.С., Хрылова Е.Д., Спиридонова Е.А., Мирославов А.Е., Акатов А.А. // Радиохимия. 2022. Т 64, № 3. С. 1.
 26. *Fergus J.W.* // Mater. Res. Bull. 1996. Vol. 31, N. 11. P. 1317. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(96\)00138-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(96)00138-9)

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЧЕННОГО ДЕЙТЕРИЕМ β-АЛАНИЛ-L-ГИСТИДИНА ИЗОТОПНЫМ ОБМЕНОМ

© 2022 г. В. П. Шевченко^{а,*}, И. Ю. Нагаев^а,
Н. Ф. Мясоедов^а, С. Л. Стволинский^{б,**}

^а Институт молекулярной генетики Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Курчатова, д. 2

^б Научный центр неврологии, 125367 Москва, Волоколамское шоссе, д. 80.
e-mail: *nagaev@img.ras.ru, **slstvolinsky@mail.ru

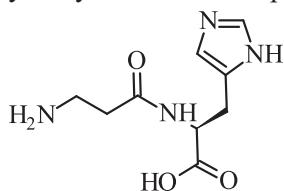
Поступила в редакцию 28.07.2022, после доработки 20.09.2022, принята к публикации 27.09.2022

Проведено сравнение эффективности изотопного обмена при использовании в качестве источника дейтерия газообразного дейтерия (без использования растворителя, твердофазный обмен) и дейтериевой воды. Установлено, что для получения меченого β-аланил-L-гистидина предпочтителен обмен с дейтериевой водой. При использовании твердофазного метода основная часть метки находится в гистидине. Распределение дейтерия при изотопном обмене с D₂O получается более равномерным. Кроме того, использование дейтериевой воды позволяет уменьшить количество немеченого изотомера до 0.4% и получить препарат с выходом 40% (20 мг) и средним содержанием 3.6 атома дейтерия на молекулу карнозина. Можно предположить, что высокий выход и большее включение дейтерия связаны с предварительной обработкой реакционной смеси газообразным дейтерием.

Ключевые слова: β-аланил-L-гистидин (карнозин), дейтерий, синтез, меченые соединения.

DOI: 10.31857/S0033831122060107, **EDN:** MGJORG

Природный дипептид β-аланил-L-гистидин (карнозин) содержится в больших количествах в скелетных мышцах позвоночных животных и в малом количестве присутствует в мозге и сердце.



В возбудимых тканях животных карнозин является хелатором ионов металлов, рН-буфером, а в условиях окислительного стресса выполняет функции гидрофильного антиоксиданта – перехватчика радикалов, а также индуктора эндогенных антиоксидантных систем, проявляет способность защищать ткани от образования конечных продуктов перекисного окисления липидов, карбонилирования нуклеиновых кислот и гликирования белков [1].

Кроме того, карнозин ингибирует рост амилоидных фибрилл, которые образуются, например, при болезни Альцгеймера. Также считается, что этот пептид обладает некоторыми функциями молекулярного шаперона, а известно, что главная функция этой системы состоит в восстановлении правильной нативной третичной или четвертичной структуры белка, а также образовании и диссоциации белковых комплексов [2]. Нейропротекторное действие карнозина охарактеризовано в различных *in vitro* и *in vivo* моделях патологий центральной нервной системы [3, 4]. Однако, несмотря на многочисленные убедительные экспериментальные данные, а также ряд успешных проектов, связанных с применением карнозина при некоторых хронических заболеваниях, широкого выхода в практическую медицину лекарственных формы на основе карнозина не получили [4, 5]. Одним из основных препятствий применения карнозина в качестве фармакологического

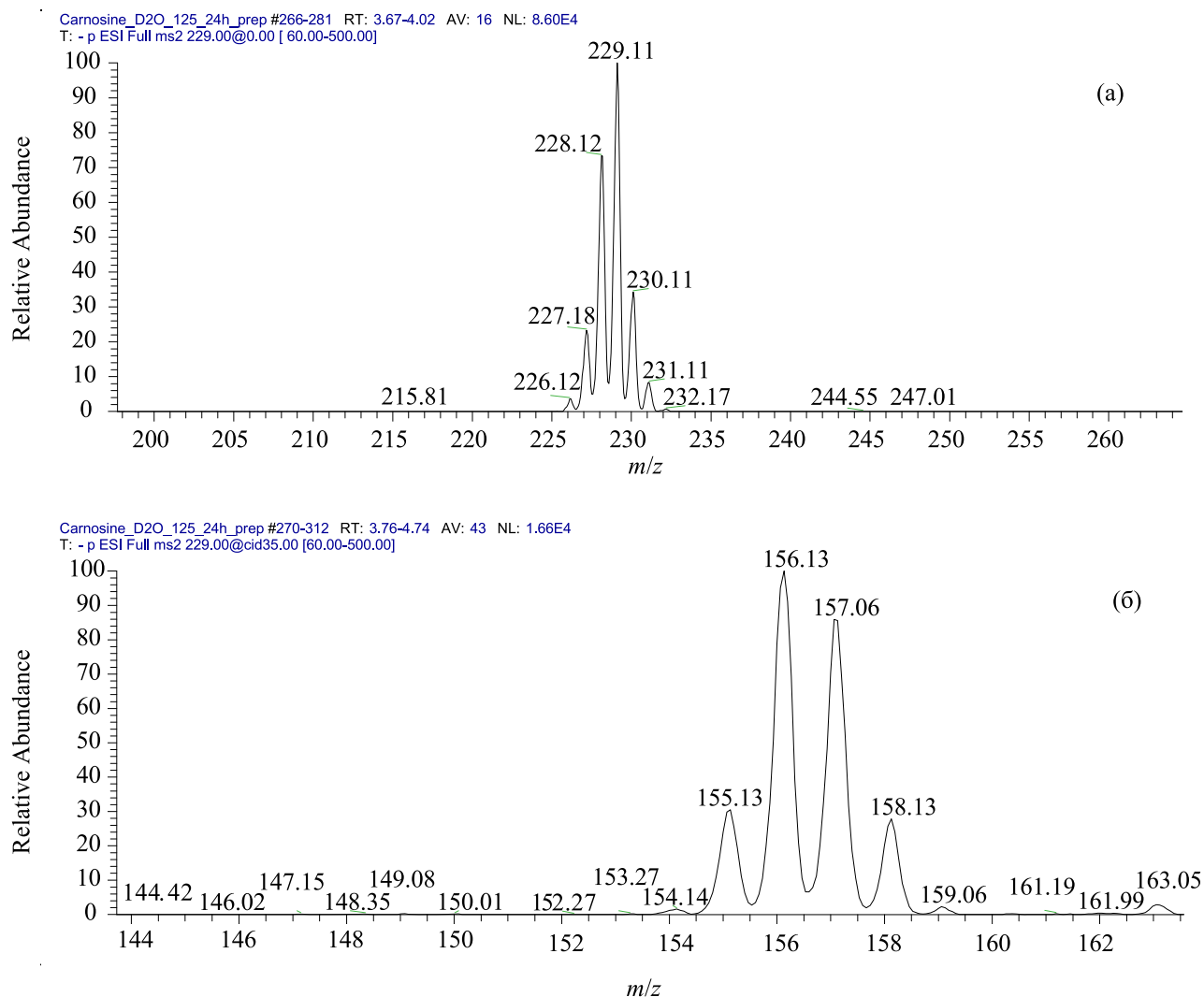


Рис. 1. Масс-спектры меченного дейтерием карнозина. (а) – спектр в отрицательных ионах (соответствующий молекулярному пику $[M-H]^-$); фрагмент спектра с m/z 226–232 соответствует изотопмерам карнозина; (б) – спектр фрагментации молекулярного пика $[M-H]^-@35$ эВ. Фрагмент с m/z 154–159 соответствует изотопмерам гистидина.

средства является необходимость использования высоких доз препарата из-за его быстрого гидролиза присутствующим в крови высокоспецифичным ферментом – сывороточной карнозиной. При этом оценка биодоступности экзогенного карнозина затруднена наличием в тканях фермента карнозинсинтетазы, восстанавливающего дипептид из пула β -аланина и *L*-гистидина. В связи с этим для оценки поступления экзогенного карнозина в орган-мишень представляет интерес внесение метки в аминокислоты в составе молекулы дипептида, что может способствовать оценке вклада в наблюдаемое терапевтическое (профилактическое) действие ресинтезированного карнозина.

В качестве меченого аналога биологически активных соединений часто целесообразно использование изотопов водорода. Тритиевые соединения дают информацию о включении в объект исследования и об устойчивости препарата в различных биологически активных средах. Но, для каждого нового препарата необходима отработка условий включения метки и установка ее распределения между фрагментами, из которых состоит вещество. Только в этом случае можно рассчитать соотношение метаболитов в получаемых пробах. Поэтому предварительная отработка методики изотопного обмена на дейтерии может быть полезна при решении обеих этих задач.

Таблица 1. Условия получения меченого карнозина изотопным обменом с D₂ и содержание различных изотопных форм во всем пептиде и в гистидине (D₂, 5% Pd/Al₂O₃, Al₂O₃)

Температура, °C	Время, мин	Количество смеси (пептида), мг	Выход, %	Среднее содержание дейтерия в молекуле (D _{ср}) и % молекул, содержащих X атомов дейтерия (D _X) в смеси изотопмеров: во всем пептиде/в гистидине								
				D _{ср}	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇
160	20	6.0 (0.18)	45	1.3	21.1/25.5	59.7/64.2	15.1/9.6	3.3/0.6	0.8/0.1	0/0	0/0	0/0
200	10	6.5 (0.20)	30	1.62	13.2/14.5	49.1/55.4	19.1/19.4	6.4/10.5	6.4/0.2	5.0/0	0.8/0	0/0
220	10	7.0 (0.21)	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 2. Условия получения меченого карнозина изотопным обменом с D₂O и содержание различных изотопных форм во всем пептиде

Температура, °C	Время, ч	Количество пептида, мг	Выход, %	Среднее содержание дейтерия в молекуле (D _{ср}) и % молекул изотопмера, содержащегося в пептиде								
				D _{ср}	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇
100	3	5	72	1.02	7.3	83.0	9.8	0.1	0.05	0	0	0
120	3	5	64	1.59	3.9	46.9	38.2	9.6	1.7	0	0	0
	19	5	53	2.70	0.8	8.8	30.2	41.5	17.4	1.2	0.2	0
125	24	5	40	3.05	–	–	–	–	–	–	–	–
		50	45	2.85	–	–	–	–	–	–	–	–

Целью данной работы является отработка условий включения дейтерия в карнозин, желательнее с включением более двух атомов дейтерия, и оценка распределения дейтерия между β-аланином и L-гистидином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы, растворители, реагенты и карнозин – коммерческие препараты. Дейтерированные соединения охарактеризованы с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии. ВЭЖХ проводили на колонке Reprosil pur Diol (3 × 150 мм, размер частиц 5 мкм). Температура колонки 30°C. Длина волны 220 нм. Элюент А – ацетонитрил (AcN)–10 мМ NH₄OH (1 : 1), элюент Б – AcN, линейный градиент от 80 до 50% Б за 10 мин. Скорость подачи элюента 1 мл/мин. Время удерживания карнозина 7.98 мин.

Препаративную очистку проводили ВЭЖХ с использованием колонки Reprosil pur C18aq (20 × 150 мм, размер частиц 10 мкм). Температура колонки 25°C. Длина волны 226 нм. Элюент А – 10 мМ NH₄OAc, элюент Б – метанол, программа градиента 0 мин – 0% В, 5 мин – 0% В, 15 мин – 20% В. Ско-

рость подачи элюента 20 мл/мин. Время удерживания карнозина 2.66 мин.

Масс-спектрометрические данные получали на приборе LCQ Advantage MAX (ThermoElectron, США) с ионизацией электрораспылением, прямым вводом раствора образца с концентрацией 10 мкг/мл в метаноле и дальнейшей фрагментацией группы изотопмеров с *m/z* в диапазоне 226–233, соответствующих однозарядному молекулярному пику [M–H]⁺, в анализаторе методом ионных соударений при 35 эВ. Содержание дейтерия в гистидине определяли по фрагменту, соответствующему моноизотопному пику с *m/z* 154.1 в диапазоне массовых чисел 154–160 (рис. 1). Расчет распределения изотопмеров проводили в соответствии с методом, описанным в работе [6]. Изотопный обмен проводили по методике [7].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для работы с газообразным дейтерием раствор 50 мг карнозина в 0.5 мл воды наносили на 1500 мг Al₂O₃ и при перемешивании замораживали жидким азотом. Затем смесь лиофилизировали. Сухой остаток смешивали с 100 мг 5% Pd/Al₂O₃.

В реакцию брали аликвоту смеси, помещали в реакционную ампулу и нагревали до 160–220°C в

Таблица 3. Введение дейтерия в карнозин в препаративных количествах (D_2O , 125°C, 24 ч, 5% Pd/ Al_2O_3 , Al_2O_3)

ΣD							
3.59				1.72			
Изотопомеры							
D_0	0.4*	D_4	40.9*	D_0	0.3**	D_4	1.9**
D_1	1.7	D_5	10.9	D_1	39.6	D_5	0
D_2	9.8	D_6	2.7	D_2	49.7	D_6	0
D_3	32.8	D_7	0.8	D_3	8.5	D_7	0

* Содержание дейтерия в карнозине,

** содержание дейтерия в гистидине.

течение 10–20 мин (табл. 1). Реакционную ампулу вакуумировали и заполняли дейтерием до давления 400 гПа. Вещество смывали с катализатора метанолом (3×1 мл). Фильтраты упаривали, остаток растворяли в 0.5 мл метанола. Анализ показал, что выход меченого препарата равнялся 5–45% (табл. 1). После очистки методом ВЭЖХ водный раствор карнозина лиофилизировали. Содержание изотопомеров изучали с использованием масс-спектрометрии.

При использовании D_2O раствор 150 мг карнозина в 2 мл дейтериевой воды смешивали с 150 мг Al_2O_3 и 15 мг 5% Pd/ Al_2O_3 . В опыт брали от 5 до 50 мг карнозина, реакцию вели от 3 до 24 ч при температуре 100–125°C, выход – от 40 до 72% (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении реакций без растворителя оказалось, что проводить их при температурах выше 200°C нецелесообразно. При этом среднее включение дейтерия остается в районе 1.5 атомов. Известно, что при масштабировании эксперимента включение изотопа, как правило, падает [6]. Еще один недостаток этой методики в том, что остается большое количество недейтерированного вещества. Последнее обстоятельство может негативно влиять на использование $[D]$ карнозина в качестве стандарта для масс-спектрометрии.

Также при проведении реакций без растворителя оказалось, что основная часть дейтерия включается в гистидин. При этом с повышением температуры распределение дейтерия становится более равномерным (160°C – 83%, 180°C – 78% дейтерия в гистидине).

Методика, при которой в качестве изотопного источника используется D_2O , является более перспективной, так как при ее применении дейтерий включается и в β -аланиновый фрагмент пептида. При этом количество изотопомера, не содержащего дейтерий, резко уменьшается.

Так как дейтерированных соединений, как правило, требуются десятки миллиграмм, увеличение выхода и/или содержания дейтерия в веществе является весьма желательным. Поэтому для дополнительного повышения содержания дейтерия в карнозине реакцию изотопного обмена с дейтериевой водой проводили после обработки сухой реакционной смеси D_2 (табл. 3). Расчет состоял в том, что удастся заменить протий, содержащийся в реакционной среде, на дейтерий и уменьшить изотопное разбавление, а также можно будет использовать способность молекулярного водорода создавать кислотные центры на активных центрах катализатора $[D^+(D_2O)_n]$. Квантово-химические расчеты показывают обоснованность влияния $[D^+(D_2O)_n]$ на увеличение изотопного обмена [8]. Повышение эффективности изотопного обмена между молекулами вещества и D_2O в атмосфере водорода показано в ряде публикаций [9–13].

Для реализации этих изменений в методике эксперимента раствор 50 мг карнозина в 0.5 мл D_2O смешивали с 500 мг Al_2O_3 и 5 мг 5% Pd/ Al_2O_3 . Смесь лиофилизировали. Сухой порошок дважды обрабатывали в течение 10 мин газообразным дейтерием (400 гПа) при 70°C для более быстрого обмена подвижного протия на дейтерий и дважды вакуумировали для удаления протий-дейтериевой газовой смеси. К смеси добавляли 0.7 мл D_2O , перемешивали и замораживали жидким азотом. При охлаждении жидким азотом из ампулы вакуумированием удаляли остаток водорода и доводили давление в ампуле до атмосферного аргоном. Ампулу запаивали и выдерживали сутки при 125°C.

Данная методика, во-первых, позволила уменьшить количество недейтерированного вещества до 0.4%. Во-вторых, содержание дейтерия в гистидине уменьшилось до 45–48%, т.е. распределение дейтерия в карнозине по аминокислотам стало практически равномерным. В-третьих, удалось с выходом 40% (20 мг) получить препарат, содержащий 3.59 атома дейтерия на молекулу, что позволило выполнить все поставленные перед работой задачи.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа была проведена при поддержке темы №1021052806528-6-1.6.4;3.1.1;3.1.9;3.1.8;3.2.25 «Фундаментальные аспекты нейропластичности в рамках модели трансляционной неврологии».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Болдырев А.А.* // Биохимия. 2012. Т. 77, № 4. С. 403–418.
2. *Bellia F., Vecchio G., Cuzzocrea S., Calabrese V., Rizzarelli E.* // Mol. Aspects Med. 2011. Vol. 32. N 4–6. P. 258–266.
<https://doi.org/10.1016/j.mam.2011.10.009>
3. *Boldyrev A.A., Aldini G., Derave W.* // Physiol. Rev. 2013. Vol. 93, N 4. P. 1803–1845.
<https://doi.org/10.1152/physrev.00039.2012>
4. *Menon K., Mousa A., de Courten B.* // BMJ Open. 2018. Vol. 8. N 3.
<https://doi.org/10.1136/bmjopen-2017-020623>
5. *Artioli G.G., Sale C., Jones R.L.* // Eur. J. Sport Sci. 2019. Vol. 19, N 1. P. 30–39.
<https://doi.org/10.1080/17461391.2018.1444096>
6. *Chik J.K., Vande Graaf J.L., Schriemer D.C.* // Anal. Chem. 2006. Vol. 78, N 1. P. 207–214.
<https://doi.org/10.1021/ac0509881>
7. *Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф.* Меченные тритием липофильные соединения. М.: Наука, 2003. 246 с.
8. *Борисов Ю.А., Золотарев Ю.А.* // ЖФХ. 2002. Т. 76, № 4. С. 734–738.
9. *Esaki H., Ito N., Sakai S., Maegawa T., Monguchi Y., Sajiki H.* // Tetrahedron. 2006. Vol. 62, N 47. P. 10954–10961.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.08.088>
10. *Lockley W.J.S., Hesk D.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2010. Vol. 53, N 11–12. P. 704–715.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1815>
11. *Maegawa T., Fujiwara Y., Inagaki Y., Esaki H., Monguchi Y., Sajiki H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 47, N 29. P. 5394–5397.
<https://doi.org/10.1002/anie.200800941>
12. *Sajiki H., Hattori K., Aoki F., Yasunaga K., Hirota K.* // Synlett. 2002. N 7. P. 1149–1151.
<https://doi.org/10.1055/s-2002-32605>
13. *Sajiki H., Aoki F., Esaki H., Maegawa T., Hirota K.* // Org. Lett. 2004. Vol. 6, N 9. P. 1485–1487.
<https://doi.org/10.1021/ol0496374>

СОРБЦИЯ Np, Pu, Am, Sr, Cs НА МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗАХ ПОРОД НИЖНЕКАНСКОГО ГРАНИТОИДНОГО МАССИВА В УСЛОВИЯХ ПГЗРО

© 2022 г. А. А. Родионова^{а, б, *}, В. Г. Петров^а, И. Э. Власова^а

^а Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 3

^б Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19
*e-mail: skigirla@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2022, после доработки 29.06.2022, принята к публикации 29.06.2022

Изучены сорбционные свойства минеральных фаз, входящих в состав пород участка «Енисейский» Нижнеканского гранитоидного массива, по отношению к Np, Pu, Am, Sr, Cs в условиях подземного захоронения радиоактивных отходов. В результате сорбционных экспериментов были получены кинетические кривые сорбции, а также определены значения коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов на минеральных фазах. Полученные данные позволили оценить различия в сорбционных свойствах минералов по отношению к исследованным радионуклидам. Для каждого радионуклида, за исключением америция, удалось установить наиболее эффективные с точки зрения сорбции минеральные фазы: для Np(V) – гидроксипатит и кальцит, для Pu(V) – гидроксипатит и магнетит, для Sr(II) – биотит и гидроксипатит, для Cs(I) – биотит и мусковит. Америций сорбировался количественно на всех минеральных фазах, за исключением биотита и кварца.

Ключевые слова: сорбция, радионуклиды, минеральные фазы, коэффициенты распределения, цезий, стронций, америций, плутоний, нептуний, экзоконтакт Нижнеканского гранитоидного массива.

DOI: 10.31857/S0033831122060119, **EDN:** MGSNIP

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в России, как и в большинстве стран мира, решается проблема захоронения высокоактивных и среднеактивных отходов, содержащих долгоживущие радионуклиды, в глубокие геологические формации [1–3]. Перспектива захоронения радиоактивных отходов в геологических структурах, представленных кристаллическими горными породами, рассматривается российскими учеными уже на протяжении 30 лет [4–6]. При этом основное внимание было сосредоточено на изучении крупных гранитоидных тел и толщ докембрийских метаморфических пород Южно-Енисейского кряжа на территории Красноярского края. По результатам предварительных изысканий среди трех рассматриваемых участков «Итатский», «Каменный», «Енисейский» наиболее перспективным участком для размещения хранилища был выбран

участок «Енисейский», расположенный в зоне экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива (НГМ). Для обоснования безопасности хранилища первоочередным этапом является создание подземной исследовательской лаборатории, где наряду с геофильтрационными исследованиями свойств пород планируется изучение миграции радионуклидов в условиях подземного захоронения [7, 8]. Ключевыми процессами, контролирующими миграцию радионуклидов, являются процессы сорбции/десорбции на вмещающих породах. Породы НГМ участка «Енисейский» представляют собой плагио- и гранито-гнейсы, которые прорваны дайковыми комплексами долеритов и габбро-диабазов, а также пронизаны прожилками кварцевого и карбонатного состава, что указывает на гетерогенность данных пород [9, 10].

Изучение сорбционных свойств мультиминеральных кристаллических пород, которые также ха-

Таблица 1. Литературные данные по сорбции Np, Pu, Am, Sr, Cs в диапазоне концентраций 10^{-6} – 10^{-11} М на различных минеральных фазах в условиях водных растворов с рН 7–8, $I = 0.01$ – 0.1

Минералы	lgK _d [мл/г]					Источники
	Np(IV/V)	Pu(IV/V)	Am(III)	Sr(II)	Cs(I)	
Каркасные алюмосиликаты						
Ж/Т	25–5000	40–2500	70–2000	20–2000	20–2000	
Кварц	0.5–1	3	2.7–3	1.2	0–2	[17–23]
К-полевой шпат	1.5	–	3.8	–	0.7–2.3	[22–25]
Na-полевой шпат	0–1.3	–	3.6	–	1.4–2.3	[18, 22–24, 26]
Цеолит (синтетический)	–	2–3	4–5	3.8–4.5	5.3	[27–30]
Клиноптилолит	1	3	–	3.8	4	[17, 27, 29, 31]
Шабазит	–	–	–	2.9	–	[32]
Слоистые алюмосиликаты						
Биотит	1.3–1.9	5	4.3	4	2.8–3.8	[18, 22, 23, 26, 33]
Вермикулит	–	–	–	4.3	5.3	[30]
Хлорит	1–2	–	4.3	–	2–3	[18, 23, 34]
Иллит	2–3	5.4	5–5.5	2.2	2.6–3.5	[21, 23, 35–40]
Фосфаты						
Апатит / гидроксапатит (ГАП)	3–4	5.5	4	1.6	2	[18, 30, 41, 42]
Карбонаты						
Кальцит	2.5–2.7	1.3–3 ^a	4	1.3	1	[18, 23, 43–45]
Fe-содержащие минералы						
Магнетит	0–2.8	4–5	4	1.5	1.5	[18, 46–49]

^a Значения K_d варьируются в зависимости от степени окисления плутония.

рактируются неоднородным рельефом поверхности, является достаточно сложной задачей. В связи с этим в последнее время исследователи все чаще прибегают к комплексному подходу изучения поведения радионуклидов в среде кристаллических пород, который дает возможность установить вклад минеральных зерен в удерживание радионуклидов с точки зрения неоднородности поверхности [11, 12].

Сорбционные свойства кристаллических пород участка «Енисейский» были изучены в работах [13–16]. Помимо определения основных сорбционных параметров (коэффициенты распределения, степени сорбции), полученных из валовых сорбционных экспериментов, авторами было изучено микрораспределение радионуклидов на поверхности цельных образцов пород посредством цифровой радиографии. В результате проведенных исследований авторами отмечается, что сорбция радионуклидов проходит крайне неравномерно и минеральный состав оказывает значительное влияние на характер распределения радионуклидов на поверхности об-

разцов пород. Например, в величину сорбции цезия значительный вклад вносят слоистые алюмосиликаты (биотит, мусковит и т.д.) [15]. Наименее эффективными сорбентами в случае Cs, Ra, Am и Pu являются кварц и полевые шпаты [13]. Наибольшей эффективностью в отношении сорбции Am обладает биотит, что было количественно подтверждено путем дробления цельного образца и измерения каждой минеральной фракции методом γ -спектрометрии [5]. Таким образом, сорбция радионуклида может контролироваться определенным минералом или группой минералов одного класса, присутствующими в породе.

Сорбционные свойств различных минералов по отношению к радионуклидам рассмотрены во многих работах. В табл. 1 представлены коэффициенты распределения (K_d) для минералов, которые могут входить в состав пород НГМ участка «Енисейский».

Однако известно, что на значения K_d сильно влияют условия эксперимента, в том числе значения рН растворов, концентрация элемента в растворе, соотношение жидкой и твердой фазы (Ж/Т), удель-

Таблица 2. Удельная поверхность использованных для проведения сорбционных экспериментов образцов минеральных фаз (размер зерен <0.1 мм)

Классификация	Название минерала	Формула	Поверхность, м ² /г
Каркасные силикаты	Кварц	SiO ₂	0.4
Слоистые силикаты	Мусковит	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	12.3
	Биотит	K(Mg,Fe) ₃ [Si ₃ AlO ₁₀](OH,F) ₂	4.9
Карбонаты	Кальцит	CaCO ₃	0.2
Фосфаты	Гидроксиапатит(ГАП)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	67.1
Оксиды (Fe-содержащие минералы)	Магнетит	FeO·Fe ₂ O ₃	1.3

ная поверхность сорбентов и их структура. Таким образом, на основании лишь значений K_d , полученных из различных валовых сорбционных экспериментов, сложно проанализировать конкурентную сорбционную способность минеральных фаз в конкретных условиях подземного захоронения. Для решения данной проблемы была предложена методика определения количественного параметра относительной эффективности сорбции (ОЭС) радионуклидов на минеральных фазах цельных образцов пород [50, 51]. На основании данных по ОЭС определяли вклад каждого минерала гетерогенной системы в удерживание U, Np, Pu, Am, Ra, Cs и выявляли закономерности сорбции радионуклидов на определенных минеральных фазах различных образцов участка «Енисейский». Для подтверждения полученных закономерностей сорбции радионуклидов в гетерогенных системах и получения параметров K_d с целью дальнейшего моделирования миграционного поведения радионуклидов необходимо рассмотреть мономинеральные системы в тех же условиях, в которых исследовались цельные образцы пород.

Данная работа направлена на изучение сорбционных свойств минеральных фаз, входящих в состав скальных пород зоны экзоконтакта НГМ участка «Енисейский», по отношению к Np, Pu, Am, Sr, Cs для получения параметров K_d и установления закономерностей сорбции радионуклидов на рассматриваемых минералах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения валовых сорбционных экспериментов рассматривались минеральные фазы, входящие в состав пород участка «Енисейский» зоны

экзоконтакта НГМ и ранее установленные в работах [10, 13]. Поскольку выделение минеральных фаз непосредственно из исследуемых образцов пород участка «Енисейский» технически затруднено, нами были выбраны аналоги минеральных фаз, входящих в состав пород. Всего в работе было рассмотрено шесть минеральных фаз, некоторые из них были синтезированными (кварц, гидроксиапатит (ГАП), магнетит), остальные (мусковит, биотит, кальцит) имели природное происхождение. Для получения порошков выбранные минералы размалывали с использованием шаровой мельницы и выделяли фракцию с размером зерен меньше 0.1 мм. Характеристики минеральных фаз с точки зрения их классификации, а также значения удельной поверхности порошков минеральных фаз, определенные методом БЭТ, приведены в табл. 2.

Сорбционные эксперименты проводили при комнатной температуре ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) в пластиковой посуде в воздушной атмосфере. В качестве жидкой фазы использовали модельный раствор подземных вод. Раствор готовили путем добавления бентонита к дистиллированной воде в соотношении 1 г/л (бентонит из месторождения «10-й Хутор», Хакасия, Россия). Равновесие устанавливалось в течение недели, затем воду отделяли от осадка при центрифугировании (15000 об/мин) в течение 20 мин. Концентрация основных компонентов в модельном растворе (мг/л) была следующей: Ca²⁺ 2.4, Mg²⁺ 1.9, Na⁺ 16.9, Al³⁺ 6.8; Si⁴⁺ 19.5. В соответствии с данными концентрациями ионная сила раствора составляла 0.01 моль/л. Далее к приготовленным модельным растворам по отдельности добавляли радионуклиды ^{237,239}Np, ^{239,240}Pu, ²⁴¹Am, ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, ¹³⁷Cs с начальной концентрацией в растворе 10⁻⁹ моль/л. Исходная удельная активность растворов (А, Бк/л) с метками ²³⁹Np, ²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am, ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, ¹³⁷Cs составила

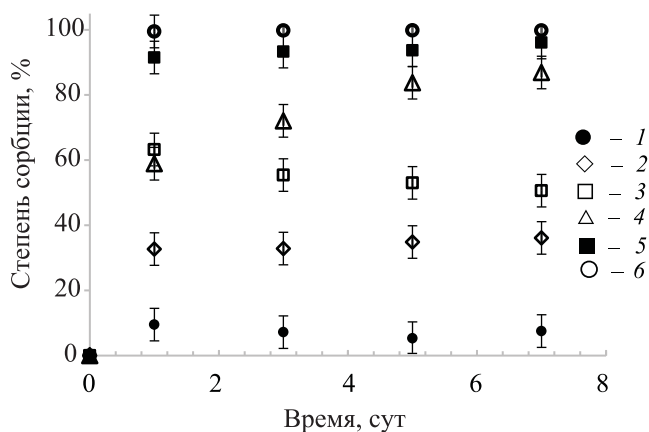


Рис. 1. Сорбция Np(IV/V) на минеральных фазах: 1 – кварц, 2 – мусковит, 3 – биотит, 4 – магнетит, 5 – кальцит, 6 – гидроксипатит. Ж/Т (мл/г) = 100, модельный раствор подземных вод, pH 7–8, $I = 0.01$ М.

1.3×10^6 , 2.2×10^3 , 3.3×10^4 , 4.5×10^5 , 3×10^5 соответственно. Значение pH растворов поддерживали в интервале 7–8 путем добавления растворов NaOH и HCl. Эксперименты проводились при соотношениях Ж/Т (объем жидкой фазы раствора/масса твердой фазы сорбента) 100 и 5000 мл/г. Достижение равновесия контролировали путем периодического отбора аликвот объемом 100–500 мкл из растворов. В случае Np отбор аликвот проводили в течение недели из-за короткого периода полураспада ^{239}Np . В остальных случаях время отбора варьировали от суток до месяца/трех месяцев по мере наступления равновесия. Активность аликвот $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ измеряли по прошествии 20 сут для установления равновесия между ^{90}Sr и ^{90}Y . Содержание радионуклидов в растворах определяли методом жидкостно-сцин-

тилляционной спектрометрии (Tri-Carb 2810 TR, Canberra и Quantulus 1220, PerkinElmer).

Степень извлечения (R , %) радионуклидов рассчитывали исходя из следующего соотношения:

$$R = \frac{I_0 - I_t}{I_0},$$

где I_0 , имп./мин – скорость счета радионуклида в исходном растворе; I_t , имп./мин – скорость счета радионуклида в растворе в момент времени t .

Для каждой минеральной фазы определяли коэффициенты распределения (K_d , мл/г) изученных радионуклидов исходя из следующего соотношения:

$$K_d = \frac{I_0 - I_\infty}{I_\infty} \cdot \frac{V}{m},$$

где I_0 , имп./мин – скорость счета радионуклида в исходном растворе; I_∞ , имп./мин – скорость счета радионуклида в момент равновесия системы; V , мл – объем раствора; m , г – масса образца минерала, контактирующего с раствором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате сорбционных экспериментов на порошках минералов были получены кинетические кривые сорбции радионуклидов Np(IV/V), Pu(IV/V), Am(III), Sr(II), Cs(I) (рис. 1–5). Полученные коэффициенты распределения приведены в табл. 3. На рис. 6 коэффициенты распределения Np(IV/V), Pu(IV/V), Am(III), Sr(II), Cs(I) на минеральных фазах по литературным данным (табл. 1)

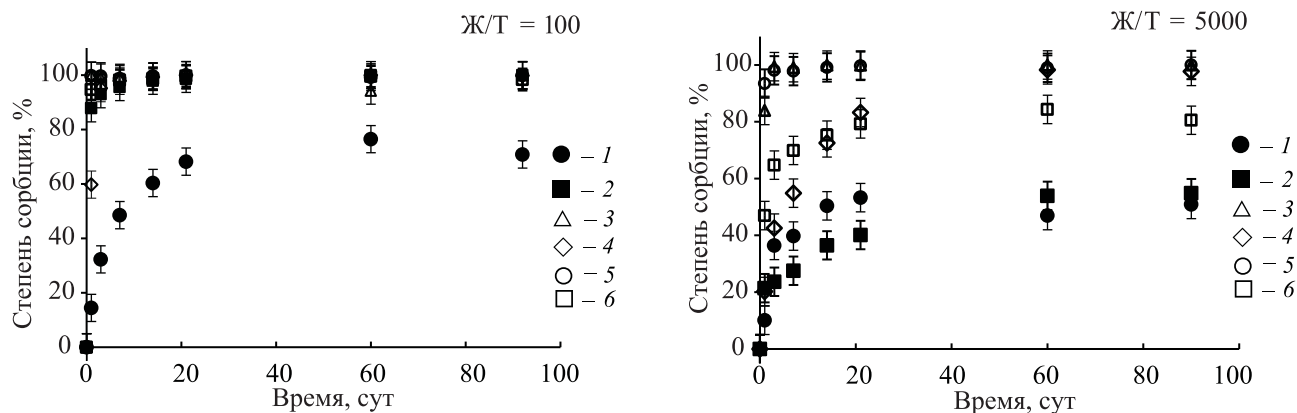


Рис. 2. Сорбция Pu(IV/V) при различных соотношениях Ж/Т на минеральных фазах: 1 – кварц, 2 – кальцит, 3 – магнетит, 4 – мусковит, 5 – гидроксипатит, 6 – биотит. Модельный раствор подземных вод, pH 7–8, $I = 0.01$ М.

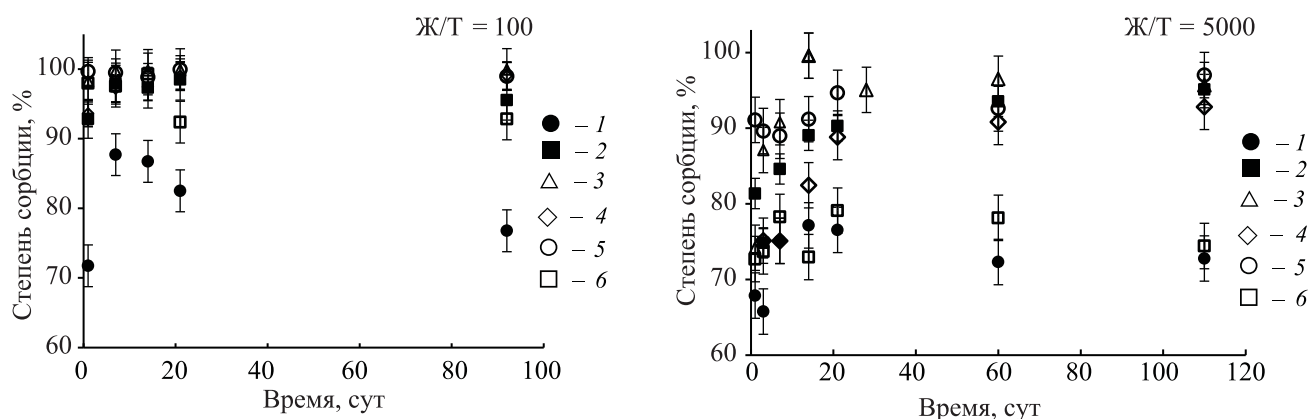


Рис. 3. Сорбция Am(III) при различных соотношениях Ж/Т на минеральных фазах: 1 – кварц, 2 – кальцит, 3 – магнетит, 4 – мусковит, 5 – гидроксиапатит, 6 – биотит. Модельный раствор подземных вод, pH 7–8, $I = 0.01$ М.

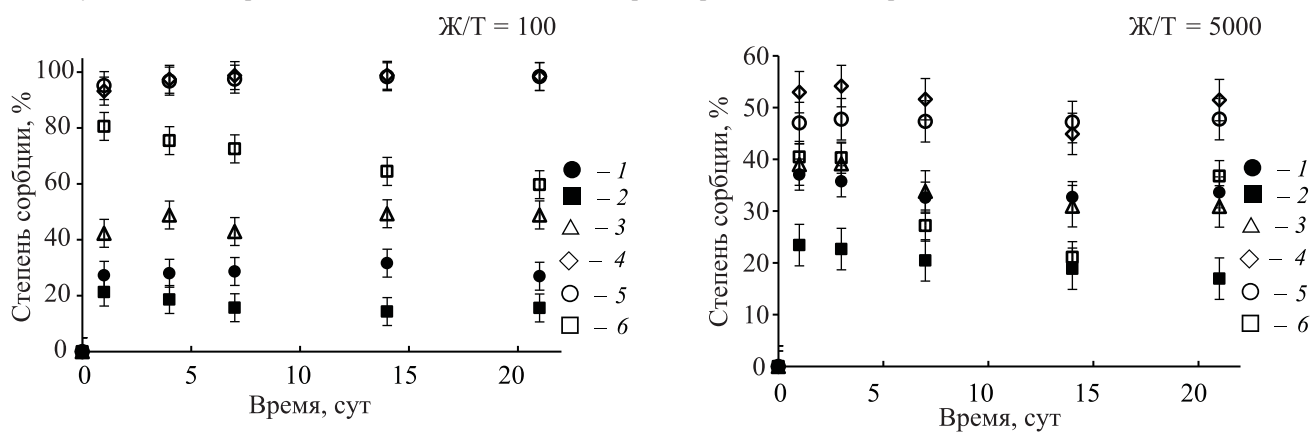


Рис. 4. Сорбция Sr(II) при различных соотношениях Ж/Т на минеральных фазах: 1 – кварц, 2 – кальцит, 3 – магнетит, 4 – мусковит, 5 – гидроксиапатит, 6 – биотит. Модельный раствор подземных вод, pH 7–8, $I = 0.01$ М.

сопоставлены со значениями, полученными в результате сорбционных экспериментов, по возможности при близких соотношениях Ж/Т.

При изучении кинетики сорбции нептуния, для которого характерной степенью окисления в заданных условиях является +5, отмечено, что практически для всех минералов равновесие достигается в течение недели, за исключением магнетита и биотита. Такое поведение, возможно, связано с медленным восстановлением нептуния в присутствии Fe(II)-содержащих минеральных фаз [52]. При этом в работе [53] авторы указывают на то, что Np(V) восстанавливается не в жидкой фазе, а на поверхности минерала. Исходя из данных кинетических кривых сорбции нептуния (рис. 1) была установлена различная сорбционная эффективность минеральных фаз. По эффективности сорбции нептуния минеральные фазы располагаются в следующем порядке:

гидроксиапатит > кальцит > магнетит > биотит > мусковит > кварц с соответствующими значениями K_d , мл/г: 5.4×10^4 , 1.4×10^3 , 258, 125, 49, 8. Высокая сорбционная способность минералов групп фосфатов (ГАП) и карбонатов (кальцит) по отношению к нептунью объясняется образованием комплексов нептунил-ионов (NpO_2^+) с анионами PO_4^{3-} и CO_3^{2-} на поверхности данных минералов [41, 54]. При сравнении значений K_d нептуния на минералах из сорбционных экспериментов со значениями K_d из литературных данных (рис. 6) можно отметить сходимость значений в пределах одного порядка для кварца и магнетита, в случае с апатитом значения практически совпадают. Стоит также подчеркнуть и то, что полученные данные по K_d из сорбционных мономинеральных экспериментов согласуются с ранее полученными данными по относительной эффективности сорбции (ОЭС) нептуния на минералах цельных образцов из работы [51], где мине-

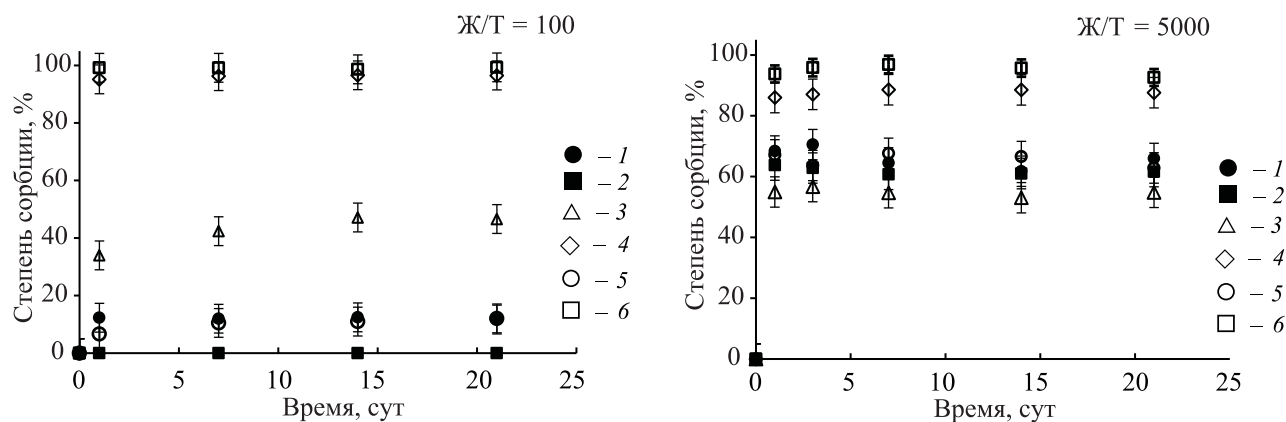


Рис. 5. Сорбция Cs(I) при различных соотношениях Ж/Т на минеральных фазах: 1 – кварц, 2 – кальцит, 3 – магнетит, 4 – мусковит, 5 – гидроксиапатит, 6 – биотит. Модельный раствор подземных вод, pH 7–8, $I = 0.01$ М.

рал группы фосфатов – монацит является наиболее эффективной фазой по отношению к нептунью (ОЭС = 2.3), а биотит обладает средними сорбционными свойствами со значением ОЭС, равным 1.4.

В случае Pu и Am (рис. 2, 3) при соотношении Ж/Т 100 практически для всех минералов наблюдалась быстрая и количественная сорбция. Исключение составляет фаза кварца, которая оказалась менее эффективной по отношению к данным нуклидам, при этом в системе с Am сорбционное равновесие даже в течение 90 сут так и не было достигнуто. Таким образом, исходя из данных, полученных при соотношении Ж/Т 100, сделать вывод о различии сорбционных свойств сложно. Увеличение соотношения Ж/Т до 5000 позволило установить некоторые различия в поведении Pu и Am по отношению к различным минералам.

При соотношении Ж/Т 5000 (рис. 2) была отмечена разница в кинетике сорбции Pu на слоистых алюмосиликатах биотите и мусковите. Из полученных данных следует, что вначале сорбция на биотите проходит быстрее, чем на мусковите, затем по мере наступления равновесия сорбционная способность мусковита по отношению к Pu становится выше, чем у биотита, со значениями K_d , равными 10^5 и 10^4 мл/г соответственно (табл. 3). Преимущественными фазами сорбции Pu оказались гидроксиапатит и магнетит, для которых наблюдаются значения K_d порядка 10^6 мл/г. Наименьшей сорбционной способностью обладают кварц и кальцит ($K_d = 10^3$ мл/г). Стоит отметить, что изначально при приготовлении водных растворов плутоний находился в степени окисления +5. Однако известно, что при взаимодействии Pu(V) с минералами про-

исходит его восстановление до Pu(IV) на поверхности твердых фаз [55, 56]. Таким образом, для Pu в системе возможно наличие двух степеней окисления. В целом полученные значения K_d Pu из мономинеральных экспериментов согласуются как с литературными данными (рис. 6), так и с данными по ОЭС из работы [57], где показано, что наиболее эффективными фазами по отношению к Pu являются Fe-содержащие минералы (магнетит, ильменит) и фосфаты (апатит). В случае слоистых минералов отмечена небольшая разница, по данным ОЭС [57] мусковит и биотит обладают средними сорбционными свойствами (ОЭС = 1.4–1.5) по отношению к Pu, тогда как значения K_d для биотита в мономинеральных экспериментах (рис. 6) могут достигать 10^4 – 10^5 мл/г, что указывает на высокую эффективность сорбции, сравнимую с эффективностями для фосфатов (апатит/ГАП) и Fe-содержащего минерала магнетита.

Для Am увеличение соотношения Ж/Т до 5000 не является показательным (рис. 3), так как в данном случае количественная сорбция ($K_d \sim 10^5$) америция характерна для всех минеральных фаз, за исключением биотита и кварца с коэффициентами 10^4 и 10^3 мл/г соответственно (табл. 3). На основании литературных данных (табл. 1) также сложно сделать вывод о наиболее эффективных минеральных фазах, сорбирующих Am, так как данный радионуклид в равной степени удерживается практически на всех минеральных группах, за исключением каркасных силикатов (кварц, полевые шпаты). В то же время при изучении микрораспределения Am по минеральным фазам было установлено, что преимущественными фазами, удерживающими Am, яв-

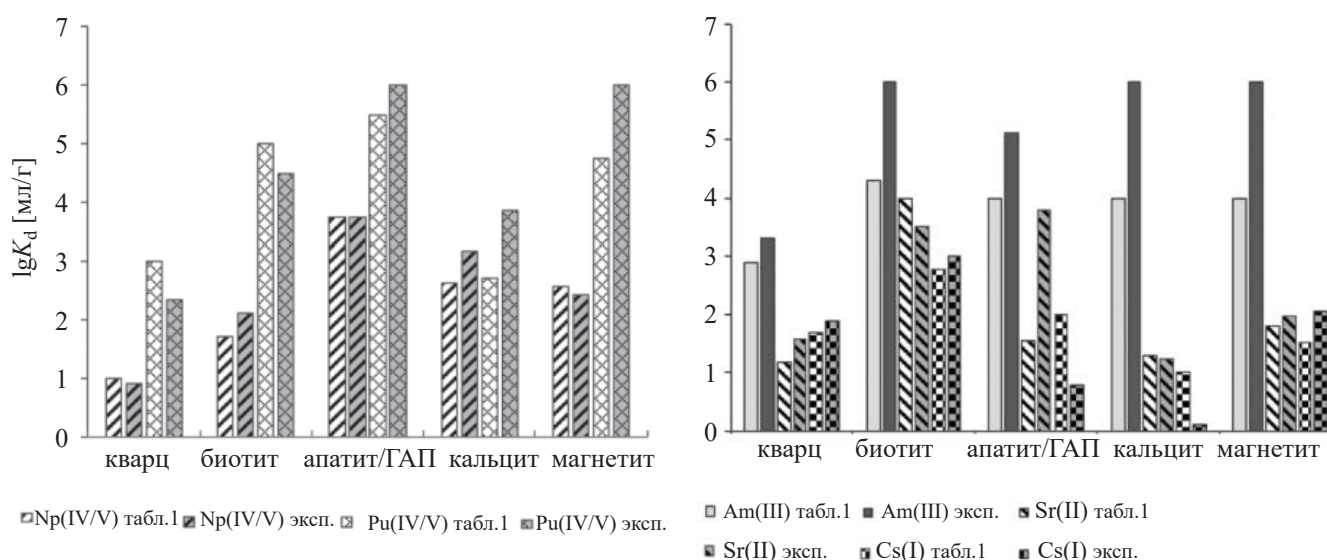


Рис. 6. Сравнение полученных значений коэффициентов распределения Np(IV/V), Pu(IV/V), Am(III), Sr(II), Cs(I) на минеральных фазах (табл. 3) при соотношении Ж/Т 100 с литературными значениями (табл. 1).

ляются магнетит и апатит со значениями ОЭС, равными 2 [51, 57].

При изучении сорбции Sr в системах с различными соотношениями Ж/Т наблюдаются расхождения в сорбционных свойствах минералов (рис. 4). Степень сорбции Sr на кварце при соотношении Ж/Т 5000 резко возрастает по сравнению с сорбцией при соотношении Ж/Т 100. Стоит отметить, что для наиболее сорбционно-эффективных минеральных фаз – биотита и гидроксиапатита – значения K_d не изменяются в зависимости от соотношения Ж/Т и составляют порядка 10^3 мл/г (табл. 3). Высокая сорбционная эффективность данных минералов объясняется сорбцией по механизму ионного обмена, характерному для Sr, хотя авторы не исключают возможность реализации механизма комплексообразования на поверхности [58, 59]. Для осталь-

ных минеральных фаз значения K_d значительно увеличились при соотношении Ж/Т 5000 по сравнению с Ж/Т 100, что привело к схожим значениям K_d в случае биотита, кварца и магнетита (табл. 3). Таким образом, в случае Sr разница в сорбционных свойствах минеральных фаз более отчетливо наблюдается при соотношении Ж/Т 100. Также при сравнении значений K_d Sr, полученных из мономинеральных экспериментов при соотношении Ж/Т 100, с литературными данными (рис. 6) можно отметить, что практически для всех рассмотренных минеральных фаз значения K_d совпадают в пределах одного порядка, за исключением фосфата (апатита/ГАП).

Для Cs (рис. 5), как для Sr, наблюдается разница в сорбционных свойствах минеральных фаз при соотношениях Ж/Т 100 и 5000. Видно, что все значения степени сорбции при Ж/Т 5000 увеличились, в

Таблица 3. Коэффициенты распределения радионуклидов на минеральных фазах в модельных растворах подземных вод с pH 7–8, $I = 0.01$ М, концентрация радионуклидов 10^{-9} М

Минералы	$\lg K_d$ [мл/г]								
	Ж/Т = 100					Ж/Т = 5000			
	Np	Pu	Am	Sr	Cs	Pu	Am	Sr	Cs
Кварц	0.9	2.3	3.3	1.6	1.9	3	3.1	3.4	4
Мусковит	1.7	>6	6	3.8	3.4	5	4.7	3.7	4.6
Биотит	2.1	4.5	6	2.2	4	4.1	4	3.5	5.3
Кальцит	3.1	3.8	6	1.2	0	3.1	5	2.8	4
Гидроксиапатит	3.7	>6	5.1	3.8	0.8	6	5.2	3.8	4
Магнетит	2.4	>6	6	2	2.1	6	5	3.4	3.8

особенности для кварца, гидроксипатита, кальцита и магнетита, которые при соотношении Ж/Т 100 показали низкую сорбцию. Однако, несмотря на разницу в результатах при разных соотношениях Ж/Т, для цезия преимущественными фазами сорбции и в том, и в другом случае оказались слоистые алюмосиликаты мусковит и биотит со значениями K_d 10^3 – 10^4 мл/г (табл. 3), что также подтверждается данными по значениям ОЭС [51]. Данные минералы обладают кристаллографической слоистой структурой с наличием ионообменных центров, которые принимают непосредственное участие в сорбции цезия [60]. Достаточно быстрое достижение равновесия в системе также указывает на механизм ионного обмена (рис. 5). Как и в случае со Sr, для Cs при соотношении Ж/Т 100 наблюдается сходимости значений K_d из мономинеральных экспериментов с литературными значениями (рис. 6) практически для всех рассмотренных минеральных фаз. Исключение составляет фаза фосфата – апатита/ГАП, для которой значения K_d различаются на порядок, что скорее связано с различной природой исследуемых фосфатов. В наших исследованиях мы изучали синтетический ГАП, тогда как в литературе речь идет о природном минерале [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных по степени извлечения и коэффициентам распределения Np, Pu, Am, Sr, Cs на минеральных фазах проведен сравнительный анализ сорбционных свойства минералов, входящих в состав пород участка «Енисейский» зоны НГМ в условиях подземного захоронения. Для каждого радионуклида, за исключением Am, удалось установить наиболее эффективные минеральные фазы: для Np(V) – гидроксипатит и кальцит, для Pu(V) – гидроксипатит и магнетит, для Sr(II) – биотит и гидроксипатит, для Cs(I) – биотит и мусковит. Америций сорбиривался количественно на всех минеральных фазах при различных соотношениях Ж/Т (100 и 5000 мл/г), за исключением биотита и кварца, поэтому установить преимущественные фазы в данном случае не удалось. В случае Pu увеличение соотношения Ж/Т до 5000 позволило установить разницу в сорбционных свойствах минералов, что, возможно, связано с различной сорбционной емкостью исследуемых минеральных фаз.

Полученные нами коэффициенты распределения исследуемых радионуклидов также хорошо согласуются с ранее полученными данными по относительной эффективности сорбции минералов цельных образцов пород.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 19-73-20051 (эксперименты по сорбции) и при выполнении государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН в части подготовки и характеристики минеральных фаз.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McKinley I.G., Russell A.W., Blaser P.C.* // *Radioact. Environ.* 2007. Vol. 9. P. 41.
[https://doi.org/10.1016/S1569-4860\(06\)09003-6](https://doi.org/10.1016/S1569-4860(06)09003-6)
2. *Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste Specific Safety Guide.* Vienna: IAEA, 2011. P. 124.
3. *Цебаковская Н.С., Уткин С.С., Капырин И.В., Медянцева Н.В., Шамина А.В.* Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО. М.: Комтехпринт, 2015. 208 с.
4. *Anderson E.B., Shabalev S.I., Savonenkov V.G., Lyubtseva E.F., Rogozin Yu.M.* // *MRS Online Proc. Library.* 1999. Vol. 556, N 3. P. 543.
<https://doi.org/10.1557/PROC-556-543>
5. *Anderson E.B., Rogozin Yu. M., Smirnova E.A., Bryzgalova R.V., Andreeva N.R., Malimonova S.I., Shabalev S.I., Fujiwara Ai, Tochiyama O.* // *Radiochemistry.* 2007 Vol. 49, N 3. P. 305.
<https://doi.org/10.1134/S1066362207030186>
6. *Андерсон Е.Б., Белов С.В., Камнев Е.Н., Колесников И.Ю., Лобанов Н.Ф., Морозов В.Н., Татарников В.Н.* Подземная изоляция радиоактивных отходов. М.: Горная книга, 2011. 592 с.
7. *Абрамов А.А., Большов Л.А., Дорофеев А.Н., Игин И.М., Казаков К.С., Красильников В.Я., Линге И.И., Трохов Н.Н., Уткин С.С.* // *Радиоактивные отходы.* 2020. Т. 10, № 1. С. 9.
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-1-9-21>.

8. *Igin V., Krasilnikov V.* // MRS Adv. 2020. Vol. 5, N 5–6. P. 275.
<https://doi.org/10.1557/adv.2020.56>
9. *Кочкин Б.Т.* // Радиоактивные отходы. 2019. Т. 7, № 2. С. 76.
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2019-2-76-91>
10. *Петров В.А., Полуэктов В.В., Хаммер Й.Р., Цулауф Г.* // Горный журн. 2015. № 10. С. 67.
<https://doi.org/10.17580/gzh.2015.10.13>
11. *Demnitz M., Molodtsov K., Schymura S., Schiertz A., Muller K., Jankovsky F., Havlova V., Stumpf T., Schmidt M.* // J. Hazard Mater. 2022. Vol. 423. 127006.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127006>
12. *Yuan T., Schymura S., Bollermann T., Molodtsov K., Chekhonin P., Schmidt M., Stumpf T., Fischer C.* // Environ. Sci. Technol. 2021. Vol. 55, N 23. P. 15797.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04413>
13. *Vlasova I., Petrov V., Kuzmenkova N., Kashtanov A., Petrov V., Poluektov V., Kalmykov S., Hammer J.* // MRS Adv. 2016. Vol. 1, N 61. P. 4061.
<https://doi.org/10.1557/adv.2017.190>
14. *Петров В.Г., Власова И.Э., Кузьменкова Н.В., Калмыков С.Н.* // Горный журн. 2015. № 10. С. 84.
<https://doi.org/10.17580/gzh.2015.10.15>
15. *Konevnik Yu.V., Zakharova E.V., Martynov K.V., Andryushchenko N.D., Proshin I.M.* // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, N 3. P. 313
<https://doi.org/10.1134/S106636221703016X>
16. *Rozov K.B., Rumynin V.G., Nikulenkov A.M., Leskova P.G.* // J. Environ. Radioact. 2018. Vol. 192. P. 513.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.08.001>
17. *Bertetti F.P., Pabalan R.T., Turner D.R., Almendarez M.G.* // MRS Online Proc. Library. 1995. Vol. 412, N 4. P. 631.
<https://doi.org/10.1557/PROC-412-631>
18. *Allard B.* // Sorption of actinides in granitic rock: Report. Gothenburg: Chalmers Univ. of Technology. S-41296. P. 70.
19. *Moulin V., Stammose D.* // MRS Online Proc. Library. 1988. Vol. 127. P. 723.
<https://doi.org/10.1557/PROC-127-723>
20. *Allard B., Beall G.W.* // J. Environ. Sci. Health. Part A: Environ. Sci. Eng. 1979. Vol. 14, N 6. P. 507–518.
<https://doi.org/10.1080/10934527909374895>
21. *Nemes Z., Nagy N.M., Komlósi A., Kónya J.* // Appl. Clay Sci. 2006. Vol. 32, N 3–4. P. 172.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.12.004>
22. *Muuri E., Ikonen J., Matara-aho M., Linberg A., Holgersson S., Voutilainen M., Siitari-Kauppi M., Martin A.* // Radiochim. Acta. 2016. Vol. 104, N 8. P. 575.
<https://doi.org/10.1515/ract-2016-2574>
23. *Kónya J., Nagy N.M., Nemes Z.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 290, N 2. P. 350.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.082>
24. *Torstenfelt B., Rundberg R.S., Mitchell A.J.* // Radiochim. Acta. 1988. Vol. 44–45, N 1. P. 111.
<https://doi.org/10.1524/ract.1988.4445.1.111>
25. *Allard B., Kipatsi H., Liljenzin J.O.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. Vol. 42, N 7. P. 1015.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(80\)80394-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(80)80394-0)
26. *Allard B., Beall G.W., Krajewski T.* // Nucl. Technol. 1980. Vol. 49, N 3. P. 474.
<https://doi.org/10.13182/NT80-A17695>
27. *Rajec P., Macásek F., Misaelides P.* // Natural Microporous Materials in Environmental Technology: vol. 362 of NATO Science Ser. Dordrecht: Springer, 1999. P. 353.
https://doi.org/10.1007/978-94-011-4499-5_25
28. *Ishihara Y., Mimura H., Akiba K.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1991. Vol. 28, N 2. P. 144.
<https://doi.org/10.1080/18811248.1991.9731333>
29. *Marinin D.V., Brown G.N.* // Waste Manag. 2000. Vol. 20, N 7. P. 545.
[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00017-9)
30. *Andryushchenko N.D., Safonov A.V., Konevnik Y.V., Kondrashova A.A., Proshin I.M., Zakharova E.V., Babich T.L., Ivanov P.V.* // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, N 4. P. 414.
<https://doi.org/10.1134/S1066362217040154>
31. *Elizondo N.V., Ballesteros E., Kharisov B.I.* // Appl. Radiat. Isot. 2000. Vol. 52, N 1. P. 27.
[https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(99\)00110-4](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00110-4)
32. *Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусов А.Г.* Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
33. *Söderlund M., Ervanne H., Muuri E., Lehto J.* // Geochem. J. 2019. Vol. 53, N 4. P. 223.
<https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0561>
34. *Grutter A., Von Gunten H.R., Rossler E.* // Clays Clay Miner. 1986. Vol. 34, N 6. P. 677.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340609>
35. *Nagasaki S., Riddoch J., Saito T., Goguen J., Walker A., Yang T.T.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 313, N 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s10967-017-5290-2>
36. *Marsac R., Banik N.L., Lützenkirchen J., Marquardt C.M., Dardenne K., Schild D., Rothe J., Diascorn A., Kupcik T., Schafer T., Geckeis H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. Vol. 152. P. 39.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.12.021>

37. Banik N.L., Marsac R., Lützenkirchen J., Diascorn A., Bender Kerstin, Marquardt C.M., Geckeis H. // *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50, N 4. P. 2092.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05129>
38. Degueldre C., Ulrich H.J., Silby H. // *Radiochim. Acta.* 1994. Vol. 65, N 3. P. 173.
<https://doi.org/10.1524/ract.1994.65.3.173>
39. Bradbury M.H., Baeyens B. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. Vol. 73, N 4. P. 1004.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.016>
40. Rajec P., Mátel L., Orechovská J., Sucha J., Novak I. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1996. Vol. 208, N 2. P. 477–486.
<https://doi.org/10.1007/BF02040065>
41. Moore R.C., Holt K., Zhao H., Hasan A., Awwad N., Gasser M., Sanchez C. // *Radiochim. Acta.* 2003. Vol. 91, N 12. P. 721.
<https://doi.org/10.1524/ract.91.12.721.23417>
42. Moore R.C., Gasser M., Awwad N., Holt K.C., Salas F.M., Hasan A., Hasan M.A., Zhao H., Sanchez C.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. Vol. 263, N 1. P. 97.
<https://doi.org/10.1007/s10967-005-0019-z>
43. Heberling F., Brendebach B., Bosbach D. // *J. Contam. Hydrol.* 2008. Vol. 102, N 3–4. P. 246.
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.09.015>
44. Zavarin M., Roberts S., Hakem N., Sawvel A.M., Kersting A.B. // *Radiochim. Acta.* 2005. Vol. 93. P. 93.
<https://doi.org/10.1524/ract.93.2.93.59413>
45. Bellenger J.P., Staunton S. // *J. Environ. Radioact.* 2008. Vol. 99, N 5. P. 831.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.10.010>
46. Tochiyama O., Endo S., Inoue Y. // *Radiochim. Acta.* 1995. Vol. 68, N 2. P. 105.
<https://doi.org/10.1524/ract.1995.68.2.105>
47. Powell B.A., Fjeld R.A., Kaplan D.I., Coates J.T., Serkiz S.M. // *Environ. Sci. Technol.* 2004. Vol. 38, N 22. P. 6016.
<https://doi.org/10.1021/es049386u>
48. Pablo J., Rovira M., Giménez J., Cases I., Clarens F. // *MRS Online Proc. Library.* 2008. Vol. 1107, N 1. P. 593.
<https://doi.org/10.1557/PROC-1107-593>
49. Todorovic M., Milonjic S.K., Comor J.J., Gal I.J. // *Sep. Sci. Technol.* 1992. Vol. 27, N 5. P. 671.
<https://doi.org/10.1080/01496399208018910>
50. Rodionova A.A., Petrov V.G., Vlasova I.E., Kalmykov S.N., Petrov V.A., Poluektov V.V., Hammer J. // *Perspect. Sci.* 2019. Vol. 12. 100406.
<https://doi.org/10.1016/j.pisc.2019.100406>
51. Petrov V.G., Vlasova I.E., Rodionova A.A., Yapaskurt V.O., Korolev V.V., Petrov V.A., Poluektov V.V., Hammer J., Kalmykov S.N. // *Appl. Geochem.* 2019. Vol. 100. P. 90.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.11.007>
52. Bidoglio G., Avogadro A., De Plano A. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986. Vol. 50. P. 709.
<https://doi.org/10.1557/proc-50-709>
53. Nakata K., Nagasaki S., Tanaka S., Sakamoto Y., Tanaka T., Ogawa H. // *Radiochim. Acta.* 2002. Vol. 90. P. 665.
https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.665
54. Heberling F., Scheinost A.C., Bosbach D. // *J. Contam. Hydrol.* 2011. Vol. 124. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.02.002>
55. Sanchez A.L., Murray J.W., Sibley T.H. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1985. Vol. 49, N 11. P. 2297.
56. Keeney-Kennicutt W.L., Morse J.W. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1985. Vol. 49, N 12. P. 2577–2588.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90127-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90127-9)
57. Rodionova A.A., Petrov V.G., Vlasova I.E., Yapaskurt V.O., Kalmykov S.N., Petrov V.A., Poluektov V.V., Hammer J., Kalmykov S.N. // *Radiochemistry.* 2019. Vol. 61, N 1. P. 37.
58. Lee S.S., Fenter P., Park C., Sturcchio N.C., Nagy K.L. // *Langmuir.* 2010. Vol. 26, N 22. P. 16647.
<https://doi.org/10.1021/la1032866>
59. Lazić S., Vuković Z. // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles.* 1991. Vol. 149, N 1. P. 161.
<https://doi.org/10.1007/BF02053724>
60. McKinley J.P., Zachara J.M., Heald S.M., Dohnalkova A., Newville M.G., Sutton S.R. // *Environ. Sci. Technol.* 2004. Vol. 38, N 4. P. 1017.
<https://doi.org/10.1021/es034569m>

ТЕХНИЧЕСКОЕ И МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ РАДИОАКТИВНЫХ ГРАФИТСОДЕРЖАЩИХ ПУЛЬП В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЕМКОСТЯХ

© 2022 г. А. О. Павлюк^{а,*}, С. Г. Котляревский^а, А. А. Задержка^а,
В. А. Кузов^а, О. М. Шевченко^а, Е. В. Захарова^б, А. Г. Волкова^б

^а *Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов,
636000, Северск Томской обл., Автодорога, д. 13*

^б *Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, к. 4*

**e-mail: seversknet@rambler.ru*

Поступила в редакцию 01.04.2022, после доработки 07.10.2022, принята к публикации 10.10.2022

Статья отражает проблему графитсодержащих пульп, накопившихся в виде отложений в технологических системах в процессе эксплуатации уран-графитовых реакторов. Представлены технические и методические подходы к выполнению работ по обследованию емкостей, позволившие выполнить дистанционно отбор высокоактивных образцов графитсодержащих пульп из закрытых емкостей, расположенных в радиационно-опасных помещениях, и оценить объем, толщину слоя и профиль поверхности отложений. Описаны методики, в том числе радиохимические, примененные в ходе исследований, для определения радионуклидного состава, уровней активности, количеств твердой и жидкой фаз, влагосодержания и потери массы при прокаливании отложений. Для прогноза поведения радионуклидов, сорбированных на осадках, методом селективной десорбции определяли водорастворимую, ионообменную, малоподвижную, прочносвязанную, прочнофиксированную формы нахождения радионуклидов в пробах графитсодержащих пульп. Полученные результаты были использованы для оценки ядерной и радиационной безопасности, а также для разработки технологических способов обращения с графитсодержащими пульпами в процессе вывода из эксплуатации емкостей. Опробованные подходы обследования и лабораторного анализа отложений могут быть использованы при обследовании других подобных емкостей, содержащие высокоактивные отложения.

Ключевые слова: графитсодержащие пульпы, облученный графит, радиационное обследование, вывод из эксплуатации, отложения.

DOI: 10.31857/S0033831122060120, **EDN:** MGTFPB

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно ведутся исследования, обусловленные необходимостью создания системы обращения с облученным графитом как в России [1], так в других странах [2]. В мире накоплено приблизительно 250 000 т облученного графита [3], в том числе в Российской Федерации – 60 000 т. Основная часть облученного графита находится в виде графитовых блоков в составе кладок

уран-графитовых реакторов и сменных графитовых деталей (втулок, колец и вытеснителей), находящихся в контейнерах или временных хранилищах. Наведенная активность облученного графита определяется в основном ^{14}C , ^{36}Cl , ^3H и ^{60}Co . При этом ~95% активности облученного графита составляет ^{14}C . Содержание ^{14}C в облученном графите может достигать $\sim 10^9$ Бк/кг [1], что в 10^6 раз больше его доли в естественном углероде. Радионуклид ^{14}C (период полураспада 5730 лет) способен встраи-



Рис. 1. Фотографии емкостей с графитсодержащими пульпами.

ваться в биологические цепочки, попадая с водой в растения, что в конечном итоге может привести к внутреннему облучению населения. Радионуклиды ^{14}C , ^{36}Cl , ^3H практически не сорбируются в породах и способны к миграции.

Помимо графитовых блоков и втулок в перечень графитовых и графитсодержащих РАО остановленных УГР типа АМБ и ПУГР входит облученный графит в виде графитсодержащих пульп в различных технологических системах, емкостях, шахтах, расположенных в зданиях реакторов. Причинами образования подобного типа РАО являлись работы по удалению графитовой крошки при восстановлении ячеек реакторов в ходе эксплуатации. Поэтому РАО в виде пульп в таких емкостях, помимо радионуклидов активационного происхождения, характерных для облученного графита, как правило, содержат значительные количества радионуклидов «топливного» происхождения (продуктов деления и актинидов).

Таким образом, в общем случае отложения в технологических емкостях реакторных установок типа АМБ и ПУГР на момент окончания эксплуатации реактора представляют собой сложную многокомпонентную пульпу, характеризующуюся сложным и широким перечнем содержащихся радионуклидов и достаточно высокими уровнями их активности. В ее состав помимо осадочных водных взвесей могут входить:

- облученный графит;
- фрагменты конструкционных материалов активной зоны и продуктов их коррозии;
- продукты коррозии водных коммуникаций реактора и самих емкостей;
- фрагменты топливной композиции и продуктов их коррозии.

Информация по характеристикам таких графитсодержащих пульп практически отсутствует в от-

личие от других типов РАО (графитовых блоков и втулок) [4–6], что затрудняет принятие решений по обращению с ними.

ОБЪЕКТ ОБСЛЕДОВАНИЯ И ВИДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей работе объектом обследования являлись графитсодержащие пульпы, находящиеся в технологических емкостях, которые являются частью технологической схемы сбора РАО и образуются при выполнении восстановительных операций в объеме графитовых кладок УГР. Емкости представляют собой горизонтально ориентированные баки цилиндрической формы типа «цистерна», расположенные в отдельных помещениях (рис. 1).

Фотоизображения содержимого емкостей представлены на рис. 2.

Для разработки технологических операций и способов обращения с пульпами в процессе вывода из эксплуатации УГР были обследованы емкости на предмет дозовых характеристик и количества содержащихся отложений. Исследованы некоторые характеристики содержащихся пульп. В ходе исследований определяли радионуклидный состав и удельную активность, доли твердой и жидкой фаз отложений, дисперсный состав твердого осадка, влагосодержание, потерю массы при прокаливании, характеристики селективной десорбции радионуклидов.



Рис. 2. Фотоизображения отложений в емкостях.



Рис. 3. Отбор проб донных отложений из емкостей: заведение пробоотборника в емкость через верхние перекрытия (а); погружение пробоотборника в слой донных отложений (б); шнековая насадка устройства после отбора проб и извлечения (в).

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОБСЛЕДОВАНИЮ ЕМКостей С РАДИОАКТИВНЫМИ ПУЛЬПАМИ

В ходе обследования емкостей и их содержимого (рис. 1, 2) были применены подходы и техническое обеспечение, хорошо зарекомендовавшие себя при обследовании транспортно-технологических емкостей и их донных отложений площадок № 2 и 11 ОДЦ УГР: бассейнов выдержки топлива, технологических шахт, резервуаров-отстойников промышленной канализации. В общем случае обследование включало:

- визуальный осмотр профиля залегания донных отложений на площади залегания;
- измерение толщины слоя донных отложений по площади залегания;
- определение объема донных отложений;
- отбор проб;
- определение влагосодержания и потери массы при прокаливании в пробах, определение общей массы отложений во «влажном» и «сухом» состоянии;
- определение радионуклидного состава и удельной активности радионуклидов в пробах;
- статистическую обработку результатов с целью определения средней удельной, максимальной удельной активности радионуклидов, а также полной активности радионуклидов во всей массе отложений;
- выполнение других видов исследований.

В ходе настоящей работы основным фактором, усложняющим решение задач обследования, явля-

лась задача отбора проб из закрытых металлических емкостей (рис. 1), расположенных в небольших помещениях, содержащих различные коммуникационные системы и характеризующихся высокими дозовыми характеристиками. Мощность эквивалентной дозы γ -излучения от технологических емкостей достигала в некоторых точках до 80 мЗв/ч. Соответственно, разрешенное время работы персонала в таких условиях не могло превышать 1 мин, что недостаточно для выполнения работ по обследованию и отбору проб.

Решить проблему позволило обеспечение доступа к емкостям через верхние бетонные перекрытия помещений. Непосредственно над люками были предварительно выбурены проходки переходным диаметром 0.1–0.4 м и глубиной ~1.2 м. Выбуривание выполняли с применением буровой установки алмазного бурения HILTI. Через проходку дистанционно открывался верхний люк, что позволило:

- получить доступ к содержимому емкостей;
- провести осмотр профиля залегания отложений при помощи дистанционного визуально-смотрового оборудования;
- измерить толщину слоя жидкой фазы и донных отложений с помощью щупов;
- провести отбор проб жидкой фазы и донных отложений.

Отбор проб был проведен при помощи приспособления (рис. 3), разработанного и многократно использованного в ОДЦ УГР и предназначенного для отбора проб пульпы из технологических емкостей, шахт, пеналов и других протяженных систем с верхним доступом. Устройство было снабжено

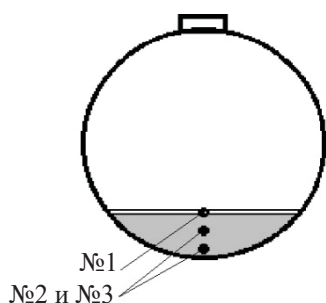


Рис. 4. Точки отбора жидкой и пульпообразной фракций из емкости: № 1 – жидкая фаза; № 2 и 3 – пульпообразные отложения.

сменными головками, одна из которых предназначена для отбора жидкой фазы с заданной глубины. Вторая была предназначена для отбора непосредственно из слоя отложений. Благодаря пробоотборной головке шнекового типа приспособление позволяет осуществлять послойный отбор нескольких проб за один заход с толщины слоя до 0.5 м с шагом ~50 мм.

Для обследуемых емкостей схема послойного пробоотбора жидкой фазы и отложений определялась геометрией (толщиной слоев) залегания. Толщина слоя жидкой фракции составляла ~5 см, пульпообразной ~30 см. Схема мест отбора проб в точке пробоотбора показана на рис. 4.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОБ ПУЛЬПЫ

Определение влагосодержания и потерь массы при прокаливании

Для разработки возможных способов обращения, включающих переработку и/или кондиционирование, величина влагосодержания является важным параметром. Влагосодержание в пробах определяли с целью нормировки других характеристик проб (активность, химический состав, процентное содержание составляющих компонентов) на «сухую» массу, а также для оценки массогабаритных характеристик всего объема РАО во «влажном» и «сухом» состоянии. При этом важное значение имела величина потерь при прокаливании, которая косвенно характеризует долю органической составляющей, графита и других фракций в пульпах.

Влагосодержание определяли методом просушивания проб в сушильном шкафу при температуре

~90°C в течение суток. Потерю массы при прокаливании определяли в соответствии с ГОСТ 26449.4 [8] при температуре 800°C.

Результаты показали высокую степень неоднородности проб по данным параметрам. Влагосодержание в пробах, отобранных из разных емкостей, колебалось от 3 до 33%, а потери при прокаливании составили от 0.9 до 12.3%. При этом какой-либо корреляции влагосодержания и потерь при прокаливании с пространственным расположением проб (в том числе по толщине слоя) не прослеживалось. Таким образом, вариация данных параметров по объему емкостей составляла практически один порядок, что связано, вероятно, со сложной историей и особенностями эксплуатации емкостей, сформировавшими сложную пространственную картину распределения составляющих компонентов пульпы (органической составляющей, графита, воды).

Оптические исследования микроструктуры

Для более детального анализа образцы, отобранные по толщине отложений, исследовали с применением оптического микроскопа Olympus BX51. Изображения образцов твердой фазы сделаны в отраженном свете и представлены на рис. 5.

Препараты для исследования готовили в виде суспензии исходных образцов в этаноле. Первую серию образцов (недиспергированные образцы) после взбалтывания отбирали из образующегося

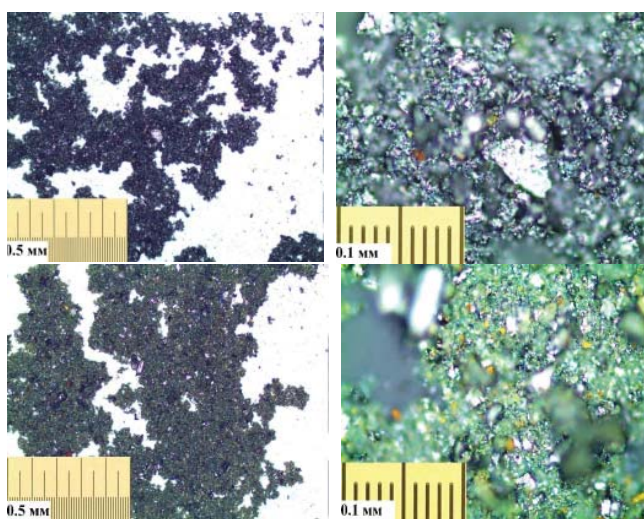


Рис. 5. Изображение образцов твердой фазы (недиспергированный) при разных масштабах увеличения.

донного осадка. Вторую серию образцов (диспергированные образцы) выдерживали в течение 1 ч в ультразвуковой ванне, а затем после взбалтывания и образования донного осадка отбирали из верхней части суспензии. В обоих случаях каплю суспензии пипеткой переносили на предметное стекло и высушивали.

Как было определено, в образцах из некоторых емкостей присутствует довольно большое количество частиц, окрашенных в желто-коричневые тона, которые, вероятно, являются водными оксидами железа (продуктами коррозии). Они придавали одному из образцов более светлый желтовато-коричневый оттенок. Образцы из разных емкостей отличались по цветовому оттенку в зависимости от количества частиц гидроксидов железа. Минимальный размер индивидуальных частиц был меньше 1 мкм (сотни, а возможно, и десятки нм). При этом частицы имели выраженную склонность к агрегированию, вследствие чего даже после диспергирования и интенсивного перемешивания быстро оседали на дно в виде рыхлого осадка. Доля частиц и агрегатов, остающихся во взвешенном состоянии, в обоих случаях оказалась незначительной.

Как показал анализ изображений образцов, размер частиц изменялся в широком диапазоне. Так, до и после диспергирования были обнаружены крупные и мелкие частицы, распределение которых различалось.

*Исследование содержания актинидов,
γ-излучающих и β-излучающих радионуклидов
в пробах пульпы*

Пробы анализировали на содержание радионуклидов с применением различных методов. Пробоподготовка для проведения спектрометрического анализа всего списка содержащихся радионуклидов описана ниже.

Высушенную навеску образцов помещали в трехгорлую колбу, соединенную с системой перегонки, и растворяли полностью в смеси концентрированных кислот (H_2SO_4 , HNO_3 и $HClO_4$) при температуре 150–200°C в течение 1.5–2.0 ч. Через раствор медленно пропускали азот. В процессе растворения газообразный хлор (^{36}Cl) отгонялся и поглощался водой и щелочью (0.4 М). Растворы из промывных флаконов объединяли, добавляли

$NaNO_2$ для перевода хлора в хлорид и приливали HNO_3 при перемешивании, доводя pH до 2 для удаления CO_2 . В полученном растворе определяли ^{36}Cl по методике «Измерение объемной активности ^{36}Cl в пробах водной среды с применением радиометра «Tri-Carb 3180 TR/SL», МВИ 7.5.8–15.

Раствор, полученный после полного растворения твердой фазы, упаривали досуха, добавляли азотную кислоту и снова упаривали для разрушения органики. Полученный сухой остаток направляли на измерение γ-излучающих радионуклидов, которое выполняли в соответствии с методикой измерений активности счетных образцов на γ-спектрометрах ЛРК ИФХЭ РАН МВИ 15.1.6(5)-10. Затем его растворяли в 3 М HNO_3 . Часть раствора направляли на определение ^{90}Sr , вторую – на определение актинидов.

Стронций определяли по методике «Измерение активности ^{90}Sr в пробах окружающей среды с применением жидкосцинтилляционных радиометров», МВИ 1.4.3–15, согласно которой раствор упаривали и доводили объем дистиллированной водой до 10 мл. Постепенно (по каплям) к этому раствору добавляли аммиак (1 : 5) до pH 7–8. Осадок отстаивали в течение 15 мин, затем отфильтровывали на бумажном фильтре «синяя лента», несколько раз ополаскивали стакан и промывали на фильтре осадок дистиллированной водой. Фиксировали время отделения осадка от раствора, при этом ^{90}Sr оставался в растворе. Осадок гидроксида иттрия (^{90}Y) переносили в стакан объемом 200 мл и растворяли в азотной кислоте (1 : 5), фильтр также промывали раствором HNO_3 . Вновь повторяли осаждение аммиаком. Фильтраты объединяли, подкисляли 1–2 мл концентрированной HNO_3 и упаривали до объема около 15 мл. Полученный раствор ^{90}Sr является материалом для приготовления счетных образцов (СОБ). Образцы измеряли на ЖС спектрометре TRI-CARB 3170 TR/SL фирмы Perkin Elmer, полученные спектры обрабатывались с помощью программного комплекса RadSpectraDec.

Вторую часть раствора использовали для определения актинидов по методике «Радиохимическое выделение тория, урана, нептуния, плутония, америция и кюрия из проб окружающей среды с приготовлением счетных образцов для альфа-спектрометрии», МП 7.3.11–15. Согласно методике, раствор пропускали через экстракционно-хроматографиче-

скую колонку с последующим селективным элюированием и электролитическим осаждением. Измерения проводили на низкофоновом α -спектрометре трехкамерного α -спектрометра ALPHA-ARIA фирма АМЕТЕК (ORTEC, США) с детекторами большой площади – 900 мм².

Радионуклид ¹⁴C выделяли из образцов твердой фазы при сжигании в течение 3 ч в расплаве при температуре 700°C в присутствии окислителей. В качестве окислителей использовали смесь CuO и V₂O₅. В процессе разложения углерод окислялся до углекислого газа, который улавливался в ловушке, заполненной твердым NaOH. Содержимое ловушки переводили в жидкую фазу и направляли на определения ¹⁴C жидкосцинтилляционным методом. Аликвоты смешивали со сцинтилляционным коктейлем марки Ultima Gold AB, измеряли на ЖС спектрометре Tri-Carb 3180 TR/SL фирмы Perkin Elmer, полученные спектры обрабатывали с помощью программного комплекса RadSpectraDec.

Результаты лабораторных анализов показали совместное присутствие ³⁶Cl и ¹⁴C в количествах, позволяющих сделать однозначный вывод о наличии в пульпах облученного графита. Удельная активность ³⁶Cl в отложениях достигала 1×10^2 , а ¹⁴C – 1×10^4 Бк/г.

Как отмечалось выше, характерной чертой данного вида пульп являлось значительное содержание радионуклидов «топливного» происхождения. Во всех пробах отложений, а также в пробах жидкой фазы были идентифицированы изотопы U, Pu, Am, Cm, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁵⁴Eu. По величине усредненного по пробам содержания отдельных актинидов исследованные пульпы были отнесены к высокоактивным отходам ($>10^5$ Бк/г).

В результате исследований определено, что по содержанию радионуклидов (как активационного, так и «топливного» происхождения) исследованные пульпы имели достаточно высокую степень неоднородности. Ширина диапазона вариации содержания радионуклидов одного типа от пробы к пробе составляла 1-2 порядка.

Исследования форм содержания радионуклидов методом селективной десорбции

Для прогноза поведения радионуклидов, сорбированных на осадках, использовали метод селек-

тивной десорбции [7]. Сущность метода заключалась в последовательной десорбции с твердой фазы растворами различного состава радионуклидов, находящихся в различных формах. Необходимо отметить, что составы десорбирующих растворов и последовательность их использования определялась свойствами твердой фазы, с которой проводится десорбция. С учетом этого были использованы в указанной последовательности следующие типы десорбирующих растворов:

стадия 1 – дистиллированная вода (водорастворимая форма);

стадия 2 – раствор ацетата аммония (обменная форма);

стадия 3 – азотнокислый раствор, содержащий перекись водорода (форма, связанная с органическим веществом твердой фазы);

стадия 4 – раствор 1 М HCl (форма, связанная по механизму поверхностного комплексообразования);

стадия 5 – раствор 7.5 М HNO₃ (прочнофиксируемая форма).

Десорбция радионуклидов за две первые стадии (водорастворимая и обменная формы) определила долю радионуклидов, находящихся в подвижной форме. В условно подвижной форме находились радионуклиды, извлекаемые на 3-й стадии десорбции. В прочнофиксируемой форме находились радионуклиды, десорбируемые на 4-й и 5-й стадии. В общем случае можно считать, что доля радионуклидов, суммарно извлеченная за 3-ю, 4-ю и 5-ю стадии, находилась в исследуемом образце в малоподвижной форме, так как для ее десорбции использовались кислые растворы.

Результаты определения форм нахождения радионуклидов методом селективной десорбции в пробах графитосодержащих пульп представлены на рис. 6.

Как видно из рис. 6, доля сорбированных радионуклидов, находящихся в водорастворимой форме, не превысила 3.2% (стадия 1). Около 40% Am, Eu и Sr находилось в исследованном образце в обменной форме (подвижной). Для Cm – химического аналога америция – доля его в обменной форме составила 13%, что свидетельствовало о возможно разных

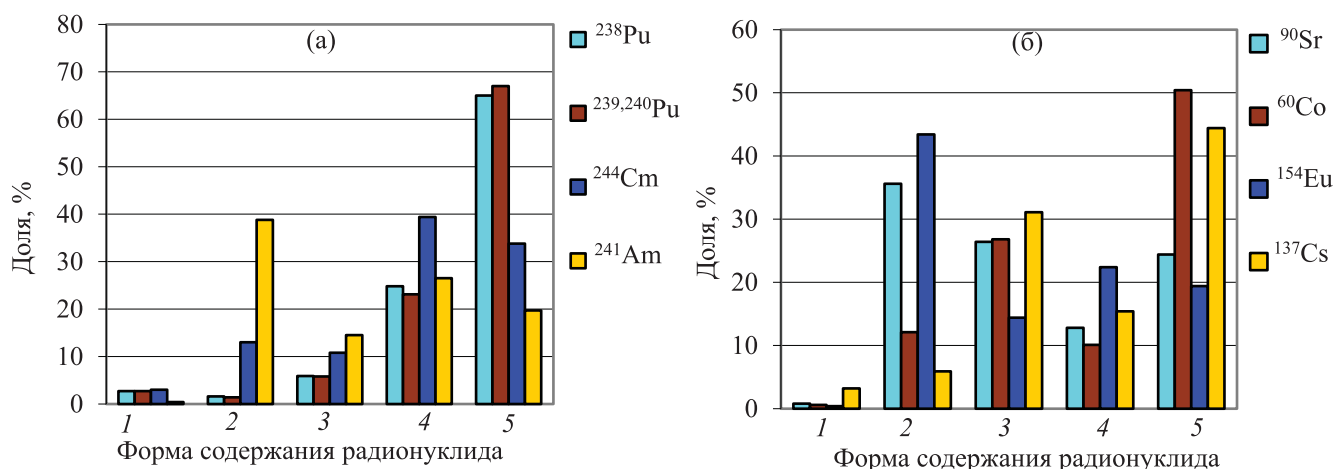


Рис. 6 Результаты определения форм нахождения актинидов (а), продуктов деления и ⁶⁰Co (б) методом селективной десорбции в пробах графитсодержащих пульп. Формы: 1 – водорастворимая, 2 – ионообменная, 3 – малоподвижная, 4 – прочносвязанная, 5 – прочнофиксированная.

формах происхождения этих радионуклидов в исходном образце. Важным фактом являлось присутствие в малоподвижной форме (сумма стадий 3, 4 и 5) свыше 90% изотопов плутония и цезия; 80% – кюрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы был представлен успешный опыт применения технических и методических подходов, зарекомендовавших себя ранее при проведении обследования транспортно-технологических емкостей ОДЦ УГР

Выполнение работ было осложнено следующими факторами:

- сложная компоновка и конструкция самих емкостей;
- расположение емкостей в затесненных условиях;
- мощные радиационные поля, исключающие непосредственный доступ к емкостям и их содержимому персоналу.

Разработанное и примененное техническое решение по организации доступа к емкости через проходку в верхнем перекрытии помещения расположения емкостей позволило эффективно применить хорошо отработанную последовательность обследования, техническое обеспечение и приемы.

Результаты оптических исследований микроструктуры, определения содержания радионуклидов, влагосодержания, потери массы при прокаливании показали существенные диапазоны вариации характеристик пульп из емкостей. Данный факт свидетельствует о высокой степени неоднородности масс исследованных отложений и объясняется индивидуальными хронологическими особенностями процесса формирования объемного распределения состава и характеристик отложений и происхождением содержимого в каждой емкости.

Уровни активности отдельных радионуклидов (главным образом, актинидов) и достаточно высокая их доля, находящаяся в водорастворимой и обменной (подвижной формах), свидетельствуют о необходимости переработки данных пульп для обеспечения их безопасного захоронения.

Разработанные и опробованные подходы к исследованиям характеристик отложений могут быть использованы при обследовании других подобных емкостей, оценки ядерной и радиационной безопасности радиоактивных графитсодержащих пульп, а также для разработки технологических способов обращения с ними в процессе вывода из эксплуатации. Несмотря на то, что на данном этапе исследований было опробовано значительное число методов анализа высокоактивных образцов, необходимо продолжить расширять спектр применения методов (химический анализ и др.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дорофеев А.Н., Комаров Е.А., Захарова Е.В., Волкова А.Г., Линге И.И., Иванов А.Ю., Уткин С.С., Павлюк А.О., Котляревский С.Г.* // Радиоактивные отходы. 2019. N 2 (7). С. 18–30.
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2019-2-18-30>
2. Characterization, Treatment and Conditioning of Radioactive Graphite from Decommissioning of Nuclear Reactors: IAEA-TECDOC-1521. Vienna: IAEA, 2006. 71 p. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1521_web.pdf
3. Progress in Radioactive Graphite Waste Management: IAEA-TECDOC-1647. Vienna: IAEA, 2010. 41 p. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1647_web.pdf
4. *Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Кан Р.И., Волкова А.Г., Захарова Е.В.* // Радиохимия, 2021. Т. 63, № 2. С. 149–159.
<https://doi.org/10.31857/S0033831121020088>
5. *Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В. и др.* Радиоактивный реакторный графит, М.: МИФИ, 2015.
6. *Волкова А.Г., Захарова Е.В., Павлюк А.О., Ширяев А.А.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 5. С. 477–480.
<https://doi.org/10.1134/S0033831118050143>
7. *Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.И., Казинская Н.Е. и др.* Радиохимия. 2003. Т. 45, № 5. С. 471–478.
8. ГОСТ 264449.4-85: Методы химического анализа накипи и шламов.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ДОННЫХ ОСАДКОВ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ

© 2022 г. М. М. Доманов*, В. И. Гагарин, М. В. Буханов

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, 117997, Москва, Нахимовский пр., д. 36

*e-mail: domanov@ocean.ru

Поступила в редакцию 27.12.2021, после доработки 23.05.2022, принята к публикации 30.05.2022

Рассмотрены особенности распределения концентраций ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U в поверхностном слое донных осадков северной части моря Лаптевых. Получены данные о распределении ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U в донных отложениях шельфовой зоны моря, континентальном склоне и абиссальных глубинах. Содержание ^{226}Ra и ^{232}Th изменялось в интервале 17–36.3 и 28.7–38.1 Бк/кг соответственно, а концентрация ^{238}U – в пределах 12.5–38.7 Бк/кг. Предполагается, что обогащение осадков ^{226}Ra и ^{238}U с глубиной обусловлено восстановлением части карбонатов, содержащих ^{226}Ra и ^{238}U , с последующей сорбцией ^{226}Ra из морской воды и осаждением гидролизных форм ^{238}U на дно. Увеличение концентраций ^{226}Ra и ^{238}U в осадке с глубиной на восточном разрезе при снижении концентрации $C_{\text{неорг}}$ согласуется с таким предположением. При этом концентрации ^{226}Ra и ^{238}U отрицательно коррелируют с содержанием $C_{\text{неорг}}$ ($R = -0.98$ и -0.94 соответственно). Концентрация ^{232}Th коррелирует с содержанием $C_{\text{орг}}$ ($R = 0.85$). В области внешнего шельфа и в проливе Вилькицкого концентрации ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U в поверхностном слое осадков зависят от фракционного состава осадка и меняются при изменении соотношения фракций. Концентрации ^{238}U и ^{232}Th коррелируют друг с другом ($R = 0.84$) и с содержанием неорганического углерода ($R = 0.75$ и 0.87 соответственно).

Ключевые слова: море Лаптевых, донные осадки, радий, торий, уран

DOI: 10.31857/S0033831122060132, **EDN:** MGVVEU

ВВЕДЕНИЕ

Море Лаптевых представляет собой наименее изученный водоем северных побережий Азии. Изучение этого региона активизировалось в настоящее время в связи с хозяйственным освоением северного шельфа, а также с целью изучения влияния изменений климата на биоту арктических морей и на процесс размораживания древних донных осадков, сопровождающийся выделением реликтового металла.

В Арктике многолетние морские льды являются важным геологическим фактором, влияющим на формирование осадочного покрова Северного Ледовитого океана. Большой речной сток, низкая температура, метановые сипы и аутигенное образование карбонатов в современных осадках определяют закономерности осадкообразования и рас-

пределения естественных радионуклидов в море Лаптевых [1–6].

Исследование геохимического поведения урана и тория в осадках прибрежной, мелководной юго-восточной части моря Лаптевых [7] выявили специфику распределения ^{232}Th и ^{238}U в этом районе. Абсорбция ^{238}U аутигенными карбонатами отмечена в работе [8] в северо-восточной части моря Лаптевых. Получены данные о распределении ^{232}Th и ^{238}U в донных отложениях шельфовой зоны моря [9], которые сопоставимы с концентрациями ^{226}Ra , ^{232}Th в осадках Восточно-Сибирского моря [10]. Однако эти результаты получены в области малых глубин 45–85 м. Необходимы сведения о распределении радионуклидов в осадках глубоководной части Арктики и, в частности, в специфических условиях моря Лаптевых, для которого таких данных нет. Цель настоящей работы – получить данные о

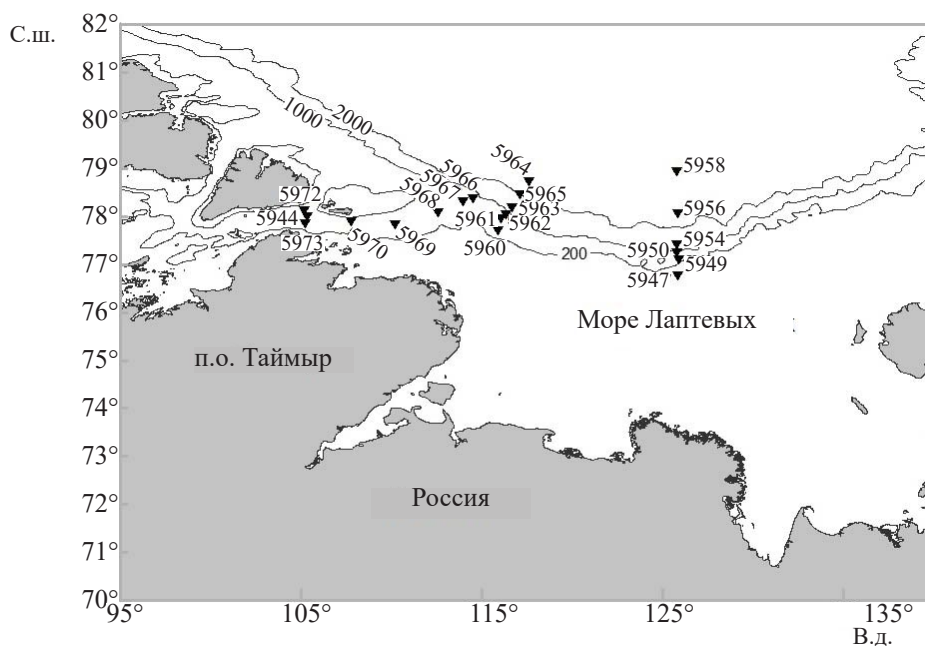


Рис. 1. Схема расположения района работ.

связи распределения ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U с характеристиками донных осадков, необходимые для изучения механизма накопления естественных радионуклидов в осадках глубоководной абиссальной части моря Лаптевых и на континентальном склоне с постоянным ледовым покровом

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материал для исследования был получен в 72-м рейсе научно-исследовательского судна «Академик Мстислав Келдыш» в августе–сентябре 2018 г. в северной части моря Лаптевых в районе перехода от внешнего шельфа к континентальному склону, непосредственно на склоне и в абиссали. Выполнено 2 разреза – восточный и западный с юга на север и разрез в проливе Вилькицкого с прилегающим районом континентального склона. Пробы взяты боксорером (box corer) $50 \times 50 \times 60$ см из поверхностного слоя 0–5 см донных осадков. Район работ и положение станций показано на рис. 1.

Пробы осадка промывали через сито с размером ячейки 50 мкм. Это стандартный размер сита, используемый для определения наиболее дисперсной фракции осадка (мелкий алеврит + пелит) [11], что позволяет сопоставлять наши данные с известными стандартными данными о фракционном составе

осадка. Содержание органического ($C_{\text{орг}}$) и неорганического углерода ($C_{\text{неорг}}$) в осадках определяли на анализаторе общего органического углерода TOC-L с блоком SSM-5000A фирмы Shimadzu.

Химический анализ проб донных осадков выполняли методами атомной эмиссии (Plasmaquant-110, укомплектованный системой ультразвукового распыления пробы U-5000AT и системой генерирования гидридов Hydrid-/Hg-System BSH 960) для Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Nb, Ni, Sc, Sr, Ti, V, Y, Zn, Zr и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Agilent 7500c) для Pb, Rb, As, Nd, Th, U. Точность метода определения 5–10%. Концентрации ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{238}U в осадке определяли в Центральной лаборатории радиационного контроля Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» с помощью γ -спектрометра с детектором из сверхчистого германия GC-3020 с относительной эффективностью по линии ^{60}Co (1.332 МэВ), равной 30%, и разрешением по этой линии 1.8 кэВ. Использовали программное обеспечение GENIE-400 PC. После выдерживания пробы для установления радиоактивного равновесия ^{226}Ra определяли по дочернему продукту ^{214}Bi (энергия 609 кэВ). Для измерения использовали сухие растертые пробы массой 26.3–32.4 г. Время экспозиции 11–55 ч. Точность определения ^{226}Ra 4–7%, ^{232}Th 7–12%, ^{238}U 5–10%.

Таблица 1. Концентрации радионуклидов (Бк/кг) в поверхностном слое осадка (5 см)

Станция	Широта, N	Долгота, E	Глубина, м	^{226}Ra	^{232}Th	^{238}U	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
5947	76.77	125.83	72	17.0 ± 0.6	32.5 ± 0.9	12.5 ± 1.2	2.61
5949	77.09	125.89	547	26.4 ± 0.5	31.6 ± 0.9	24.9 ± 1.4	1.27
5950	77.25	125.79	1058	30.2 ± 1.0	29.2 ± 0.9	30.6 ± 2.1	0.96
5954	77.41	125.79	1545	34.3 ± 1.2	36.2 ± 1.1	38.7 ± 1.9	0.94
5956	78.06	125.82	2370	24.2 ± 0.9	36.7 ± 1	24.2 ± 1.9	1.52
5958	78.95	125.78	2996	26.5 ± 1	33.0 ± 0.9	36.3 ± 2.7	0.91
5960	77.70	115.87	357	26.5 ± 0.9	$35.4 \pm ??$	33.6 ± 1.6	1.05
5961	77.96	116.08	765	27.4 ± 0.8	37 ± 1.3	28.9 ± 1.6	1.28
5962	78.04	116.31	1090	28.4 ± 1	31.8 ± 0.9	28.9 ± 1.2	1.1
5963	78.19	116.64	1484	35.5 ± 1	38.1 ± 1.1	36.3 ± 2.5	1.05
5964	78.74	117.58	2446	27.4 ± 0.9	36.4 ± 1.1	24.1 ± 1.9	1.51
5965	78.45	117.08	1994	28 ± 0.9	37.2 ± 1	$27.4 \pm ??$	1.36
5966	78.38	114.49	715	26.4 ± 0.8	35.5 ± 1	30.4 ± 2	1.17
5967	78.32	113.96	426	26.4 ± 0.9	37.5 ± 1.1	33.4 ± 2	1.12
5968	78.08	112.57	350	36.3 ± 1.3	37.2 ± 1.2	29.2 ± 2.2	1.27
5969	77.83	110.22	277	30.4 ± 0.9	33.6 ± 0.9	26.7 ± 2	1.26
5970	77.89	107.79	239	23.5 ± 0.7	33.5 ± 1.1	29.9 ± 2.1	1.12
5972	78.11	105.15	210	30.8 ± 1.05	36.3 ± 2	30.6 ± 2.1	1.19
5973	77.85	105.24	209	20.62 ± 0.72	28.7 ± 0.9	25.6 ± 2.2	1.12
5944	78.00	105.34	217	27.53 ± 0.81	32.6 ± 1	26.4 ± 2	1.23
Среднее				27.7 ± 3.2	34.5 ± 2.4	28.9 ± 2.5	1.25 ± 0.20

Анализ спектров γ -излучения образцов донных отложений проводили в энергетическом диапазоне 50–3000 кэВ. В обработке участвуют все пики, найденные в указанной области спектра. При этом каждый пик рассматривается как композиция, образованная за счет наложения (интерференции) пиков, обусловленных регистрацией нескольких линий γ -излучения с близкими энергиями (пиков полного поглощения), пиков истинных и случайных совпадений и пиков утечки (пики одиночного и двойного вылета). В процессе обработки спектр рассматривается как единый объект, состоящий из набора γ -линий конечного числа радионуклидов. Такой подход обеспечивает возможность корректно

учитывать указанную выше интерференцию пиков в спектре [12, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения концентраций радионуклидов представлены в табл. 1. Характеристики придонного слоя воды и донных осадков приведены в табл. 2.

Содержание ^{226}Ra и ^{232}Th изменялось в интервале 17–36.3 и 28.7–38.1 Бк/к соответственно, а концентрация ^{238}U – в пределах 12.5–38.7 Бк/кг. Концентрации ^{226}Ra и ^{232}Th в области шельфа на станции 5947 (17.0 и 32.5 Бк/кг, соответственно)

Таблица 2. Характеристики придонного слоя воды и донных осадков

Глубина, м	Станция	Фракция <50 мкм, %	$S_{орг}$, %	T придонного слоя воды, °С	Соленость, ‰	$S_{неорг}$, %	Кислород, мл/л	Описание осадка
72	5947	77	0.81	-1.2	34.34	0.072	7.33	Обводненный, оливково-коричневый, алевроито-пелитовый
547	5949	96.7	0.59	-0.4	34.80	0.056	7.00	Коричневый плотный пелит
1058	5950	78.3	0.49	-0.1	34.90	0.043	6.82	Плотный, коричневый алевроито-пелитовый с песком
1545	5954	98.1	1.04	0	34.92	0.038	6.75	Плотный, темно-коричневый пелит
2370	5956	99.95	0.89	0.4	34.94	0.055	6.65	Коричневый алевроито-пелитовый
2996	5958	91.82	0.95	0	34.94	0.048	6.73	Коричневый алевроито-пелитовый
357	5960	95	0.77	-0.02	34.78	0.049	6.94	Светло-коричневый алевроито-пелитовый
765	5961	98.1	0.86	0.6	34.87	0.065	6.96	Светлокоричневый алевроито-пелитовый
1090	5962	90	0.81	0.6	34.91	0.052	6.79	Коричневый, плотный, алевроито-пелитовый
1484	5963	92.5	0.98	0.7	34.92	0.052	6.76	Плотный, коричневый пелит
2446	5964	98.6	1.13	0.8	34.94	0.080	6.75	Плотный, коричневый пелит
1994	5965	99.9	1.24	0.4	34.93	0.052	6.80	Алевроито-пелитовый, коричневый
715	5966	98.4	0.71	0.8	34.85	0.058	7.14	Коричневый алевроито-пелитовый
426	5967	96.1	0.67	0.7	34.82	0.058	7.01	Плотный, светлокоричневый пелит
350	5968	96.3	0.77	-0.2	34.78	0.072	7.03	Плотный, темнокоричневый пелит
277	5969	93.5	0.79	0.6	34.74	0.034	6.98	Обводненный коричневый пелит
239	5970	67.3	0.93	-0.4	34.67	0.044	7.16	Обводненный темнокоричневый алевроито-пелитовый
210	5972	98.61	0.91	-0.74	34.65	0.035	7.03	Коричневый алевроито-пелитовый
209	5973	51.2	0.85	-0.85	34.35	0.002	7.03	Светлокоричневый алевроито-пелитовый
217	5944	99	0.85	-0.4	34.63	0.013	7.11	Оливково-коричневый пелит

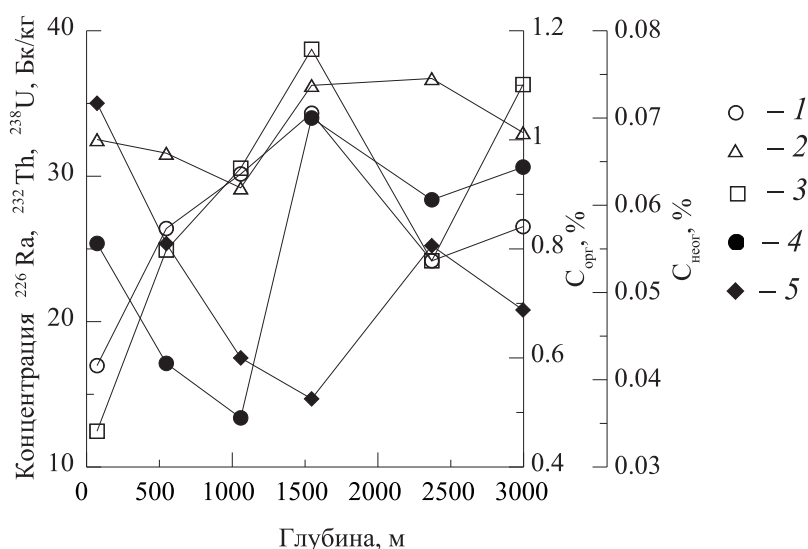


Рис. 2. Концентрация ^{226}Ra (1), ^{232}Th (2), ^{238}U (3) и содержание $C_{\text{орг}}$ (4), $C_{\text{неорг}}$ (5) на восточном разрезе.

сопоставимы с концентрациями (^{226}Ra 16.0, ^{232}Th 35.0 Бк/кг), измеренными на шельфе моря Лаптевых в работе [9].

Среднее значение концентрации ^{232}Th (34.5 ± 2.4 Бк/кг) и ^{238}U (28.9 ± 2.5 Бк/кг) сопоставимы с кларками среднего содержания ^{232}Th и ^{238}U для верхней части континентальной коры (37.8 Бк/кг и 31.2 Бк/кг соответственно), найденными в работе [14]. Отношение концентраций $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ для всего массива измерений изменялось в пределах 0.91–2.61. Среднее отношение $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 1.25 ± 0.20 близко к величине $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 1.23, приведенной в работе [15] для океанических островов, а также к отношению активности кларков ^{232}Th и ^{238}U для верхней части континентальной коры 1.21 [14] и к значению 1.15, определенному в работе [16].

Содержание $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{неорг}}$ в осадках исследуемого района изменялось в пределах 0.49–1.24 и 0.0019–0.079% соответственно. Среднее содержание органического углерода в терригенных осадках прибрежной зоны составляет 1.9% [7]. Средняя величина отношения $C_{\text{орг}}/C_{\text{неорг}}$ 0.060 ± 0.020 сопоставима с отношением $C_{\text{орг}}/C_{\text{неорг}}$, измеренным в поверхностном слое аутигенных осадков в работе [8].

Изменение концентраций ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{238}U с глубиной на восточном разрезе сопоставлено с содержанием в осадке органического и неорганического углерода (рис. 2). С увеличением глубины до 1000 м концентрация ^{232}Th снижается, что указывает на уменьшение в осадке терригенного материала

на этом интервале глубин. Количество $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{неорг}}$ в осадке также снижается, а концентрации ^{226}Ra и ^{238}U возрастают.

В области континентального склона на глубине 1545 м в осадке резко увеличивается содержание $C_{\text{орг}}$ и ^{232}Th . Концентрации ^{226}Ra и ^{238}U увеличиваются с глубиной до максимальных значений. Максимальные концентрации ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{238}U (34.3, 36.2, 31.2 Бк/кг) найдены на глубине 1545 м в зоне изменения уклона континентального склона при переходе к глубинам абиссальной зоны. Эти максимальные концентрации ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{238}U соответ-

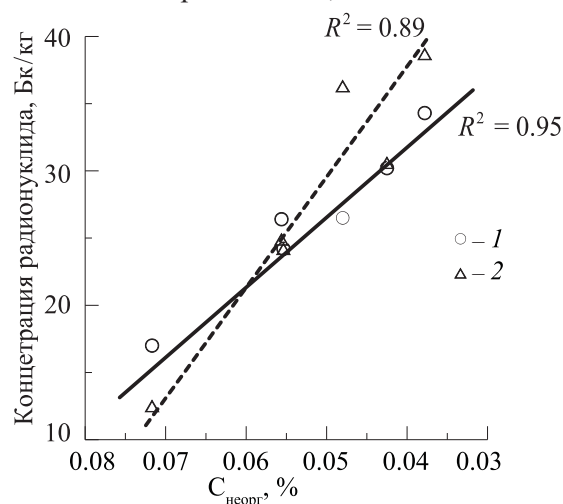


Рис. 3. Зависимость величины концентрации ^{226}Ra (1) и ^{238}U (2) в осадке на восточном разрезе от концентрации в осадке $C_{\text{неорг}}$.

Таблица 3. Корреляционная матрица связи концентраций радионуклидов (Бк/кг) с параметрами среды на восточном разрезе (при уровне вероятности $P = 0.95$ и числе пар 6 достоверная величина коэффициента корреляции равна 0.811)

Параметр	Глубина, м	$C_{\text{орг}}, \%$	^{226}Ra	^{232}Th	^{238}U	$C_{\text{неорг}}, \%$	Кислород, мл/л	Соленость, ‰
Глубина, м	1.00						-0.84	
$C_{\text{орг}}, \%$		1.00		0.85				
^{226}Ra			1.00		0.90	-0.98		
^{232}Th				1.00				
^{238}U					1.00	-0.94		
$C_{\text{неорг}}, \%$						1.00		-0.84
Кислород, мл/л							1.00	-0.96
Соленость, ‰								1.00

ствуют максимальному содержанию в осадке $C_{\text{орг}}$ и минимальной концентрации $C_{\text{неорг}}$.

Концентрации ^{226}Ra и ^{238}U связаны с содержанием в осадке $C_{\text{неорг}}$ и увеличиваются при снижении его количества (рис. 3).

Отношение $C_{\text{орг}}/C_{\text{неорг}}$ изменяется с глубиной (10.6–27.5) и имеет максимальное значение на континентальном склоне на глубине 1545 м, где концентрации ^{226}Ra и ^{238}U также максимальны (рис. 4).

Коэффициенты корреляции, характеризующие связь концентрации радионуклидов в осадках с параметрами среды на восточном разрезе, приведены в табл. 3.

Отрицательная корреляция содержания $C_{\text{неорг}}$ в осадке с соленостью указывает на связь этих па-

раметров с распресненными водами, выносящими осадки из зоны современного шельфа в район континентального склона. Такой вывод не противоречит выводу о влиянии трансгрессии холодных шельфовых вод на формирование осадков в зоне континентального склона [6, 17].

Концентрация ^{232}Th коррелирует с $C_{\text{орг}}$, что указывает на общий терригенный источник их поступления в осадки. Средние значения концентраций ^{232}Th и $C_{\text{орг}}$ в терригенных осадках прибрежной зоны моря Лаптевых составляют 45.6 Бк/кг и 1.9% для ^{232}Th и $C_{\text{орг}}$ соответственно [7]. Среднее значение ^{232}Th для осадков прибрежной зоны моря Лаптевых согласуется с зависимостью ^{232}Th от $C_{\text{орг}}$, полученной для восточного разреза (рис. 5).

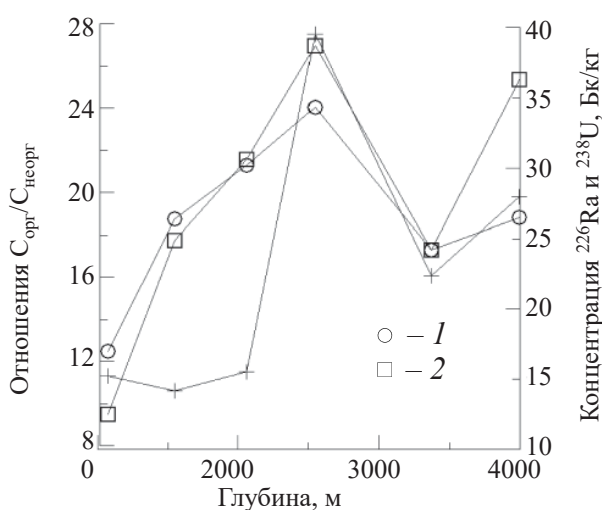


Рис. 4. Зависимость концентрации ^{226}Ra (1) и ^{238}U (2) в осадке на восточном разрезе и отношения $C_{\text{орг}}/C_{\text{неорг}}$ от глубины.

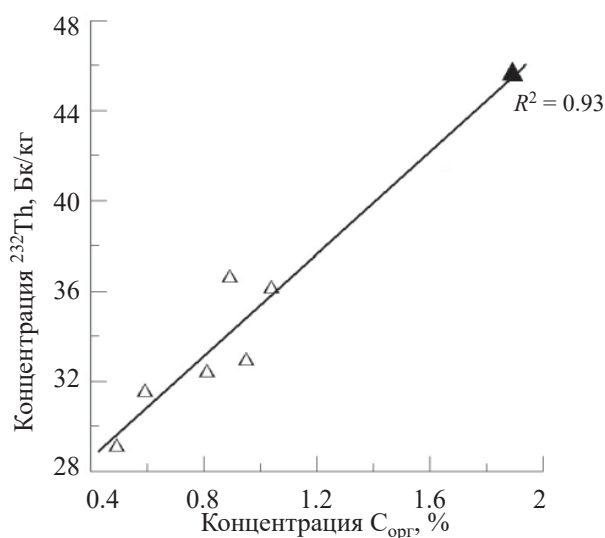


Рис. 5. Зависимость концентрации ^{232}Th от концентрации $C_{\text{орг}}$. Черным треугольником обозначено среднее значение для прибрежной зоны моря Лаптевых [7].

Таблица 4. Корреляционная матрица связи концентраций радионуклидов с параметрами среды на разрезе в проливе Вилькицкого (при уровне вероятности $P = 0.95$ и числе пар 8 достоверная величина коэффициента корреляции равна 0.71)

Параметр	Глубина, м	Фракция менее 50 мкм, %	$C_{\text{орг}}$, %	^{232}Th , Бк/кг	^{238}U , Бк/кг	$C_{\text{неорг}}$, %	T , °C	Соленость, ‰
Глубина, м	1		-0.77				0.75	
Фракция менее 50 мкм, %		1		0.80				0.78
$C_{\text{орг}}$, %			1				-0.85	
^{232}Th , Бк/кг				1	0.84	0.87		0.89
^{238}U , Бк/кг					1	0.75		0.77
$C_{\text{неорг}}$, %						1	0.90	0.88
T , °C							1	0.82
Соленость, ‰								1

Изменение концентраций ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U и содержание в осадке органического углерода с глубиной на западном разрезе представлены на рис. 6.

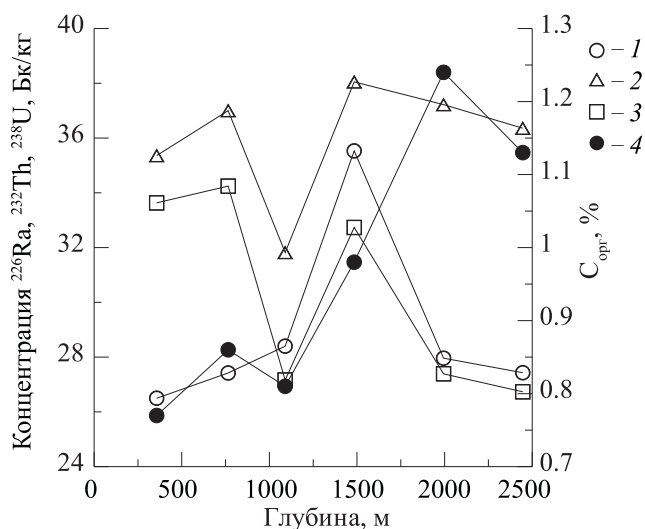
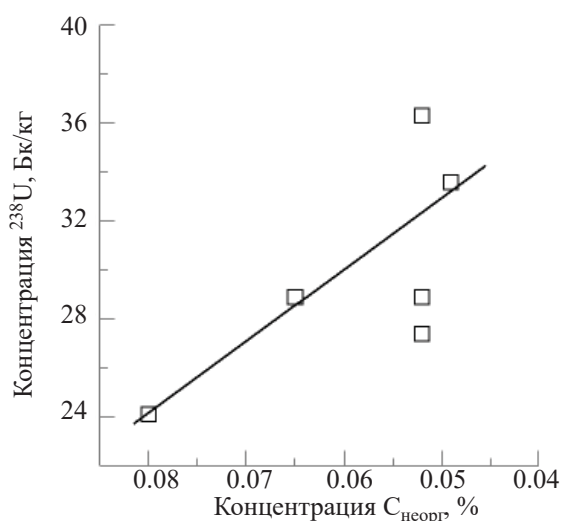
На западном разрезе, так же как и на восточном, максимальные концентрации ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U найдены на глубине 1484 м в нижней части континентального склона. На этом разрезе концентрация ^{238}U , так же как и на восточном разрезе, повышается с уменьшением $C_{\text{неорг}}$, однако эта связь менее выражена (рис. 7).

В области континентального склона на глубинах более 1000 м концентрация ^{226}Ra коррелирует с концентрацией ^{238}U ($R = 0.99$).

Распределения ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{238}U на рассмотренных меридиональных разрезах имеют общие осо-

бенности. На шельфе моря Лаптевых с увеличением глубин концентрации ^{226}Ra и ^{238}U на континентальном склоне растут до максимальных величин в области глубин 1484–1545 м в нижней части континентального склона. При переходе к абиссальным глубинам содержание ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{238}U снижается в области нераспространения грубых осадков.

Подобное распределение ^{232}Th и ^{238}U с максимумом в области континентального склона отмечено и в районе Антарктического шельфа [18]. При этом было показано, что в осадках шельфа основная часть урана и тория содержится в обломках континентальных материалов, а в глубоководных морских осадках основная часть урана происходит из урана морской воды [19]. При этом концентрация

**Рис. 6.** Концентрация ^{226}Ra (1), ^{232}Th (2), ^{238}U (3) и $C_{\text{орг}}$ (4) на западном разрезе.**Рис. 7.** Изменение концентрации ^{238}U с уменьшением содержания $C_{\text{неорг}}$ на западном разрезе.

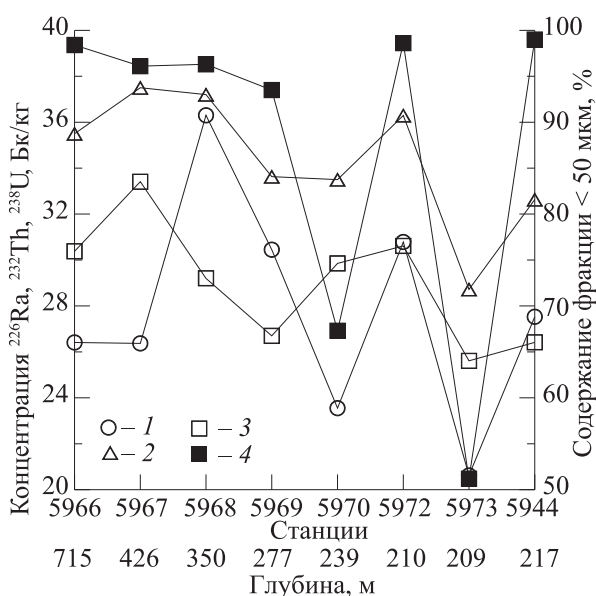


Рис. 8. Концентрации ^{226}Ra (1), ^{232}Th (2), ^{238}U (3) и содержание фракции < 50 мкм (4) в проливе Вилькицкого.

^{226}Ra с ростом глубины увеличивается до максимальных значений в нижней части континентального склона, а затем снижается в абиссальной части океана, что обусловлено, как было показано в работе [18], уменьшением сорбционной емкости матрицы осадка.

Исследование механизма удаления радия из морской воды, выполненное И.Е. Стариком, А.П. Лищиным и Ю.В. Кузнецовым [18], показало, что увеличение концентрации ^{226}Ra в глубоководных осадках связано с растворением части карбоната кальция, содержащего абсорбированный радий, и обогащением придонных вод радием, который затем сорбируется остаточной частью осадка.

Известно, что мелководные шельфовые моря Арктики особенно агрессивны по отношению к карбонатным осадкам [20]. В анаэробных условиях в осадке идет деструкция органического вещества сульфатредуцирующими бактериями, восстановление сульфатов морских вод до сероводорода, образование CO_2 , восстановление железа и марганца, при этом понижается pH и происходит растворение карбонатов [21]. Кроме того, аэробное окисление метана на границе раздела вода–осадок приводит к повышению кислотности, способствуя растворению карбонатов [22].

Механизм такого биогеохимического процесса восстановления карбонатов в арктических морях

рассмотрен в работах [23–25]. Распределение урана, так же как и радия, связано с изменением окислительно-восстановительного потенциала в осадке. В восстановительных условиях на границе придонный слой воды–осадок может происходить разрушение карбонатных комплексов урана с последующим осаждением гидролизных форм на дно. При этом концентрация урана в осадке увеличивается [26–28].

Возможно, в море Лаптевых на разрезах континентальный склон–абиссаль также реализуется такой механизм обогащения осадка радием. Увеличение концентраций ^{226}Ra и ^{238}U в осадке с глубиной на восточном разрезе при снижении концентрации $\text{C}_{\text{неорг}}$ согласуется с таким предположением.

Данных о содержании ^{226}Ra и ^{238}U в приповерхностном слое вод в море Лаптевых нет. Имеются данные о концентрации этих радионуклидов в глубинных водах центральной Арктики. Концентрация ^{226}Ra в глубинных водах этого района варьирует в пределах 84.8–97.3 распад/(мин·м³) (1.41–1.62 Бк/м³). Максимальная концентрация в глубинных водах (1.62 Бк/м³) получена на глубине 3850 м (станция 176, 88°0' N, 158°51.8' E) [29]. Концентрация ^{238}U в глубоководной части Арктического Океана составляет 3.42–3.49 мкг/л (42.7–43.6 Бк/м³). Максимальная концентрация (43.6 Бк/м³) найдена на глубине 3000 м (82°63' N, 158°55' E) [30]. Донные воды из Центрального Арктического бассейна через желоб Садко поступают в придонный слой вод моря Лаптевых, формируя свойства его глубинных вод.

Распределение радионуклидов в проливе Вилькицкого и прилегающей части континентального шельфа показано на рис. 8.

На разрезе в проливе Вилькицкого концентрации ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U в поверхностном слое осадков зависят от фракционного состава осадка и меняются при изменении соотношения фракций. Осадки представлены терригенным материалом, фракционный состав которого сильно изменяется от станции к станции.

Коэффициенты корреляции, характеризующие связь концентрации радионуклидов в осадках с параметрами среды на разрезе в проливе Вилькицкого, приведены в табл. 4.

Концентрации ^{238}U и ^{232}Th коррелируют друг с другом ($R = 0.84$) и с содержанием неорганического углерода ($R = 0.75$ и 0.87 соответственно). В диапазоне глубин 277–209 м (станции 5969–5944) концентрация ^{226}Ra положительно коррелирует с долей мелкоалевритовой и пелитовой фракции менее 50 мкм ($R = 0.93$). Для данной реализации (5 пар) предельно достоверная величина коэффициента корреляции $R = 0.878$.

С увеличением глубины характер связи концентраций ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U с содержанием в осадке этой фракции меняется. Концентрации ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U снижаются с увеличением доли фракции. Станции 5966 и 5967 расположены на континентальном склоне при выходе в глубокую Арктику (глубины здесь достигают 700 м). В этом районе меняются условия седиментации и гидрологическая обстановка, что обусловлено взаимодействием шельфовых вод моря Лаптевых, вод Карского моря и вдоль-склонового течения, несущего модифицированные атлантические воды в юго-восточном направлении [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенность распределения ^{226}Ra и ^{238}U на меридианных разрезах в поверхностном слое осадков северной части моря Лаптевых определяется восстановительными условиями в зоне контакта осадок–придонная вода, где при повышении кислотности происходит растворение части карбонатов, содержащих ^{226}Ra и ^{238}U , с последующей сорбцией ^{226}Ra из морской воды и осаждением гидролизных форм ^{238}U на дно. Возможно, в море Лаптевых на разрезах континентальный склон–абиссаль реализуется именно такой механизм обогащения осадка радием. Увеличение концентраций ^{226}Ra и ^{238}U в осадке с глубиной на восточном разрезе при снижении концентрации $C_{\text{неорг}}$ согласуется с таким предположением. При этом концентрации ^{226}Ra и ^{238}U отрицательно коррелируют с содержанием $C_{\text{неорг}}$ ($R = -0.98$ и -0.94 соответственно). Концентрация ^{232}Th коррелирует с содержанием $C_{\text{орг}}$ ($R = 0.85$). Полученные данные подтверждают концепцию об определяющем вкладе сорбционного извлечения ^{226}Ra из морской воды в накопление ^{226}Ra в поверхностном слое морских осадков. Среднее значение концентрации ^{232}Th 34.5 ± 2.4 Бк/кг и ^{238}U $28.9 \pm$

2.5 Бк/кг в поверхностном слое осадков северной части моря Лаптевых сопоставимы с кларками среднего содержания ^{232}Th и ^{238}U для верхней части континентальной коры. В области внешнего шельфа и в проливе Вилькицкого концентрации ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U в поверхностном слое осадков зависят от фракционного состава осадка и меняются при изменении соотношения фракций. Концентрации ^{238}U и ^{232}Th коррелируют друг с другом ($R = 0.84$) и с содержанием неорганического углерода ($R = 0.75$ и 0.87 соответственно).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.А. Полухина за предоставленные данные по биогидрохимии моря Лаптевых, А.В. Дубинина за полезные советы при подготовке статьи и Д.Ф. Будко за помощь в определении редкоземельных элементов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 0128-2021-0007.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын А.П. // Геология и геофизика. 2010. Т. 51, № 1. С. 18–60.
2. Система моря Лаптевых и прилегающих морей Арктики: современное состояние и история развития // Отв. ред.: Х. Кассенс, А.П. Лисицын, Й. Тиде [и др.]. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2009. 608 с.
3. Kuptsov V.M., Lisitzin A.P. // Marine Chem. 1996. Vol. 53. P. 301–311.
4. Nurnberg D., Futterer D.K., Niessen F., Norgaard-Pedersen N., Schubert C.J., Spielhagen R.F. et al. // Polar Res. 1995. Vol. 14. P. 43–54.
5. Яшин Д.С. // ВНИИОкеангеология. 2000. Вып. 3. С. 57–67.
6. Купцов В.М., Лисицын А.П., Шевченко В.П., Буренков В.И. // Геология морей и океанов: XIII Междунар. школа морской геологии. М., 1999. Т. I. С. 135.

7. Рубан А. С. Геохимические особенности современных донных осадков восточной части моря Лаптевых: на примере губы Буор-Хая: Дис. ... к.г.-м.н. Томск. Нац. исслед. Томский политехн. ун-т, 2017. 166 с.
8. Kravchishina M.D., Lein A.Yu, Flint M.V., Baranov B.V., Miroshnikov A.Yu, Dubinina E.O., Dara O.M., Boev A.G., Savvichev A.S. // *Front. Mar. Sci.* 2021. Vol. 8. 690304.
<https://doi.org/10.3389/fmars.2021.690304>.
9. Борисенко Г.С., Надточий В.А. // Сб. тр. Международ. конф. «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». Томск, 13–16 сентября 2016 г. Томск: СТУ, 2016. С. 135–137.
10. Мирошников А.Ю., Флинт М.В., Асадулин Эн Э., Кравчишина М.Д., Лукаша В.Л., Усачева А.А., Рябчук Д.В., Комаров Вл.Б. // *Океанология.* 2020. Т. 60, № 4. С. 595–610.
11. Лисицын А.П. Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974. 438 с.
12. Исследование технических путей создания низкофоновое гамма-спектрометрического комплекса для анализа проб в Центральной лаборатории радиационного контроля (шифр «Спектр»): Итоговый научно-технический отчет по НИР. М.: МИФИ, 2005.
13. Внедрение расчетно-методического комплекса радионуклидного анализа «Ge Spectra Analysis System» на низкофоновый HPGe спектрометр ЛВРК НВ АЭС: Аннотационный отчет по НИР. М.: МИФИ, 2009.
14. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.
15. Тумаева Н.А. Ядерная геохимия. М.: Изд-во МГУ, 2000. 336 с.
16. Taylor S.R. and McLennan S.M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution.* Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.
17. Bauch H.A., Mueller-Lupp T., Taldenkova E., Spielhagen R.F., Kassens H., Grootes P.M., Thiede J., Heinemeier J., Petryashov V.V. // *Global Planet. Change.* 2001. Vol. 31. P. 125–139.
18. Старик И.Е., Лисицын А.П., Кузнецов Ю.В. Антарктика // Доклады Межведомственной комиссии по изучению Антарктики 1961 г. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 70–133.
19. Старик И.Е., Кузнецов Ю.В., Лезгин В.К. // *Радиохимия.* 1959. Т. 1, № 3. С. 321–324.
20. Semiletov I., Pipko I., Gustafsson Ö. et al. // *Nature Geosci.* 2016. Vol. 9. P. 361–365.
21. Логвиненко Н.В., Орлова Л.В. // Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. Л.: Недра, 1987. 237 с.
22. Reeburgh W. S. // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 486–513.
23. Леин А.Ю., Миллер Ю.М., Намсараев Б.Б., Павлова Г.А., Пименов Н.В., Русанов И.И., Саввичев А.С., Иванов М.В. // *Океанология.* 1994. Т. 34. № 5. С. 681–692.
24. Savvichev A.S., Sigalevich P.A., Pimenov N.V., Kravchishina M.D., Galkin S.V., Novigatskii A.N., Flint M.V., Kadnikov V.V., Merkel A.Y., Ravin N.V. // *Geomicrobiol. J.* 2018. Vol. 35, N 5. P. 411–423.
25. Леин А.Ю., Маккаев П.Н., Саввичев А.С., Кравчишина М.Д., Беляев Н.А., Дара О.М., Поняев М.С., Захарова Е.Е., Розанов А.Г., Иванов М.В., Флинт М.В. // *Океанология.* 2013. V. 53, № 5. С. 643–679.
26. Anderson R.F. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1982. Vol. 46. P. 1293–1299.
27. Тумаева Н.А. Геохимия природных радиоактивных рядов распада. М.: Геос, 2005. 226 с.
28. Wignall P.B., Myers K.J. // *Geology.* 1988. Vol. 16, N 5. P. 452–455.
29. Van der Loeff M.M.R., Key R.M., Scholten J., Bauch D., Michel A. // *Deep-Sea Res. II.* 1995. Vol. 42, N 6. P. 1533–1553.
30. Ku T.-L., Knauss K.G., Mathieu G.G. // *Deep-Sea Res. II.* 1977. Vol. 24, N. 6. P. 1005–1017
31. Маккаев П.Н., Полухин А.А., Щука С.А., Степанова С. В. // *Океанология.* 2020. Т. 60, № 3. С. 355–363.