

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 1, 2022

Синтез, строение и свойства соединений актинидов(VII) <i>Н. Н. Крот, И. А. Чарушникова</i>	3
Влияние строения диоксидов (О-фениленоксиметилен)дифосфинов на их экстракционную способность по отношению к U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в азотнокислых средах <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, А. Н. Яркевич, Д. В. Баулин, В. Е. Баулин</i>	38
Жидкостная дезактивации узлов оборудования в растворах с комплексообразователями с электрохимической и комбинированной интенсификацией процесса <i>И. В. Кузнецов, М. Ю. Каленова, О. Н. Будин, А. С. Щепин, Р. В. Сапрыкин, И. М. Мельникова</i>	45
Радиохимический и элементный анализ смешанного уран-плутониевого топлива, облученного в реакторе БН-600 <i>В. Н. Момотов, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков, В. Н. Куприянов, М. И. Хамдеев, Д. Е. Тихонова, А. Ю. Шадрин, Ю. С. Хомяков</i>	53
Изучение сорбции ^{90}Y наноалмазами как потенциальными носителями в составе радиофармпрепаратов <i>А. Г. Казаков, Ю. С. Бабеня, М. К. Иванова, С. Е. Винокуров, Б. Ф. Мясоедов</i>	60
Исследование лазерной селективной фотоионизации изомера $^{177\text{m}}\text{Lu}$ для создания генератора $^{177\text{m}}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$ <i>А. Б. Дьячков, А. А. Горкунов, А. В. Лабозин, К. А. Маковеева, С. М. Миронов, В. А. Фирсов, Г. О. Цветков, В. Я. Панченко</i>	65
Влияние гамма-облучения на устойчивость в воде алюмофосфатных стекол с имитаторами радиоактивных отходов <i>С. В. Юдинцев, В. А. Петров, В. И. Мальковский, С. С. Данилов, Е. Е. Осташкина</i>	70
Сорбция ^{137}Cs и ^{90}Sr химически модифицированными гуминовыми кислотами <i>Э. А. Токарь, О. В. Фёдорова, А. М. Егорин, И. Г. Тананаев</i>	84
Диффузия $^{239,240}\text{Pu}$ глобальных выпадений в донных отложениях водоемов <i>Н. А. Бакунов, Д. Ю. Большианов, С. А. Правкин, А. С. Макаров</i>	92
К 85-летию академика РАЕН Москвина Леонида Николаевича	99

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ АКТИНИДОВ(VII)

© 2022 г. Н. Н. Крот, И. А. Чарушникова*

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

Поступила в редакцию 17.11.2020, после доработки 29.01.2021, принята к публикации 03.02.2021

Систематизированы и обобщены литературные сведения по синтезу, строению и физико-химическим свойствам соединений семивалентных актинидов. Особое внимание обращено на соединения, полученные в виде монокристаллов и изученные методом рентгеноструктурного анализа. Обоснован вывод об отсутствии заметной аналогии соединений семивалентных актинидов и рения.

Ключевые слова: нептуний(VII), плутоний(VII), синтез, кристаллическая структура, электронные спектры поглощения, ИК спектры, магнитные свойства, эффект Мессбауэра.

DOI: 10.31857/S0033831122010014

Возможность осаждения труднорастворимых соединений Np(VII) и Pu(VII) из щелочных растворов катионами щелочноземельных и редкоземельных элементов была отмечена уже в первой публикации, подтверждающей существование семивалентных актинидов [1]. Вскоре была выделена из раствора Np(VII) кристаллическая соль $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и получены методами твердофазных реакций соединения Li_5NpO_6 и Li_5PuO_6 [2, 3]. Впоследствии в ходе исследования химии An(VII) (An = Np, Pu, Am) проводились систематические синтезы их различных соединений как «сухими» методами, так и путем кристаллизации из водных растворов различного состава. При этом обнаружилось, что получение, изучение строения и свойств соединений семивалентных актинидов связаны с определенными трудностями, которые обусловлены высокой окислительной способностью An(VII), резко возрастающей по ряду Np–Pu–Am. В итоге наиболее удобным для синтеза и исследования свойств соединений An(VII) оказался нептуний, основной изотоп которого (^{237}Np) к тому же обладает сравнительно низкой удельной активностью. Поэтому большинство соединений семивалентных актинидов вначале были представлены нептуниевыми производными. Число же соединений Pu(VII), синтезированных преимущественно методами твердофазных реакций, было весьма ограниченным. Что касается Am(VII), то он

получен только в растворах и ни одно его соединение до сих пор не идентифицировано.

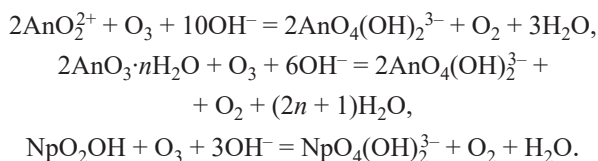
Было установлено также, что существенное осложнение при синтезе соединений An(VII) создает снижение устойчивости с уменьшением концентрации ионов OH^- . Поэтому только Np(VII) удалось выделить в виде твердых соединений из слабодиссоциированных или близких к нейтральным растворов. Соли Pu(VII) получены исключительно осаждением из щелочных растворов.

Результаты ранних работ, посвященных синтезу, строению и важнейшим свойствам соединений Np(VII) и Pu(VII) суммированы в монографии [4], обзоре [5] и в докторской диссертации М.С. Григорьева [6]. Однако в последующие 25 лет сведения по данному вопросу были существенно уточнены и расширены, особенно в случае Pu(VII). В связи с этим назрела необходимость в новой систематизации и обобщении имеющихся в настоящее время данных по препаративной химии An(VII). Именно эта задача стала главной целью данной публикации. Авторы надеются, что представленный ниже обзор будет полезен не только для понимания особенностей химии актинидов в семивалентном состоянии, но и для планирования новых исследований в этой области.

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ An(VII) ДЛЯ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ

Большинство известных соединений An(VII) получено с применением щелочных растворов семивалентных нептуния и плутония. Исключением служат лишь некоторые соли Np(VII) и Pu(VII), приготовленные методами твердофазного окисления NpO_2 , PuO_2 , $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и электролиза слабокислых растворов Np(VI). Эти методы, а также различные реакции окисления An(VI) до семивалентного состояния в растворах достаточно подробно суммированы в обзорных публикациях [4, 5]. Здесь следует лишь отметить, что для препаративных исследований наиболее удобным и эффективным способом приготовления исходных растворов An(VII) является озонирование суспензий гидроксидов Np(VI), Np(V) или Pu(VI) в 1–3 моль·л⁻¹ LiOH. Такие суспензии рекомендуется получать добавлением щелочи к слабокислым (pH 3–5) растворам нитратов и перхлоратов An(VI) или Np(V), предварительно тщательно очищенных от примесей, которые могут взаимодействовать с An(VII) или катализировать их восстановление водой. По той же причине в работе следует использовать LiOH марки ос.ч. и дважды перегнанную воду.

Применение O_3 позволяет получать растворы с концентрацией Np(VII) и Pu(VII) до 0.3 моль·л⁻¹ без примесей окислителя и продуктов его восстановления. Конечные растворы содержат лишь избыточный LiOH, а также LiNO_3 или LiClO_4 в мольном отношении к An(VII) 2 : 1 или 1 : 1. Присутствия солей лития можно избежать, если для озонирования вместо нитратов или перхлоратов An(VI) и Np(V) использовать их свежесажденные гидроксиды $\text{AnO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или NpO_2OH . В том и другом случае при расчете избыточной концентрации LiOH нужно учитывать расход ионов OH^- в процессе озонирования в соответствии со стехиометрией реакций



Растворы Np(VII) с $[\text{OH}^-] \geq 1$ моль·л⁻¹ сохраняются при 0–10°C в течение 1–2 месяцев без за-

метного накопления Np(VI). Pu(VII) в щелочных растворах менее устойчив вследствие радиолитических процессов и восстановления водой. Поэтому для синтезов рекомендуется использовать свежеприготовленные растворы Pu(VII). По крайней мере, продолжительность их хранения даже в 2–3 моль·л⁻¹ LiOH при температуре 10°C и ниже не должна превышать 3 сут.

Кроме озонирования, для приготовления щелочных растворов An(VII) можно применять электрохимическое окисление An(VI) на Pt аноде. Однако полученные таким путем растворы менее устойчивы, особенно в случае Pu(VII), из-за катализа следами платины реакций восстановления An(VII) водой.

Для синтеза соединений An(VII) часто бывает желательным знать точно состав исходного щелочного раствора актинида. Концентрацию Np(VII) или Pu(VII) в растворах можно легко определить спектрофотометрически, путем измерения (после контролируемого разбавления ~2 моль·л⁻¹ LiOH) светопоглощения раствора при длинах волн 620 и 635 нм в случае нептуния и плутония соответственно. При расчетах молярные коэффициенты погашения в указанных условиях можно принять равными 398 л·моль⁻¹·см⁻¹ для Np(VII) и 595 л·моль⁻¹·см⁻¹ в случае Pu(VII) [7]. Избыточную концентрацию LiOH в исходных растворах Np(VII) и Pu(VII) можно с умеренной погрешностью рассчитать, если на озонирование брать известные объемы титрованных растворов An(VI) и LiOH и измерить объем конечных растворов An(VII). В случае нептуния концентрацию избытка LiOH можно установить более точно следующим образом. Пробу анализируемого раствора с известной концентрацией Np(VII) разбавляют водой в ~10 раз и добавляют небольшой избыток 0.3 моль·л⁻¹ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Выпавший осадок $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ после коагуляции в течение 5–10 мин отделяют центрифугированием и тщательно промывают водой. Маточный раствор и промывные воды объединяют, и содержание в них щелочи определяют титрованием стандартным раствором кислоты.

2. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ An(VII), ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ КРЕПКИХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧЕЙ

К настоящему времени достоверно установлено, что в широком интервале концентрации щелочей, по крайней мере в пределах $[\text{OH}^-] = 0.5\text{--}15$ моль·л⁻¹, основной формой существования семивалентных актинидов в растворах являются комплексные анионы $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ [4, 5, 8–10]. Они были выделены в виде многих солей, часто в виде монокристаллов, с катионами щелочных, щелочноземельных элементов и некоторых комплексных трехзарядных катионов, относительно стабильных в щелочных средах. Их синтез в виде монокристаллов, исследование строения рентгеноструктурным анализом (РСА) и некоторые свойства описаны ниже.

2.1. Соединения анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с катионами Li^+ и Na^+

Первые сведения о литиевой соли Np(VII), выделенной из щелочных сред, приведены в работе [11]. Медленным испарением раствора с концентрацией Np(VII) 0.04–0.06 моль·л⁻¹ и LiOH 0.2 моль·л⁻¹ над CaCl₂ и KOH были получены темно-зеленые кристаллы, которые механически отделяли от основной части неокрашенных твердых частиц. На основе общих рассуждений и измерения ИК спектров авторы приписали полученному соединению формулу $\text{NpO}_2(\text{OH})_3(\text{OHLi})_3$. Она не была обоснована рентгеноструктурными исследованиями и вызывает определенные сомнения с учетом результатов последующего изучения химии An(VII).

Предварительное изучение синтеза и некоторых свойств натриевых солей с анионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ было выполнено по методике, включающей разбавление ~0.1 моль·л⁻¹ Np(VII) в 0.5–0.7 моль·л⁻¹ LiOH равным объемом ~16.5 моль·л⁻¹ NaOH с последующей длительной выдержкой раствора в эксикаторе над гранулированным KOH [12]. В итоге получалась сухая масса с вкраплениями крупных черных кристаллов. Последние отделяли механически, быстро промывали охлажденной водой, метанолом, эфиром и сушили в струе воздуха. К сожалению, вследствие высокой скоро-

сти растворения кристаллов соединения Np(VII) в воде полной их очистки от примеси достичь не удалось. По результатам химического анализа в конечном продукте нептуний присутствовал на ~95% в семивалентной форме и мольное отношение Na : Np было близким к 3. С учетом этого полученному соединению (или смеси соединений) была приписана общая формула $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Более детальное изучение кристаллизации натриевых солей с анионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ показало, что в ходе медленного упаривания растворов Np(VII) с концентрацией LiOH 0.5–0.7 моль·л⁻¹ и NaOH 4–10 моль·л⁻¹ над сухим KOH образуются пять разных кристаллических фаз в виде темно-зеленых или черных кристаллов, имеющих индивидуальные порошковые рентгенограммы [13]. При дальнейшем изучении удалось получить в виде монокристаллов три фазы, различающиеся числом молекул воды, и исследовать их строение и свойства [14–16]. Их состав выражается формулой $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 0, 2$ и 4. Однако их структура была определена фотометодом при относительно большой погрешности позиционных и тепловых параметров атомов, поэтому в дальнейшем кристаллы этих соединений были выделены повторно, и уточнение их структуры было проведено на основе экспериментальных данных, полученных на автоматическом дифрактометре [17–19].

В ходе исследования [13] авторам не удалось выявить условия отдельного образования указанных выше гидратов. В примерно одинаковых условиях наблюдалась кристаллизация разных фаз или их смесей. Однако впоследствии было обнаружено [20], что на выход отдельных фаз существенное влияние оказывает температура высушивания растворов Np(VII) с высокой концентрацией NaOH. Так, если образование соединения Np(VII) проводится при 65–70°C, то получают черные игольчатые кристаллы безводного $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ (1) практически без примеси других фаз. При получении влажных солей в интервале 20–30°C кристаллизуется в основном дигидрат $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) с той или иной примесью тетрагидрата и безводной соли. Длительное (сутки и более) выдерживание 0.03–0.05 моль·л⁻¹ Np(VII) в 10–12 моль·л⁻¹ NaOH при комнатной температуре в закрытых пробирках ведет к выде-

лению из растворов крупных черных кристаллов $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) без образования других твердых фаз. Если же кристаллизация проводится при низкой температуре (около -10°C), то из растворов осаждаются хорошо ограненные черные кристаллы гексагидрата $\text{Na}_3[\text{NpO}_4(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Исследование его структуры показало (см. ниже), что гексагидрат идентичен с одной из фаз, обнаруженных ранее в работе [13].

Для натриевых солей анионов $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ по аналогии с соединениями $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ удалось выделить только дигидрат $\text{Na}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2a**), который оказался изоструктурен нептуниевой соли [19].

Несколько необычными соединениями An(VII) оказались смешанно-анионные натриевые соли Np(VII) и Pu(VII), содержащие в своем составе гидроксил наряду с анионами $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Они получены в виде черных кристаллов путем высушивания в эксикаторе над гранулированным KOH смесей $0.05\text{--}0.08$ моль \cdot л $^{-1}$ An(VII) в 2.5 моль \cdot л $^{-1}$ LiOH с 3- и 4-кратным количеством 16.7 моль \cdot л $^{-1}$ NaOH. PCA показал, что нептуниевое и плутониевое соединения изоструктурны и их состав описывается формулами $\text{Na}_4\text{NpO}_4(\text{OH})_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) и $\text{Na}_4\text{PuO}_4(\text{OH})_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5a**) [21].

На основе изученного строения натриевых солей Np(VII) наиболее вероятно было предположить, что выделенные кристаллы литиевой соли, упомянутой выше [11], имели состав $\text{Li}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для подтверждения этого предположения позже были выполнены дополнительные опыты по кристаллизации литиевых соединений Np(VII) из растворов LiOH [20]. При этом все попытки воспроизвести результаты работы [11] оказались безуспешными. Из растворов с разными начальными концентрациями Np(VII) и LiOH после высушивания над гранулированным KOH независимо от температуры в интервале $5\text{--}25^\circ\text{C}$ получались сухие остатки, состоявшие из крупных кристаллов LiOH в смеси с очень мелкими черными частицами соединений Np(VII). Высушенные образцы были практически рентгеноаморфны. Однако удалось получить порошковую рентгенограмму, снятую с образца влажной соли сразу после осаждения. Рентгенограмма состояла из уширенных линий, что свидетельствует о низкой кристалличности образца. По данным рентгенофазового анализа (РФА) было установлено, что полученная

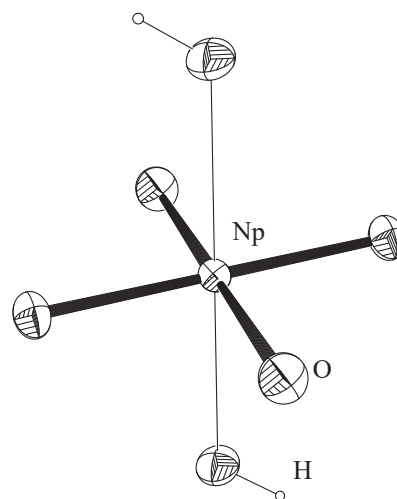


Рис. 1. Анион $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$.

соль, предположительно $\text{Li}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, не является структурным аналогом ни одному из известных гидратов натрия, описанных в работе [13].

Соли $\text{Na}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Исследование строения натриевых солей общего состава $\text{Na}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ показало, что An(VII) в структурах существует в виде комплексных анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, в которых кислородное окружение актинидных атомов представляет собой искаженную тетрагональную бипирамиду с группой AnO_4 в средней плоскости бипирамиды и гидроксогруппами в апикальных позициях. На рис. 1 представлено кислородное окружение An(VII) на примере фрагмента структуры гексагидрата **4** [20].

Усредненные величины межатомных расстояний Np–O в группах NpO_4 всех соединений $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ различаются несущественно и лежат в пределах $1.893\text{--}1.901$ Å. Усредненные длины связей Np–OH лежат в пределах $2.314\text{--}2.345$ Å.

Для изоструктурных дигидратов $\text{Na}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается уменьшение длин связей внутри координационного полиэдра (КП) центрального атома An(VII) при переходе от нептуния (соль **2**) к плутонию (соль **2a**) вследствие проявления актинидного сжатия [17–20].

В дальнейшем для всех структурно охарактеризованных изоструктурных пар солей с анионами $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ прослеживается тенденция к сокращению длин связей в КП An(VII) при переходе от Np(VII) к Pu(VII). При этом в большинстве случаев

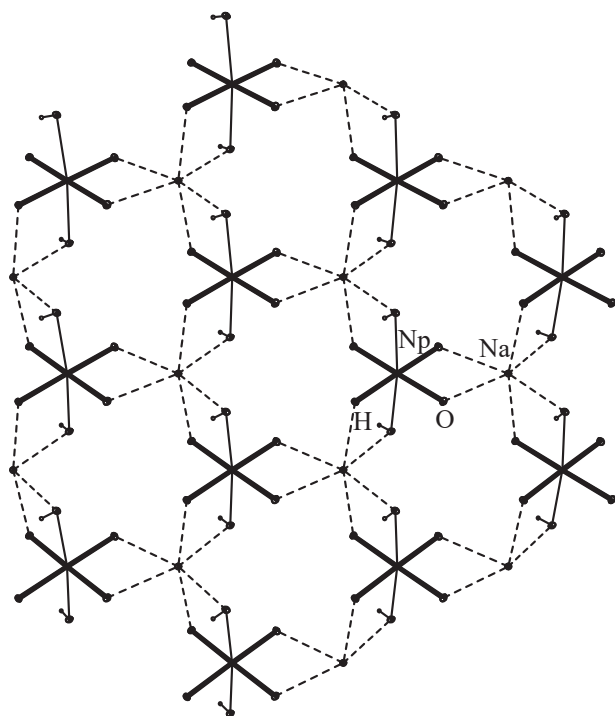


Рис. 2. Слой из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и катионов Na^+ в структуре $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ (**1**) [17].

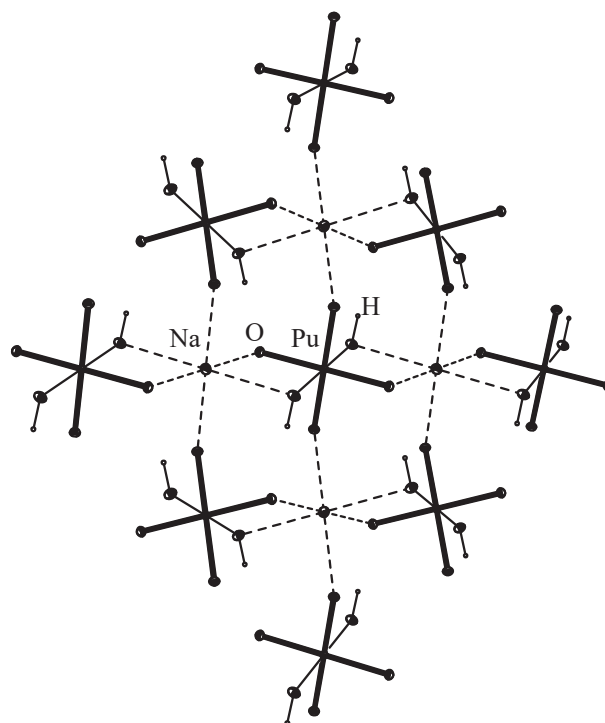


Рис. 3. Слой из анионов $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и катионов Na^+ в структуре $\text{Na}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2a**) [19].

связи An–OH более чувствительны к актинидному сжатию, чем связи с атомами кислорода группы NpO_4 .

В структурах общего состава $\text{Na}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ присутствуют два кристаллографически независимых катиона Na^+ . В структурах солей с $n = 0-4$ один из независимых катионов Na^+ связывается с анионами $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, образуя анионные слои, второй независимый катион располагается в межслоевом пространстве. В безводной соли **1** [14, 17] и дигидратах **2** [15, 18] и **2a** [19] координационное окружение слоевого катиона Na^+ формируют атомы кислорода анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. В структуре **1** (рис. 2) тетрагональные бипирамиды анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и искаженные октаэдры атомов Na связываются общими ребрами, в структурах **2** и **2a** двумя ребрами и двумя вершинами (рис. 3). В структуре тетрагидрата **3** [16, 19] тетрагональные бипирамиды анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и октаэдры атомов Na в анионном слое связываются общими вершинами (рис. 4) и в состав окружения слоевых атомов Na включены две молекулы воды.

Строение гексагидрата **4** [20] отличается от строения остальных солей натрия. Основу струк-

туры гексагидрата составляют электронейтральные слои (рис. 5). В слое можно выделить цепочки из катионов Na^{1+} (цепочка из КП атомов Na^1 для наглядности выделена), окружение которых формируют пять молекул воды и атом кислорода группы NpO_4 аниона. Катионы Na^{2+} связываются с аниона-

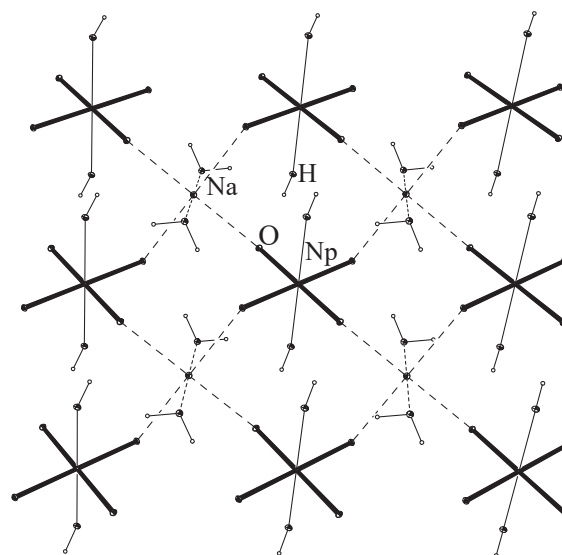


Рис. 4. Слой из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и катионов Na^+ в структуре $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) [19].

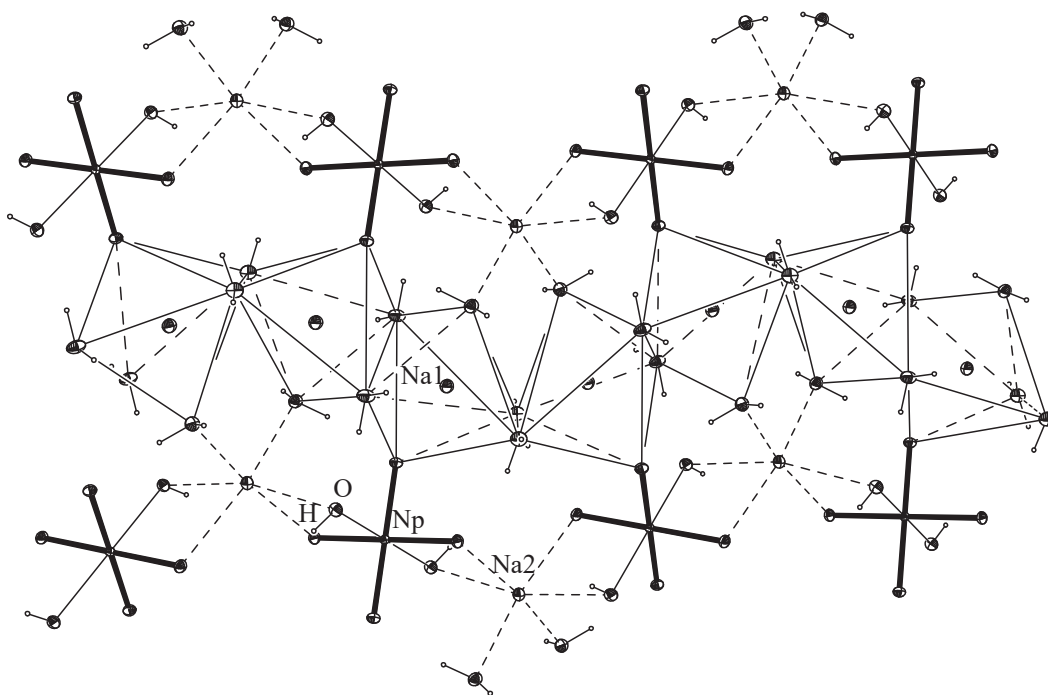


Рис. 5. Электронейтральный слой в структуре $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4) [20].

ми $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ в бесконечные анионные цепочки $[(\text{Na}_2)\text{NpO}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ так, что боковые ребра аниона являются ребрами искаженного октаэдра атома Na_2 . Электронейтральные слои связаны между собой водородными связями.

На примере гидратов $\text{Na}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 0-4$ можно попытаться проанализировать, какие из атомов кислорода анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ (оксо или гидроксо) более склонны к внешнесферным взаимодействиям. В безводной соли связи $\text{Na}-\text{O}$ с атомами кислорода группы NpO_4 на $\sim 0.05 \text{ \AA}$ слабее связей с атомами кислорода OH -групп. Такая же картина наблюдается и для межслоевого катиона Na^+ с тетрагональным кислородным окружением. В случае дигидратов **2** и **2a** взаимодействие слоевых катионов Na^+ с атомами кислорода OH -групп сильно ослабевает (на $\sim 0.2 \text{ \AA}$) под влиянием водородного связывания, в котором OH -группы выступают как доноры и как акцепторы протонов. В тетрагидрате **3** OH -группы вообще не входят в координационную сферу слоевого катиона Na^+ . Для межслоевых катионов Na^+ наблюдается то же самое, OH -группа либо не входит в координационную сферу межслоевого Na (**2** и **2a**), либо образует более слабую связь $\text{Na}-\text{O}$ (**3**). В целом такая же картина наблюдается и

для гексагидрата **4**. Следовательно в случае натриевых солей в безводной соли **1**, в структуре которой возникают очень слабые H -связи с участием OH -групп (межатомные контакты $\text{O} \cdots \text{O}$ равны 3.025 \AA), гидроксо-лиганд более предпочтителен для внешнесферного взаимодействия с катионами Na^+ . В гидратах OH -группы участвуют в прочных H -связях, и это уменьшает внешнесферное взаимодействие с катионами Na^+ .

Соли $\text{Na}_4\text{AnO}_4(\text{OH})_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллические смешанно-анионные соединения $\text{Na}_4\text{AnO}_4(\text{OH})_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5** и **5a**) включают в свою структуру внешнесферные ионы OH^- [21]. Анионы $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ в кристаллах находятся в общем положении и усредненные значения длин связей $\text{An}-\text{O}$ в группировках AnO_4 равны 1.894 и 1.889 \AA , у связей $\text{An}-\text{OH}$ они равны 2.338 и 2.317 \AA для соединений $\text{Np}(\text{VII})$ и $\text{Pu}(\text{VII})$ соответственно.

В структурах **5** и **5a** присутствуют четыре независимых катиона Na^+ , из которых три образуют совместно с анионами $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ электронейтральные слои. Между слоями располагаются дополнительный катион Na^+ , молекулы воды и внешнесферный гидроксил. В кристаллах **5** и **5a** присутствует трехмерная сеть H -связей.

2.2. Соединения анионов $[AnO_4(OH)_2]^{3-}$ с катионами K^+ , Rb^+ и Cs^+

Синтез монокристаллов солей $M_3AnO_4(OH)_2 \cdot nH_2O$ ($M^+ = K, Rb, Cs$) был проведен преимущественно путем разбавления в 2–3 раза растворов, содержащих $0.05\text{--}0.15$ моль \cdot л $^{-1}$ An(VII) в $0.5\text{--}2$ моль \cdot л $^{-1}$ LiOH, концентрированными растворами MOH с последующим высушиванием смесей в эксикаторе над гранулированным KOH при комнатной или пониженной температуре [12, 22–26]. Рентгенодифракционные эксперименты подтвердили состав соединений, выражаемый формулами $K_3AnO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (**6**, **6a**) [22, 23], $Rb_3AnO_4(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (**7**, **7a**) [24, 25] и $Cs_3AnO_4(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (**8**, **8a**) [24–26].

По другому варианту [20] соединения $M_3NpO_4(OH)_2 \cdot nH_2O$ можно синтезировать путем смешивания $0.1\text{--}0.2$ моль \cdot л $^{-1}$ растворов Np(VII), приготовленных озонированием суспензии NpO_2OH в ~ 2 моль \cdot л $^{-1}$ LiOH, с трехкратным объемом концентрированного (≥ 11 моль \cdot л $^{-1}$) гидроксида MOH с последующей выдержкой смесей в холодильнике при температуре $-10^\circ C$ в течение 2–5 сут. Из растворов выделяются крупные черные кристаллы, которые отделяли путем фильтрации под вакуумом на стеклянном фильтре, промывкой охлажденным ($T \leq 0^\circ C$) спиртом и выдержкой 1–2 ч в струе осушенного воздуха. Соединения выделяются с выходом более 90%.

В дальнейшем было показано [27], что высушивание смесей Np(VII) с концентрированными растворами RbOH или CsOH над гранулированным KOH, как описано выше, но при $70\text{--}75^\circ C$, ведет к кристаллизации моногидратов $Rb_3NpO_4(OH)_2 \cdot H_2O$ (**9**) и $Cs_3NpO_4(OH)_2 \cdot H_2O$ (**10**). Подобным же образом были получены также соли $Rb_3PuO_4(OH)_2 \cdot H_2O$ (**9a**) и $Cs_3PuO_4(OH)_2 \cdot H_2O$ (**10a**). Однако, их синтез, учитывая меньшую устойчивость Pu(VII) в щелочных растворах по сравнению с Np(VII), проводили по несколько видоизмененной методике. Она включала следующие стадии.

Пробы по 0.2 мл концентрированных растворов RbOH и CsOH помещали в бюкс с гранулированным KOH и выдерживали в течение 30 мин при $70^\circ C$. Затем к нагретым щелочам добавляли по 0.05 мл свежеполученного раствора 0.11 моль \cdot л $^{-1}$ Pu(VII) в 3 моль \cdot л $^{-1}$ LiOH и закрытые бюксы остав-

ляли при $70^\circ C$ на сутки. В итоге были получены плотные осадки с вкраплениями черных призматических (рубидиевая соль) и ромбовидных (цезиевая соль) монокристаллов, пригодных для структурных исследований, которые подтвердили, что состав соединений описывается формулами **9a** и **10a**.

Попытки приготовить монокристаллы низших гидратов калиевых солей Np(VII) и Pu(VII) по аналогии с получением моногидратов рубидиевых и цезиевых солей An(VII) не дали положительных результатов. В случае Np(VII) кристаллизация при $70\text{--}75^\circ C$ приводила к образованию только дигидрата **6**, однако с повышением температуры до $105^\circ C$ наблюдалось образование кристаллов безводной соли $K_3NpO_4(OH)_2$ (**11**) [28]. Получить таким путем $K_3PuO_4(OH)_2$ не удалось вследствие восстановления Pu(VII) до шестивалентного состояния.

Структурные исследования показали, что все однотипные калиевые, рубидиевые и цезиевые соли с анионами $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$ изоструктурны с аналогичными соединениями $[PuO_4(OH)_2]^{3-}$. Кроме того, изоструктурность имеет место и в случае одинаковых по количеству молекул воды солей и рубидия и цезия (табл. 1). Структуры же $K_3AnO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (**6** и **6a**) существенно отличаются от структур соответствующих натриевых солей **2** и **2a**. Не изоструктурны также безводные соли $K_3NpO_4(OH)_2$ (**11**) и $Na_3[NpO_4(OH)_2]$ (**1**).

Как и в случае натриевых солей, в структурах $M_3AnO_4(OH)_2 \cdot nH_2O$ ($M^+ = K, Rb, Cs$; $n = 0, 1, 2, 3$) кислородное окружение актинидных атомов в анионах $[AnO_4(OH)_2]^{3-}$ имеет форму слегка искаженных тетрагональных бипирамид. Усредненные значения межатомных расстояний Np–O групп NpO_4 в экваториальном поясе бипирамид в нептуниевых соединениях различаются незначительно ($1.888\text{--}1.905$ Å) и практически не зависят от природы щелочного катиона и числа молекул воды в составе солей [24, 25, 27, 28]. Аналогичная картина наблюдается и в случае соединений плутония ($1.879\text{--}1.889$ Å) [23, 25–27]. Длины связей An–OH в отличие от связей An–O в группах AnO_4 анионов $[AnO_4(OH)_2]^{3-}$ существенно варьируются. Разброс длин связей с OH-группой в анионах $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$ находится в пределах $2.323\text{--}2.410$ Å ($\Delta = 0.087$ Å), в анионах $[PuO_4(OH)_2]^{3-}$ – в пределах $2.328\text{--}2.373$ Å ($\Delta = 0.045$ Å).

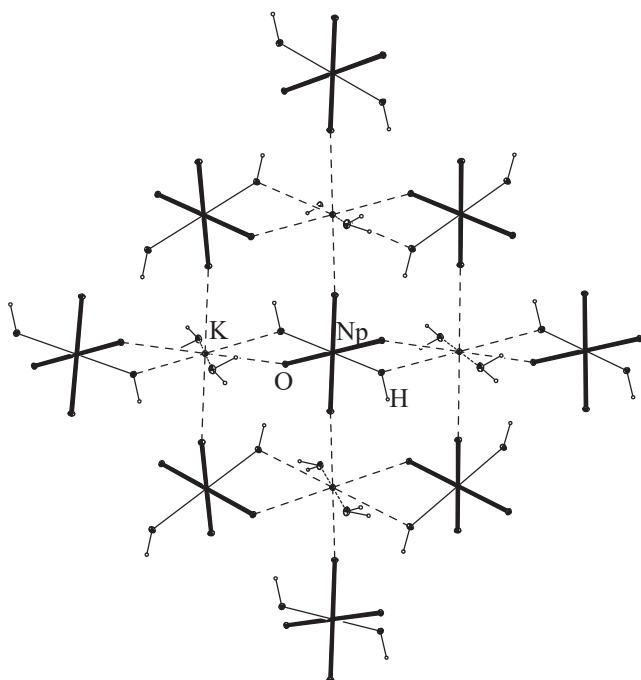


Рис. 6. Слой из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и катионов K^+ в структуре $\text{K}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6) [23].

Соли $\text{K}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В кристаллах дигидратов **6** [22, 23] и **6a** [23] присутствуют два независимых катиона K^+ . В структуре можно выделить анионные слои, состоящие из катионов K^+ и анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ (рис. 6). В слое 8-вершинники атомов K связаны с двумя анионами общими ребрами и с двумя анионами общими вершинами, подобно тому, как было найдено в $\text{Na}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2, 2a**) [15, 18, 19]. 9-Вершинники межслоевого атома K объединяются общими гранями, образуя прослойку между анионными слоями.

В структуре безводной калиевой соли **11** [28] можно выделить слои из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, связанных между собой слабыми водородными связями (межатомные контакты $\text{O} \cdots \text{O}$ равны 3.025 \AA) (рис. 7). Два независимых катиона K^+ располагаются в межслоевом пространстве, имеют кислородное окружение в виде 7- и 8-вершинников и связываются общими гранями в катионные слои.

Структуры безводных калиевой соли **11** и исследованной ранее натриевой соли **1** [14, 17] существенно отличаются друг от друга. Причиной является различие в ионных радиусах катионов Na^+ и K^+ , позволяющее октаэдрами Na встраи-

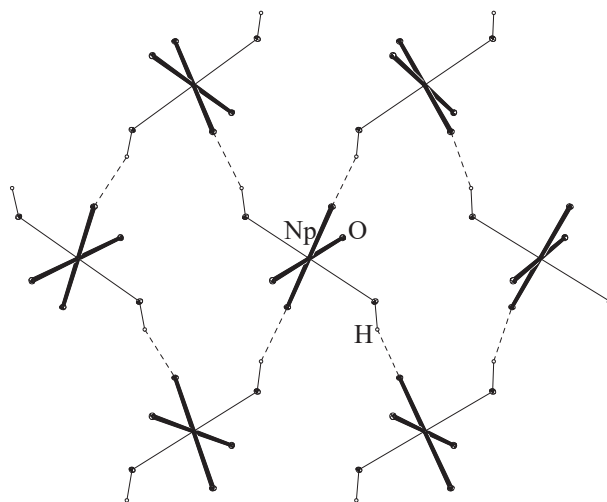


Рис. 7. Слой из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ в структуре $\text{K}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2$ (**11**) [28].

ваться между тетрагональными бипирамидами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Кроме того, маленькие катионы Na^+ не препятствуют образованию слабых H -связей типа $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{NpO}_4}$ между слоями (межатомные расстояния $\text{Np} \cdots \text{Np}$ в межслоевом пространстве 5.953 \AA , в слое – 5.908 \AA). В случае калиевой соли слабое водородное взаимодействие осуществляется только в анионном слое, здесь расстояния $\text{Np} \cdots \text{Np}$ 5.976 \AA , расстояние $\text{Np} \cdots \text{Np}$ между слоями больше (6.353 \AA).

Соли $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$. Соединения с крупными катионами Rb^+ и Cs^+ , представленные тригидратами $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**7, 7a, 8, 8a**) и моногидратами $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9, 9a, 10, 10a**), имеют следующее строение.

В кристаллах четырех изоструктурных тригидратов рубидия (**7, 7a**) [24, 25] и цезия (**8, 8a**) [24, 26] присутствуют два независимых катиона $\text{M}1^+$ и $\text{M}2^+$, их КП описываются как 11- и 12-вершинники. В кристаллах четырех изоструктурных моногидратов рубидия (**9, 9a**) и цезия (**10, 10a**) [27] присутствуют три кристаллографически независимых катиона M^+ : катион $\text{M}1^+$ имеет координационное число (КЧ), равное 10, катионы $\text{M}2^+$ и $\text{M}3^+$ – КЧ 11. Окружение анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ катионами Rb^+

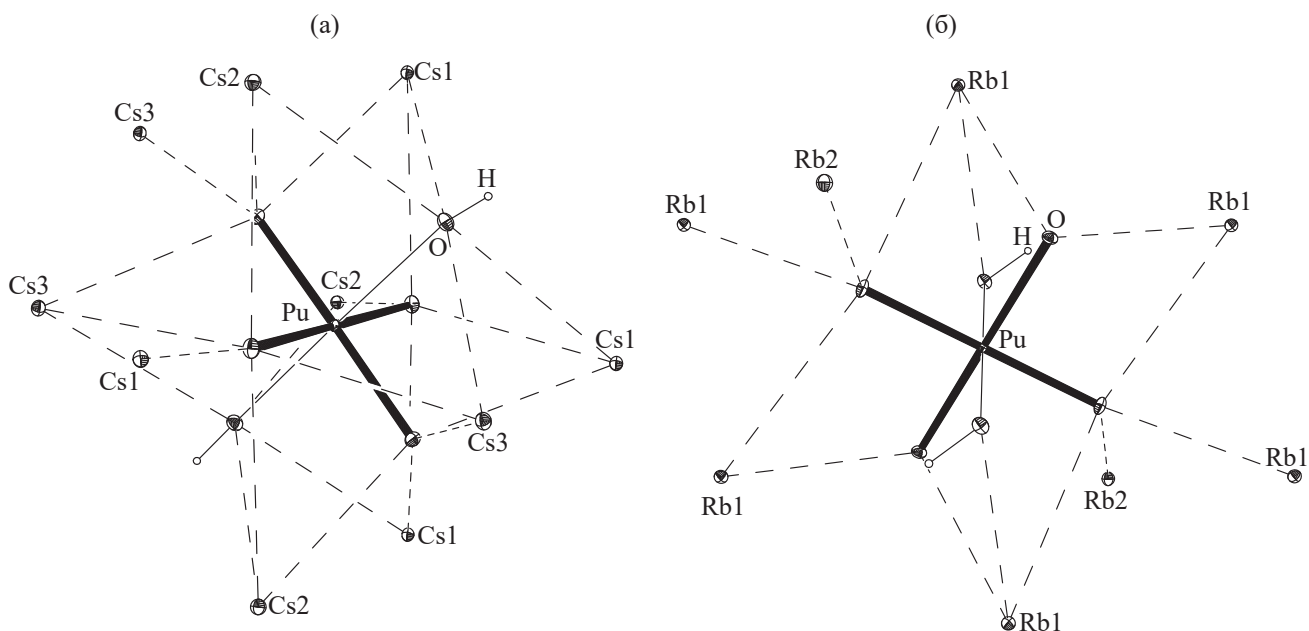


Рис. 8. Окружение анионов $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ в структурах: (а) тригидрата $\text{Rb}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**7a**) [25]; (б) моногидрата $\text{Cs}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10a**) [27].

или Cs^+ в тригидратах (рис. 8, а) и моногидратах (рис. 8, б) показано на примере плутониевых солей **7a** [25] и **10a** [27].

В структуре тригидратов **7**, **7a**, **8**, **8a** условно можно выделить слои из анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и катионов M^{1+} , где каждый анион окружен шестью катионами M^{1+} . Между слоями располагаются зигзагообразные цепочки из КП катионов M^{2+} .

В структуре моногидратов **9**, **9a**, **10**, **10a** каждый анион окружен десятью катионами, их КП связываются общими гранями в катионный каркас, в полостях которого помещаются анионы $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$.

В формировании кристаллических упаковок солей рубидия и цезия состава $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ существенную роль играют Н-связи, в которых донорами протонов выступают молекулы воды и ОН-группы анионов. Акцепторная способность атомов кислорода различных групп уменьшается по ряду $\text{OH} > \text{AnO}_4 > \text{O}^{\text{w}}$.

Как отмечалось выше, однотипные соли щелочных элементов с анионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ изоструктурны с аналогичными соединениями $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. При переходе от нептуниевой к соответствующей плутониевой соли наблюдается сокращение параметров кристаллических решеток под влияние актинидного сжатия (табл. 1). Например,

для пары $\text{Na}_4\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5** и **5a**) разница в объеме, приходящемся на одну формульную единицу, составляет $\sim 4 \text{ \AA}^3$. В целом же для изоструктурных тригидратов Rb и Cs наблюдается бóльшая разница в объемах, чем у моногидратов. Также налицо тенденция к увеличению объема, приходящегося на одну формульную единицу, при переходе от Rb к Cs как у солей типа $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, так и у солей $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.3. Смешанно-катионные соединения анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$

Все рассмотренные выше соединения общего состава $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\text{M}^+ = \text{K}-\text{Cs}$ были приготовлены с использованием растворов An(VII) в LiOH. Однако опыты показали, что при введении в исходный раствор Np(VII) или Pu(VII) значительных количеств NaOH совместно с ионами Rb^+ или Cs^+ можно получить смешенно-катионные соли общего состава $\text{NaM}_2\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{Rb}, \text{Cs}$) (**12–16**) и состава $\text{NaRb}_5(\text{PuO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**17**). Ниже приведены более подробные методики синтеза этих соединений, а также комплекса с гуанидинием состава $\text{Li}(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**18**).

Соли с анионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. В случае приготовления рубидиевых солей $\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

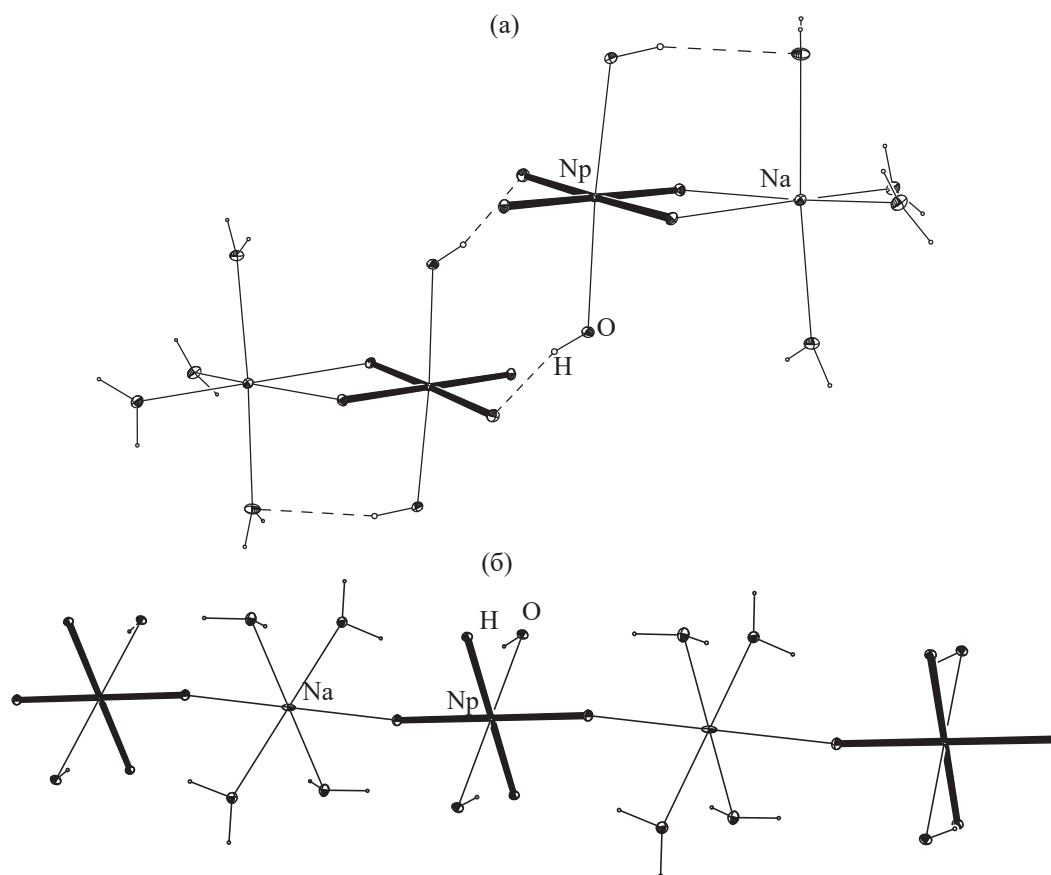


Рис. 9. Сдвоенные полиэдры Np(VII) и Na в структуре $\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**12**) [30], связанные Н-связями $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{NpO}_4}$ (а). Цепочка из полиэдров Np(VII) и Na в структуре $\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**13**) [30] (б).

(**12**, **13**) [29, 30] к пробам $0.11 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Np(VII) в $1.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ LiOH добавляли примерно равный объем $7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH с концентрацией RbCl $\sim 5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Для получения цезиевой соли $\text{NaCs}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**14**) к пробам $0.11 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Np(VII) в $\sim 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ LiOH добавляли насыщенный раствор Cs_2SO_4 в $6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH. Растворы оставляли на медленное испарение в эксикаторе с гранулированным KOH. Спустя 2–3 сут Np(VII) практически количественно выделялся в виде кристаллов черного цвета.

Важнейшие кристаллографические характеристики указанных выше смешанно-катионных солей представлены в табл. 2. Обе рубидиевых соли (**12**, **13**) имеют одинаковый состав, но разное строение. Цезиевая соль (**14**) также имеет подобный состав – это тетрагидрат, но она не изоструктурна ни одному из соединений **12**, **13**.

В кристаллической упаковке рубидиевой соли **12** тетрагональные бипирамиды анионов

$[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ связываются с октаэдрами Na в пары общим ребром в средней плоскости бипирамиды (группа NpO_4 , рис. 9, а) [30]. Межатомное расстояние $\text{Np} \cdots \text{Na}$ в паре 3.376 \AA . Н-связи типа $\text{O}^{\text{w}}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{NpO}_4}$ объединяют пары между собой, образуя трехмерную сеть. В структуре присутствуют два кристаллографически независимых катиона Rb^+ с КЧ 10 и 12. В кристаллической упаковке **12** полиэдры рубидия связываются в катионный каркас с каналами, в которых располагаются пары из тетрагональных бипирамид Np(VII) и октаэдров Na.

В кристаллической упаковке рубидиевой соли **13** [30] центросимметричные анионы $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и октаэдры Na, связанные в цепочки общими вершинами (рис. 9, б). Межатомное расстояние $\text{Np} \cdots \text{Na}$ в цепочке 4.248 \AA . Н-связи с участием молекул воды в гидратной оболочке катионов Na^+ объединяют цепочки из полиэдров атомов Np и Na в слои. Слои между собой связываются прочными Н-связями с участием OH-группы в качестве акцептора протона ($\text{O}^{\text{w}} \cdots \text{O}_{\text{OH}}$ 2.646 \AA). В результате в кристалле обра-

Таблица 1. Кристаллографические данные соединений анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с катионами щелочных элементов

Соединение	Пространственная группа	$V, \text{Å}^3; Z$	Параметры ячейки						Ссылки
			$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$	
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	$Fdd2$	1220.04; 8	20.0791	5.9534	10.2062	90	90	90	[17]
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	$P2_1/c$	381.60; 2	7.8166	7.7703	6.8211	90	112.9139	90	[18]
$\text{Na}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2a)	$P2_1/c$	383.63; 2	7.8163	7.7970	6.8499	90	113.2233	90	[19]
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3)	$P\bar{1}$	222.70; 1	5.1261	5.9497	7.6816	76.725	77.932	89.974	[19]
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4)	$C2/c$	1152.73; 4	13.3119	8.8380	11.1036	90	118.066	90	[20]
$\text{Na}_4\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	$P\bar{1}$	471.36; 2	5.9632	8.1157	10.9434	105.007	101.213	105.935	[21]
$\text{Na}_4\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5a)	$P\bar{1}$	462.72; 2	5.9177	8.0736	10.8696	105.007	101.224	105.760	[21]
$\text{K}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)	$P2_1/c$	437.08; 2	7.7975	8.3536	7.6985	90	119.353	90	[28]
$\text{K}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6a)	$P2_1/c$	436.24; 2	7.6996	8.3533	7.7787	90	119.313	90	[23]
$\text{Rb}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (7)	$C2/c$	1040.68; 4	12.154	10.9942	7.7893	90	91.0930	90	[25]
$\text{Rb}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (7a)	$C2/c$	1031.58; 4	12.125	10.9506	7.7699	90	90.8253	90	[25]
$\text{Cs}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (8)	$C2/c$	1168.10; 4	12.5783	11.5466	8.0457	90	91.547	90	[25]
$\text{Cs}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (8a)	$C2/c$	1155.81; 4	12.5381	11.4983	8.0195	90	91.3913	90	[26]
$\text{Rb}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9)	$P2_1/n$	868.87; 4	6.3977	11.2374	12.0890	90	91.3682	90	[27]
$\text{Rb}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9a)	$P2_1/n$	863.34; 4	6.3722	11.2290	12.0695	90	91.4522	90	[27]
$\text{Cs}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10)	$P2_1/n$	976.92; 4	6.6740	11.6940	12.5193	90	91.0340	90	[27]
$\text{Cs}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10a)	$P2_1/n$	970.96; 4	6.6529	11.6733	12.5049	90	91.1230	90	[27]
$\text{K}_3[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]$ (11)	$Pcsp$	714.38; 4	9.9516	10.8474	6.6178	90	90	90	[28]

Таблица 2. Кристаллографические данные смешанно-катионных соединений анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$

Соединение	Пространственная группа	$V, \text{Å}^3; Z$	Параметры ячейки						Ссылки
			$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$	
$\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12)	$P2_1/n$	1078.30; 4	8.2323	13.4846	9.9539	90	102.6161	90	[30]
$\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (13)	$P2_1/n$	523.06; 2	5.4558	12.4478	7.9251	90	103.6310	90	[30]
$\text{NaCs}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14)	$C2/c$	1125.31; 4	15.0048	9.1361	10.6747	90	129.7361	90	[30]
$\text{NaRb}_2\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (15)	$P2_1/n$	1071.22; 4	8.2168	13.4645	9.9238	90	102.6626	90	[31]
$\text{NaCs}_2\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (16)	$C2/c$	1137.93; 4	11.1137	9.9004	10.5390	90	101.0946	90	[31]
$\text{NaRb}_5(\text{PuO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17)	$P\bar{1}$	504.802; 1	6.4571	8.2960	10.8404	105.528	97.852	110.949	[31]
$\text{Li}(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (18)	$P\bar{1}$	824.47; 2	7.1581	10.8639	11.7062	81.788	72.814	71.705	[32]

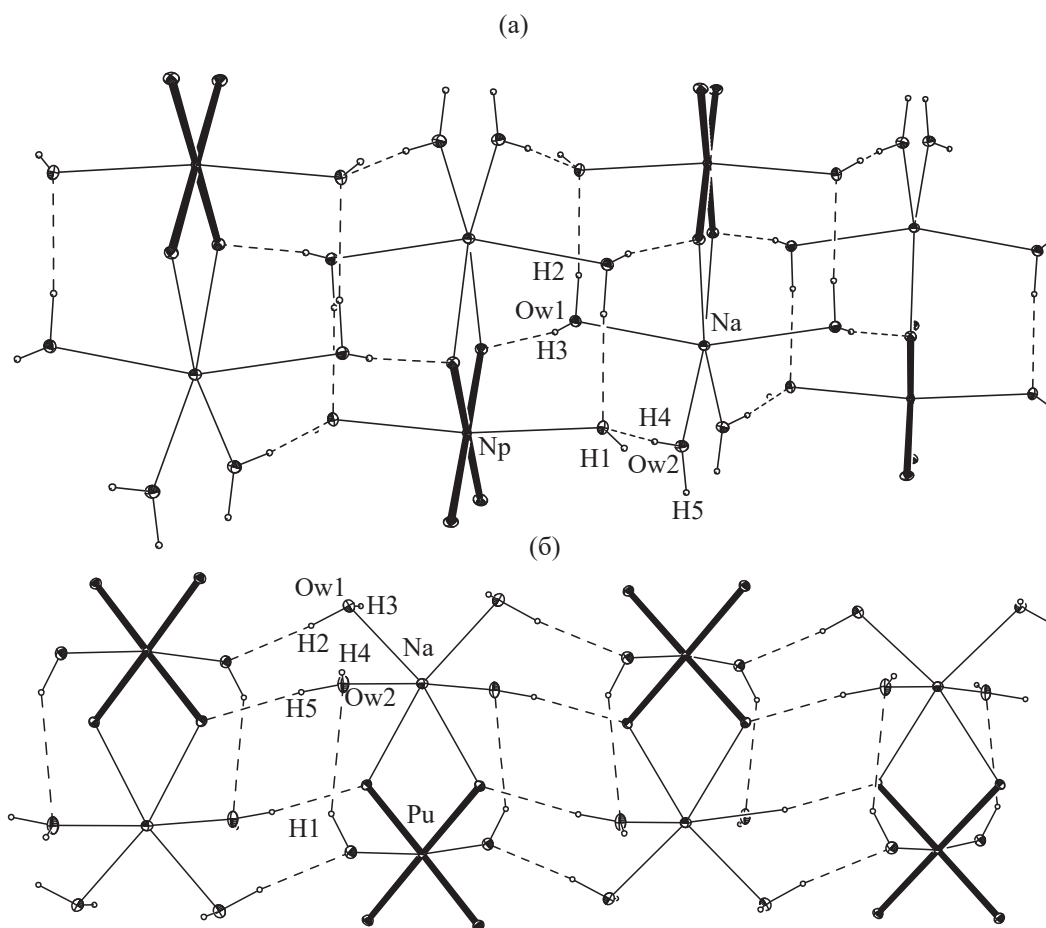


Рис. 10. Цепочки из двойных полиэдров An(VII) и Na в структурах: (а) $\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14) [30]; (б) $\text{NaCs}_2\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (16) [31].

зуется трехмерная сеть Н-связей. Слой из цепочек КП Np и Na перемежается слоем из крупных катионов Rb⁺ с КЧ 12.

В кристаллической упаковке цезиевой соли 14 КП атомов Np и Na, образуют пары, связанные общим ребром в средней плоскости бипирамиды (группа NpO_4) [30]. Межатомное расстояние $\text{Np} \cdots \text{Na}$ в паре равно 3.350 Å. Н-связи через атомы H2 и H3 молекулы воды Ow¹ и атома H4 молекулы воды Ow² воды в гидратной оболочке Na объединяют двойные полиэдры атомов Np и Na в цепочки (рис. 10а). Цепочки объединяются в слои Н-связями в участие атома H5 молекулы воды Ow2. На рис. 11а представлена проекция одного слоя вдоль направления [001] в кристалле. Между слоями из полиэдров Np и Na практически отсутствует взаимодействие с участием атомов H1 гидроксо-групп и атомов кислорода из соседнего слоя, наименьший межатомный контакт $\text{O}_{\text{OH}} \cdots \text{O}_{\text{NpO}_4}$ равен 3.436 Å.

Слой из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и катионов Na^+ перемежается слоями из крупных катионов Cs⁺ с КЧ 12.

Соли с анионами $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Синтез смешанно-катионных солей с анионом $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ осуществляли с применением 0.16 моль·л⁻¹ Pu(VII) в ~3 моль·л⁻¹ LiOH (15, 16) или 0.08 моль·л⁻¹ Pu(VII) в ~4 моль·л⁻¹ NaOH (17) [31].

Для получения рубидиевых и цезиевых солей к пробе свежеполученного раствора Pu(VII) в LiOH добавляли равный объем 11.5 моль·л⁻¹ RbOH или ~7 моль·л⁻¹ CsOH и полученные смеси разбавляли в три раза 16.7 моль·л⁻¹ NaOH. Смеси оставляли в эксикаторе над гранулированным KOH. Спустя 4 сут образовались черные пластинчатые кристаллы, и РСА подтвердил образование солей состава $\text{NaRb}_2\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (15) и $\text{NaCs}_2\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (16).

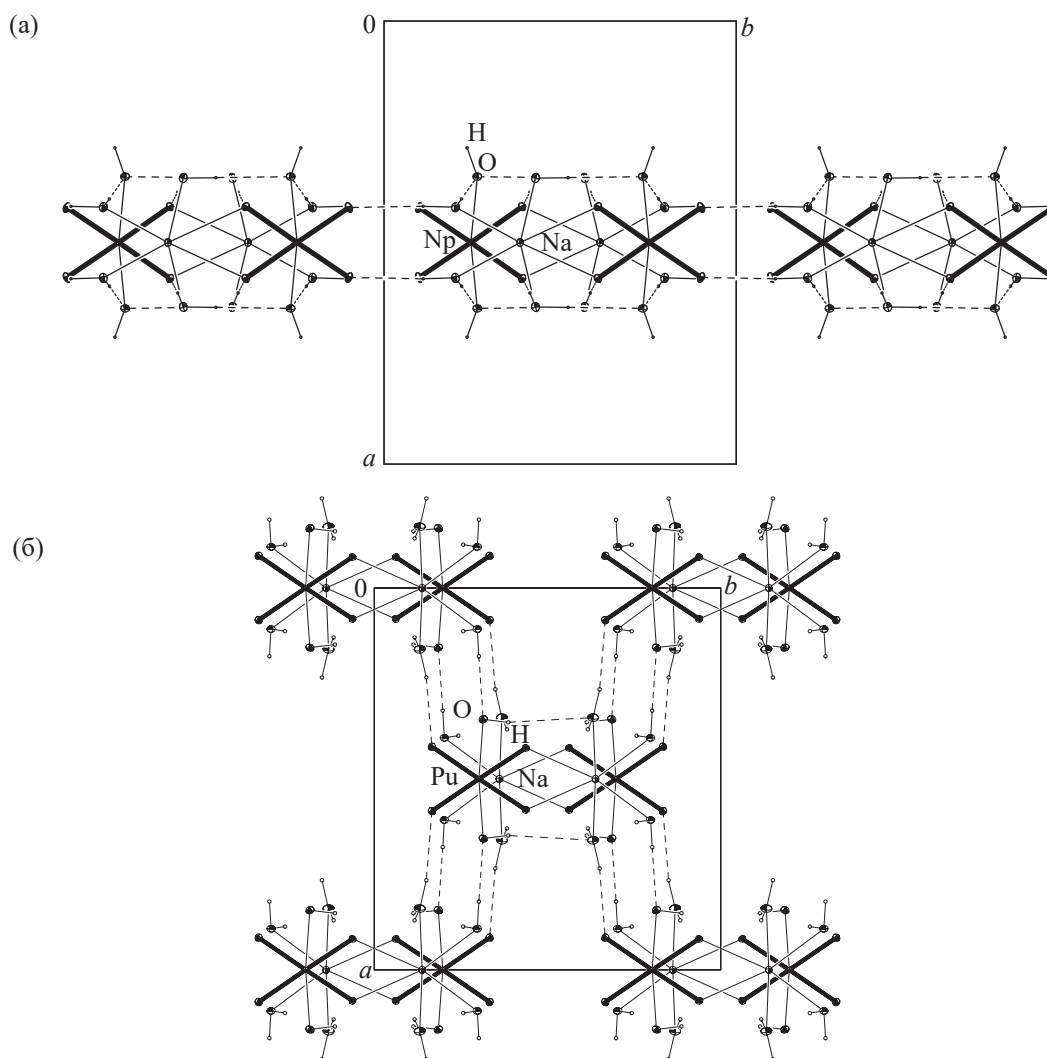


Рис. 11. Цепочки в структуре $\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14) [30], объединенные Н-связями в слои, проекция вдоль $[001]$ (а). Цепочки в структуре $\text{NaCs}_2\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (16) [31], проекция вдоль $[001]$ (б).

Монокристаллы соли $\text{NaRb}_5(\text{PuO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17) [29, 31] были приготовлены добавлением к пробе свежеполученного раствора $\text{Pu}(\text{VII})$ в NaOH равного объема $11.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ RbOH и $16.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH . Смесь выдерживали 4 сут в эксикаторе над гранулированным KOH .

По данным РСА оказалось, что рубидиевые тетрагидраты $\text{Pu}(\text{VII})$ 15 и $\text{Np}(\text{VII})$ 12 изоструктурны (табл. 2). Цезиевые тетрагидраты $\text{Np}(\text{VII})$ 14 и $\text{Pu}(\text{VII})$ 16 кристаллизуются в одной и той же пространственной группе, но с разными параметрами ячейки. В структуре 16 КП атомов Pu и Na связываются в пары общим ребром и двоянные полиэдры также связываются Н-связями в цепочки (рис. 10б), межатомное расстояние $\text{Pu} \cdots \text{Na}$ равно 3.330 \AA . При

этом протоны OH -групп взаимодействуют с атомами кислорода молекул воды $\text{O}^{\text{w}2}$ из гидратной оболочки связанного в пару атома Na ($\text{O}_{\text{OH}} \cdots \text{O}_{\text{w}}$ 3.142 \AA). Образованию этой очень слабой Н-связи способствует эффект актинидного сжатия, так как межатомное расстояние в паре $\text{Pu} \cdots \text{Na}$ на $\sim 0.02 \text{ \AA}$ меньше межатомного расстояния в паре $\text{Np} \cdots \text{Na}$. Из-за того что полиэдры Pu и Na расположены друг относительно друга иначе, чем полиэдры Np и Na в структуре 14, возникают Н-связи другой направленности. Цепочки из полиэдров Pu и Na в структуре 16 не связываются в слои (рис. 11б), крупные катионы Cs^+ (КЧ 12) встраиваются в большие полости между цепочками.

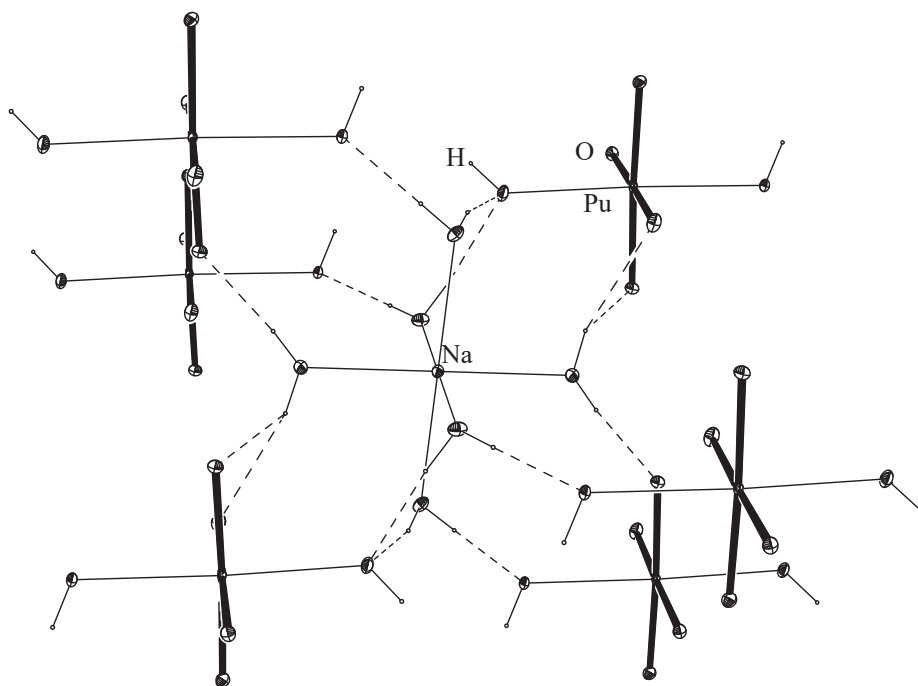


Рис. 12. Фрагмент структуры $\text{NaRb}_5(\text{PuO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17) [31].

Соединение **17** выпадает из общего ряда, оно отличается меньшим содержанием Na. В структуре присутствуют 3 независимых катиона Rb^+ с КП в виде 11-, 12- и 13-вершинников. Они связываются в катионный каркас, в который встраиваются не связанные между собой анионы $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и гидратированные катионы Na^+ , межатомное расстояние $\text{Pu} \cdots \text{Na}$ равно 5.1243(1) Å. Координационное окружение атомов натрия формируют шесть молекул воды, образуя КП в виде слабо искаженного октаэдра. Каждый КП Na^+ связывается с шестью анионами $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ через Н-связи (рис. 12).

Сравнивая строение соединений общего состава $\text{NaM}_2\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{Rb}, \text{Cs}$), прежде всего отметим тот удивительный факт, что только одно плутониевое соединение **15** изоструктурно своему нептуниевому аналогу **12**. В анионах $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ структур **12–17** усредненная длина связей $\text{An}-\text{O}$ с атомами кислорода групп AnO_4 равна 1.893 Å для $\text{Np}(\text{VII})$ 1.886 Å для $\text{Pu}(\text{VII})$. Усредненная длина связей $\text{An}-\text{OH}$ равна соответственно 2.363 и 2.326 Å. В структурах **12–17** проявляется отклонение от идеального строения анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ под влиянием водородного связывания.

Соль $\text{Li}(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Комплекс с гуанидинием **18** [32] по условиям получения и со-

ставу является в определенном смысле уникальным среди описанных выше солей аниона $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с однозарядными катионами щелочных элементов. Последние были синтезированы только из сильнощелочных сред, в то время как соединение **18** удалось впервые получить из растворов с низкой (менее 0.1 моль·л⁻¹) концентрацией ионов OH^- . Кроме того, гуанидиниевая соль является пока единственным структурно изученным и сравнительно устойчивым соединением $\text{Np}(\text{VII})$, в состав которого входит однозарядный органический катион. Синтез **18** проводили следующим образом.

К отмеренному объему раствора 0.15 моль·л⁻¹ $\text{Np}(\text{VII})$ в 0.8 моль·л⁻¹ LiOH добавляли раствор 0.5 моль·л⁻¹ гуанидиннитрата в количестве, необходимом для нейтрализации LiOH и создания избытка, в ~3 раза превосходящего содержание $\text{Np}(\text{VII})$ в пробе. Полученный раствор выдерживали в холодильнике ($T \sim 5^\circ\text{C}$) в бюксе с гранулированным КОН. Для структурных исследований удалось отобрать тонкий пластинчатый кристалл из пробы на начальном этапе кристаллизации продукта.

В структуре **18** два независимых аниона $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с центральными атомами Np1 и Np2 [32]. В кристалле можно выделить слои, образованные анионами с центральным атомом Np2 ,

окруженным четырьмя ионами $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$. Гидратированные катионы Li^+ имеют КП в виде тетраэдров, образованного атомами кислорода четырех из шести независимых молекул воды, две молекулы воды являются кристаллизационными. КП катионов Li^+ объединяются Н-связями в зигзагообразные цепочки. Анионы с центральным атомом NpI располагаются между цепочками гидратированных катионов Li^+ . Трехмерная сеть водородных связей объединяет все составные части структуры. В отличие от соединений с внешнесферными катионами Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ , где атомы кислорода анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ включены в КП атомов щелочных металлов, катионы Li^+ и $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ взаимодействуют с кислородным окружением Np(VII) только через атомы водорода с образованием сложной системы Н-связей типа $\text{O}^{\text{w}}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$.

2.4. Соединения анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с трехзарядными комплексными катионами

Кроме описанных выше катионов, для выделения Np(VII) и Pu(VII) из растворов с высокой концентрацией ионов OH^- пригодны некоторые трехзарядные комплексные катионы, относительно устойчивые к действию щелочей. Из них особенно удобным и эффективным оказался $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Так, уже в ранней работе [2] методом совместного слива растворов с концентрацией Np(VII) 3–5 г/л в $1\text{--}2\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ NaOH и $0.05\text{--}0.1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ в $0.5\text{--}1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ NaOH было получено соединение в виде темно-зеленых пластинчатых кристаллов, которое после промывки водой, ацетоном и эфиром и сушки на воздухе имело состав, соответствующий брутто-формуле $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n \sim 3$. Соединение практически нерастворимо в воде и спирте, но заметно растворяется в щелочах [33]. Его произведение растворимости в $1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ NaOH при 20°C равно $\sim 5 \times 10^{-8}$ и резко снижается с уменьшением $[\text{OH}^-]$. Было также обнаружено, что $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ может быть получен в виде пластинчатых и игольчатых кристаллов. Игольчатая фаза $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ неустойчива под слоем маточного раствора с невысокой концентрацией ионов OH^- ($0.3\text{--}1.5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) и при комнатной температуре достаточно быстро переходит в пластинчатую.

Анализ порошковых рентгенограмм игольчатой и пластинчатой фаз $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ показал, что

они имеют различающиеся кристаллические решетки. Пластинчатая фаза легко получается в виде монокристаллов при выдержке в холодильнике 2–5 сут раствора с концентрацией $0.02\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ Np(VII) , $4\text{--}5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ LiOH и $0.025\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. По данным PCA [34, 35], состав соединения соответствует формуле $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (19).

Для изучения состава и структуры игольчатой фазы $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ первоначально было уточнено влияние условий осаждения Np(VII) ионами $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ на фазовый состав осадков и его изменение в маточном растворе во времени [35]. Эксперименты показали, что из разбавленных растворов Np(VII) с концентрацией LiOH $0.5\text{--}2\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ в интервале $5\text{--}25^\circ\text{C}$ образуются только пластинчатые кристаллы. Однако с увеличением концентрации LiOH до $\geq 4\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ при $5\text{--}15^\circ\text{C}$ из раствора первоначально выделяется чистая игольчатая фаза. Повышение температуры до 25°C способствует образованию пластинчатой фазы даже при высокой концентрации щелочи. Следует особо отметить, что с ростом концентрации LiOH и с понижением температуры скорость образования осадков замедляется и увеличивается размер кристаллов обеих фаз. Кроме того, одновременно снижается скорость перехода иголок в пластинки. Так, в маточном растворе с $T = 5^\circ\text{C}$ и концентрацией щелочи $5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ игольчатая фаза сохраняется без изменения более суток.

С учетом полученных результатов для приготовления игольчатых кристаллов $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ в сухом виде были выбраны следующие условия осаждения: $[\text{Np(VII)}] = 0.01\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[\text{OH}^-] = 4\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3] = 0.015\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ и $T = 5\text{--}7^\circ\text{C}$. Образовался мелкокристаллический осадок, порошковая рентгенограмма которого показала, что продукт является чистой, хорошо закристаллизованной игольчатой фазой. Свежеприготовленное соединение сразу же анализировали на Np(VII) спектрофотометрически и на кобальт весовым методом. По данным анализов первоначальный состав соединения можно выразить формулой $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n \approx 1$.

Игольчатые кристаллы, пригодные для рентгеноструктурных измерения, были получены методом встречной диффузии. В пробирку была отобрана проба $0.05\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ Np(VII) в $10\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ NaOH , затем осторожно залит промежуточный

слой $7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH и сверху помещен раствор $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. Пробу выдерживали в холодильнике при $5\text{--}7^\circ\text{C}$ в течение 7 сут. Образовавшийся садок отделяли от маточного раствора декантацией, промывали охлажденной водой и оставляли на воздухе до полного высыхания. Из полученной сухой смеси выбирали игольчатые кристаллы, пригодные для РСА. Результаты рентгенодифракционного исследования показали, что игольчатая фаза $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой соль $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)_3(\text{NpO}_4(\text{OH})_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**20**), что удовлетворительно согласуется с данными химических анализов.

Ионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ были опробованы в роли осадителей также для $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Первые попытки в этом направлении были безуспешными [36]. Опыты показали, что добавление $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ к раствору Pu(VII) в $0.5\text{--}1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ щелочи вызывает быстрое восстановление последнего до шестивалентного состояния. Однако позже [37] было установлено, что при добавлении к раствору $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Pu(VII) в $5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH небольшого избытка $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ выделяется темно-зеленый кристаллический осадок, который неустойчив под слоем маточного раствора, но может быть выделен быстрой фильтрацией на стеклянном фильтре, промыт водой и высушен в эксикаторе над CaCl_2 . Полученный продукт имеет состав, выражаемый брутто-формулой $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{PuO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и достаточно устойчив при хранении в сухом виде.

Помимо $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, в качестве осадителя Np(VII) из щелочных растворов можно использовать катионы $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (en – этилендиамин, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$. Так, добавление избытка $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ к щелочным растворам Np(VII) приводит к выделению темно-бурого осадка состава $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с n в пределах $1\text{--}3$ [38]. Это соединение неустойчиво при хранении вследствие восстановления Np(VII). Было также установлено, что при добавлении насыщенного раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ к Np(VII) в $0.5\text{--}1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH выпадает плотный темно-зеленый осадок, который после промывки водой, спиртом и высушивания на воздухе имеет состав, соответствующий брутто-формуле $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [33]. Аналогичное соединение было приготовлено и в случае Pu(VII) [37]. Для его синтеза к раствору Pu(VII) в $2\text{--}5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH добавляли стехиоме-

трическое количество $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ и выпавший мелкокристаллический темно-зеленый осадок быстро отделяли от маточного раствора на стеклянном фильтре под вакуумом, промывали водой и сушили в струе воздуха. Избыток осадителя недопустим, поскольку он вызывает быстрое восстановление Pu(VII). По результатам анализа состав соединения выражается формулой $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PuO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Строение соединений $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ с анионами $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ не изучалось. Однако, учитывая аналогию в условиях и характере их осаждения с синтезом $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, можно с большой вероятностью утверждать, что формулы этих соединений следует записывать как $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Соединение $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ с $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ первоначально синтезировали добавлением избытка $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ к $0.02\text{--}0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Np(VII) в $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ KOH с последующим отделением осадка на стеклянном фильтре, промывкой охлажденной водой, спиртом и сушкой в струе воздуха [39]. Оно выделялось в виде тонких темно-зеленых пластинок, обладающих повышенной растворимостью в щелочах. Позже [40] на основе дополнительных опытов были выбраны условия получения соединения в виде монокристаллов, пригодных для РСА. К пробе $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Np(VII) в $0.35 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ LiOH, охлажденной в стакане со льдом, добавляли трехкратный избыток $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$. При этом выпадал объемистый мелкокристаллический осадок, в котором через 15 мин появились быстро растущие друзы зеленых кристаллов, состоящие из тонких ромбических пластинок. Перекристаллизация осадка закончилась в течение примерно получаса. Из полученного продукта был выбран пластинчатый кристалл для рентгеноструктурного исследования. Результаты последнего показали, что состав соединения выражается формулой $\text{Co}(\text{en})_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**21**).

Соли с катионом $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Важнейшие кристаллографические характеристики соединений представлены в табл. 3. Структуры **19** и **20** принадлежат к островному типу и состоят из тетрагонально-бипирамидальных анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, октаэдрических катионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и молекул кристаллизационной воды [34, 35].

Таблица 3. Кристаллографические данные комплексов с 3-х зарядными катионами и цепочечных соединений

Соединение	Пространственная группа	$V, \text{Å}^3;$ Z	Параметры ячейки						Ссылки
			$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$	
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (19)	$P2_1/n$	622.15; 2	6.7747	8.4633	10.8733	90	93.681	90	[35]
$(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)_3(\text{NpO}_4(\text{OH})_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (20)	$P\bar{1}$	867.27; 1	8.5967	10.0499	11.3250	68.060	73.966	89.544	[35]
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (21)	$P2_1/c$	1858.6; 4	10.4708	12.2302	14.8586	90	102.369	90	[40]
$\text{LiCo}(\text{NH}_3)_6\text{Np}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (22)	$C2/c$	1509.3; 4	10.739	10.450	15.013	90	116.38	90	[43]
$\text{NaCo}(\text{NH}_3)_6\text{Np}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (22a)	$C2/c$	1549.7; 4	10.865	10.597	14.867	90	115.13	90	[43]
$\text{CaNpO}_4\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (23)	$P2_1/n$	688.46; 4	7.8287	8.4611	10.8720	90	107.061	90	[44]
$\text{CaNpO}_4\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24)	$P\bar{1}$	391.67; 2	6.3757	8.0530	8.4035	80.551	68.856	77.944	[44]
$\text{BaNpO}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25)	$P\bar{1}$	284.24; 2	6.7632	6.9958	7.4052	88.948	65.287	65.411	[44]
$\text{SrNpO}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25a)	$P\bar{1}$	285.52; 2	6.7692	7.0073	7.4178	88.869	65.326	65.368	[44]

В соединении **19** атомы Np и Co находятся в центрах симметрии, упаковка ионов близка к структурному типу NaCl [34]. В структуре **20** одна пара независимых атомов Np и Co находится в центре симметрии, вторая пара – в общем положении [35].

Водородное связывание играет важную роль в формировании упаковки в кристаллах соединений **19** и **20**. В структурах присутствуют три возможных донора протонов: это молекулы воды, OH-группы комплексных анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и молекулы аммиака катионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Как показал анализ, Н-связи типа N–H···O в целом слабее связей типа O–H···O. Очевидно, что Н-связи с участием молекул воды и анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ должны оказывать большее влияние на формирование обеих структур, чем связи с участием катионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

В пластинчатых кристаллах **19** образуется трехмерная сеть Н-связей с участием молекул воды и всех атомов кислорода ионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. В игольчатых кристаллах **20** молекулы воды, располагаясь между ионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, через водородное взаимодействие связывают их в слои. При этом не все атомы кислорода групп NpO_4 в анионах задействованы в Н-связях. В результате в кристалле **20** образуется двумерная сеть Н-связей между молекулами воды и анионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ образуют прослойку между этими слоями, связываясь с атомами кислорода водородными связями типа N–H···O.

Одной из причин различия в характеристиках водородного связывания соединений **19** и **20** является разное количество молекул воды, включенных в состав соединения. В структуре **19** на один анион приходится две молекулы воды, тогда как в **20** – 4/3 молекулы воды. В целом менее упорядоченная структура **20** характеризуется более слабыми Н-связями с участием молекул воды по сравнению со структурой **19**. Кроме того, в структуре **19** катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ целиком задействованы в Н-связях типа N–H···O, а в структуре **20** – нет. Поэтому в растворах игольчатая фаза **20** перекристаллизуется в более устойчивую пластинчатую фазу **19** с плотной упаковкой и трехмерной системой водородных Н-связей.

Соль с катионом $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Структура **21** также принадлежит к островному типу и построена из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, катионов $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ и молекул кристаллизационной воды. Катионы и анионы в структуре **21** образуют электронейтральные слои, в межслоевом пространстве расположены молекулы воды [40]. Комплекс **21** является пока единственным примером структурно охарактеризованного соединения Np(VII), для которого можно проследить влияние водородного связывания на геометрические характеристики аниона $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Здесь не имеющий центра симметрии катион $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ является причиной того, что центросимметричный по своей природе анион $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ локализуется

ся в общем положении и в нем не происходит выравнивания связей и валентных углов по условиям симметрии. Кроме того, атомы кислорода аниона не включены в координационную сферу внешнесферного катиона $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.

В кристаллах соединения **21** образуется трехмерная система Н-связей трех типов в зависимости от природы доноров протонов, в роли которых выступают H_2N -группы этилендиамина, молекулы воды и OH -группы анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Анализ водородных связей показывает, что есть прямая зависимость длин связей в группе NpO_4 от суммарной прочности водородных связей, приходящихся на каждый атом кислорода – акцептор протона, разброс в длинах связей $\text{Np}-\text{O}$ $\Delta = 0.062 \text{ \AA}$. Для связей $\text{Np}-\text{OH}$ такая явная зависимость не просматривается ($\Delta = 0.010 \text{ \AA}$), по-видимому, потому, что OH -группы являются и донорами и акцепторами протонов в водородном связывании, причем акцепторные Н-связи весьма неравноценны по прочности.

2.5. Соединения $\text{An}(\text{VII})$ с катионами щелочноземельных элементов

Образование труднорастворимых соединений $\text{Np}(\text{VII})$ и $\text{Pu}(\text{VII})$ в щелочных растворах при добавлении катионов щелочноземельных элементов было отмечено уже в первой публикации по получению семивалентных нептуния и плутония [1]. Позже [33, 36] эти реакции были изучены более подробно. Было показано, что осаждение $\text{An}(\text{VII})$ ионами Ba^{2+} и Sr^{2+} следует проводить из растворов с концентрацией OH^- $0.5\text{--}1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ путем добавления $0.1\text{--}0.2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в избытке, не превышающем растворимости $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Sr}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе. В подобных условиях было получено также соединение $\text{Np}(\text{VII})$ с ионами Ca^{2+} , аналогичное производным бария и стронция [38, 41]. Все эти соединения выделяются из щелочных растворов в виде рыхлых светло-зеленых (в случае нептуния) и темно-синих (в случае плутония) осадков, состав которых после промывки водой и высушивания при комнатной температуре можно описать общей брутто-формулой $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ba}, \text{Sr}$ или Ca). Однако, учитывая окраску и результаты измерений спектров ЯГР (см. ниже), указанные соединения можно рассматривать как производные анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, т.е. как $\text{M}_3(\text{AnO}_4(\text{OH})_2)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Соединения $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ba}, \text{Sr}$ или Ca) заметно растворяются в щелочах. В $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ NaOH произведение растворимости $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 20°C составляет $\sim 2 \times 10^{-18}$ [33]. В сопоставимых условиях растворимость $\text{Sr}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ заметно выше, чем в случае бариевой соли. Плутониевые соли $\text{Ba}_3(\text{PuO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}_3(\text{PuO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ под слоем $0.5\text{--}1.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ щелочи в течение нескольких часов при комнатной температуре переходят в коричневые осадки соединений $\text{Pu}(\text{VI})$.

В дополнение к изложенному, в работе [42] были получены новые уточнения о получении и свойствах $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ba}, \text{Sr}$ или Ca). В ходе многократных синтезов этих соединений было замечено, что после осаждения $\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и в меньшей степени $\text{Sr}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ маточные растворы и промывные воды имеют слабую светло-зеленую окраску. Это свидетельствует о небольшой растворимости данных соединений в воде и разбавленных ($0.1\text{--}0.2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) растворах LiOH . Из таких растворов путем медленного испарения были выделены монокристаллы новых соединений типа $\text{MNpO}_4\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}$ или Sr), структура которых рассмотрена ниже. $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждается в указанных выше условиях практически количественно и в воде нерастворим.

Влажные осадки $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ проверяли на накопление в них $\text{Np}(\text{VI})$ в ходе приготовлений. Специальные анализы показали, что в образцах соединений непосредственно после осаждения и промывки водой при комнатной температуре содержится очень малая примесь $\text{Np}(\text{VI})$, граничащая с погрешностью анализов. Сухие же свежеприготовленные препараты $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ содержат до $3\text{--}7\%$ $\text{Np}(\text{VI})$. Очевидно, некоторое восстановление $\text{Np}(\text{VII})$ в соединениях протекает в процессе их высушивания в струе воздуха. По содержанию нептуния после восстановления до пятивалентного состояния были вычислены молекулярные массы высушенных образцов $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и оценены величины n , равные примерно 12, 7 и 6 для кальциевой, стронциевой и бариевой солей соответственно. Сухие соединения на воздухе при комнатной температуре весьма устойчивы и не гигроскопичны. После хранения в течение более 2 месяцев в закрытом бюксе содержание $\text{Np}(\text{VII})$, по данным анализов,

снизилось в образцах солей бария на ~15, стронция – на ~13 и кальция – на ~24% [42].

Измерения порошковых рентгенограмм $M_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O$ показали, что все соединения получают только в виде рентгеноаморфных осадков [42]. Попытки перевести $M_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O$ с $M^{2+} = Sr$ и Ba в хорошо закристаллизованное состояние выдержкой их под слоем маточных растворов в течение 3 месяцев или коагуляцией при нагревании до 80°C были безуспешными. Такое поведение этих соединений, очевидно, обусловлено особенностями их строения. Вероятно, они являются комплексными полимерами, в которых центральными атомами являются катионы щелочноземельных элементов, а анионы $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$ служат мостиковыми лигандами. Подобные сложные полимерные соединения часто бывает трудно получить в хорошо закристаллизованном состоянии.

2.6. Цепочечные соединения $An(VII)$, родственные солям с анионами $[AnO_4(OH)_2]^{3-}$

Все структуры, рассмотренные выше, относятся к островному типу, их основу составляют изолированные анионные комплексы $[AnO_4(OH)_2]^{3-}$, однако оказалось, что в данных системах возможно также образование цепочечных соединений.

Особый интерес вызвало получение в виде монокристаллов изоструктурных соединений общего состава $MCo(NH_3)_6Np_2O_8(OH)_2 \cdot 2H_2O$, где $M^+ = Li$ (**22**) или Na (**22a**), и на примере литиевого соединения изучить строение этих соединений [43]. Синтез осуществляли методом встречной диффузии. При получении литиевого соединения в пробирку послойно помещали растворы 0.015 моль·л⁻¹ Np(VII) в 1 моль·л⁻¹ LiOH, 1 моль·л⁻¹ LiOH и 0.02 моль·л⁻¹ $Co(NH_3)_6Cl_3$ и оставляли на две недели. В итоге на стенках образовались пирамидальные кристаллы, которые отбирали механически. Их состав определен химическим анализом и методом РСА. Аналогично готовили натриевую соль, калиевую соль получить не удалось.

Позже в ходе экспериментального изучения влияния условий на взаимодействие Np(VII) с ионами $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ было обнаружено, что из растворов с низкой концентрацией LiOH (0.05–0.15 моль·л⁻¹) выделяются нерастворимые объемистые буровато-черные осадки [35]. По результатам спектрофотометрических измерений оказалось, что осажда-

ется соединение, состав которого характеризуется отношением $[NpO_4(OH)_2]^{3-} : [Co(NH_3)_6]^{3+} = 2 : 1$. Соединение было получено из раствора 0.0015 моль·л⁻¹ Np(VII) в 0.005 моль·л⁻¹ LiOH путем добавления $Co(NH_3)_6Cl_3$ до концентрации 0.001 моль·л⁻¹ с последующей коагуляцией осадка 15 мин в холодильнике, фугованием, тщательной промывкой охлажденной водой и сушкой в струе кислорода. Результаты анализа сухого продукта показали, что в полученном соединении спустя сутки после его приготовления практически весь нептуний находится только в семивалентном состоянии и его содержание составляет 56.5%. В пределах погрешности анализа это совпадало с содержанием Np (56.43%) в соединении $LiCo(NH_3)_6Np_2O_8(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Получить это соединение в хорошо закристаллизованном виде не удалось, тем не менее, РФА подтвердил, что выделилась соль **22**.

Кристаллографические параметры литиевого соединения **22** приведены в табл. 3. Кристаллы изоструктурного натриевого соединения **22a** имели двойниковую природу, и структура не была решена.

По результатам РСА [43] оказалось, что соединение $LiCo(NH_3)_6Np_2O_8(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (**22**) имеет строение, основу которого представляют цепочки, в состав которых входят анионы $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$. На основе полученных результатов авторы высказали предположение, что в растворах Np(VII) находится в виде анионов $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$, которые при быстром осаждении катионами $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ образуют $Co(NH_3)_6[NpO_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$. Это предположение нашло впоследствии полное подтверждение.

Кроме $MCo(NH_3)_6Np_2O_8(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($M^+ = Li$ или Na) [43], цепочечную структуру имеют соединения Np(VII) с катионами щелочноземельных элементов состава $MNpO_4OH \cdot nH_2O$ ($M^{2+} = Ca, Sr$ и Ba) [44]. Методика их синтеза в виде монокристаллов зависит от природы щелочноземельного элемента.

В случае $CaNpO_4OH \cdot nH_2O$ синтез осуществлялся следующим образом: отбирали пробу ~0.1 моль·л⁻¹ Np(VII) в 0.8 моль·л⁻¹ LiOH, разбавляли в 10 раз водой и осаждали $Ca_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O$ добавлением небольшого избытка 0.2 моль·л⁻¹ $Ca(NO_3)_2$. Выпавший осадок коагулировали в течение ~5 мин, отделяли от маточного раствора, промывали водой и обрабатывали при перемешивании ~15 мин 5 мл 0.05 моль·л⁻¹ LiOH. Затем светло-зеленой щелочной

раствор отделяли от оставшегося осадка и оставляли на медленное испарение в течение 3–5 сут в эксикаторе с гранулированным КОН. В итоге после сокращения объема раствора до ~1 мл образовывались монокристаллы черного цвета, которые имели форму удлинённых призм и ромбов. Маточный же раствор был практически бесцветным. По результатам рентгеноструктурного исследования призматические кристаллы имели состав $\text{CaNpO}_4\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**23**), а ромбические – $\text{CaNpO}_4\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**24**). Кристаллы в воде нерастворимы и оставались без видимого изменения под слоем $0.05\text{--}0.1$ моль·л⁻¹ щелочи в течение, по крайней мере, трех недель.

Методика приготовления $\text{CaNpO}_4\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ оказалась непригодной для получения аналогичной бариевой соли вследствие очень низкой растворимости $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ в $0.05\text{--}0.1$ моль·л⁻¹ LiOH. Поэтому после ряда пробных опытов бариевое соединение удалось синтезировать следующим способом.

В центрифужной пробирке осаждали $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ из раствора Np(VII) в разбавленном LiOH небольшим избытком $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Выпавший осадок тщательно промывали водой и заливали 3 мл 0.1 моль·л⁻¹ LiOH. Затем добавляли 0.05 мл ~ 0.1 моль·л⁻¹ Np(VII) в 0.8 моль·л⁻¹ LiOH и после перемешивания оставляли на две недели в закрытой пробирке. В итоге на дне пробирки образовались друзы черных призматических кристаллов. Результаты РСА показали, что состав бариевого соединения описывается формулой $\text{BaNpO}_4\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**25**).

Стронциевое соединение типа $\text{MnNpO}_4\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ было приготовлено по методике, подобной получению кальциевых солей. Различие состояло только в том, что вместо $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ использовали $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и осадок $\text{Sr}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ обрабатывали не 0.05 , а 0.1 моль·л⁻¹ LiOH. Повышенная концентрация щелочи была необходима для увеличения растворимости осадка. После отделения последнего центрифугированием и выдержки маточного раствора в эксикаторе с гранулированным КОН в течение нескольких суток из раствора выделилось небольшое количество сростков мелких кристаллов черного цвета. Они оказались крайне низкого качества. Тем не менее, удалось найти кристалл, на котором была определена элементарная ячейка и подтверждена изоструктурность бариевого и стронциевого со-

единений. Отсюда был сделан вывод, что состав стронциевого соединения выражается формулой $\text{SrNpO}_4\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**25a**).

К необычным следует, очевидно, отнести соединение, полученное медленным добавлением $0.1\text{--}0.5$ моль·л⁻¹ нитрата алюминия к $\sim 10^{-2}$ моль·л⁻¹ Np(VII) в $0.4\text{--}0.5$ моль·л⁻¹ NaOH до достижения pH 10–11 [45]. В конечном рентгеноаморфном продукте зеленого цвета молярное отношение Al : Np было близко к 1 : 1. ИК спектр соединения сходен со спектрами $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ba}$ или Sr). Для описания его состава предложена формула $\text{AlNpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Строение и свойства данного соединения нуждаются в дополнительном изучении.

Соли $\text{MCo}(\text{NH}_3)_6\text{Np}_2\text{O}_8(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}, \text{Na}$). В структуре **22** содержатся два кристаллографически независимых атома Np1 и Np2 и в кристалле образуются бесконечные цепочки из чередующихся анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ (атом Np1) и групп NpO_4 (атом Np2), связанных мостиковыми атомами кислорода (рис. 13а). Атом Np2 в группе NpO_4 служит координирующим центром для двух комплексных анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ (на рис. 13а для наглядности в анионах добавлены атомы H), которые в свою очередь выступают как бидентатные мостиковые лиганды для соседних группировок NpO_4 . В centrosимметричном анионе $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ длины связей Np1–O в экваториальной группе NpO_4 сильно различаются (1.85 и 1.96 Å), длина связи Np1–OH равна 2.31 Å. В группе NpO_4 длины связей Np2–O равны 1.88 и 1.89 Å, а расстояние до атомов кислорода групп NpO_4 анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ равно ~ 2.36 Å. Угол Np1–O–Np2 в цепочках равен 135.7° .

Катионы Li^+ в структуре **22** включены в цепочки. В координационную сферу лития входят шесть атомов кислорода: четыре атома от трех КП Np(VII) и две молекулы воды. КП атома Li – сильно искаженный октаэдр. Между цепочками состава $[\text{Li}(\text{NpO}_4)(\text{NpO}_4(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ расположены октаэдрические катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Соли $\text{MnNpO}_4\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Основу структур $\text{MnNpO}_4\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ также составляют бесконечные анионные цепочки, но они принципиально отличаются от цепочек, найденных в соединении **22**. В структурах **23–25** группы NpO_4 связываются через OH-группы в бесконечные цепочки $[\text{NpO}_4\text{OH}]_n^{2n-}$, показанные на рис. 13б на

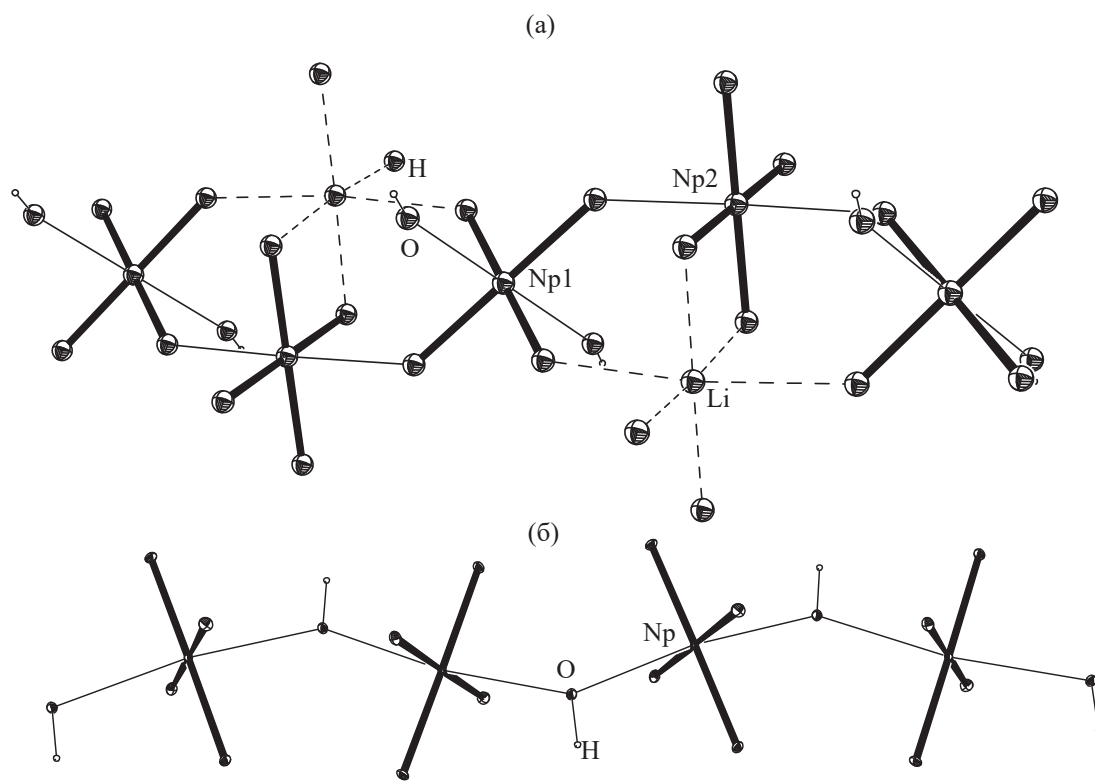


Рис. 13. Анионные цепочки в структурах: (а) $\text{LiCo}(\text{NH}_3)_6\text{Np}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**22**) [43]; (б) $\text{MNpO}_4(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (**23–25**) [44].

примере соединения **23**. Средняя длина связей $\text{Np}-\text{OH}$ в цепочках равна 2.375 Å (**23**), 2.368 Å (**24**) и 2.345 Å (**25**). Длины связей $\text{Np}-\text{O}$ в группах NpO_4 в структурах **23–25** близки и имеют среднюю величину 1.883 Å. Угол $\text{Np1}-\text{O}-\text{Np2}$ в цепочках **23–25** составляет $\sim 126^\circ$ [44].

В структурах тригидрата **23** и тетрагидрата **24** присутствует по одному независимому катиону Ca^{2+} , и состав их кислородного окружения одинаков, в него включены по три молекулы воды и по пять атомов кислорода групп NpO_4 . КП атомов Ca можно описать как двухшпачную тригональную призму (КЧ 8). В структурах **23** и **24** анионные цепочки $[\text{NpO}_4\text{OH}]_n^{2n-}$ и катионы Ca^{2+} образуют электронейтральные слои, различие в строении соединений заключается лишь в том, что в кристалле **24** в межслоевом пространстве находятся молекулы кристаллизационной воды.

Кислородное окружение катиона Ba^{2+} в структуре **25** представляет собой девятивершинник, образованный восьмью атомами кислорода от групп NpO_4 и одной молекулы воды. Катионы Ba^{2+} в кри-

сталле связывают по три цепочки $[\text{NpO}_4\text{OH}]_n^{2n-}$, образуя каркас.

Внешнесферные катионы Ca^{2+} и Ba^{2+} влияют на строение анионных цепочек в структурах. В кристаллах **23** и **24** группы NpO_4 , связанные через OH -группы в одной цепочке, располагаются друг за другом, что соответствует заслоненной конформации. В кристалле **25** группы NpO_4 , расположенные вдоль цепочки, повернуты друг относительно друга на $\sim 45^\circ$, что соответствует заторможенной конформации.

3. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ $\text{An}(\text{VII})$ ИЗ СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

3.1. Соединения с катионами щелочных элементов

В слабощелочных и нейтральных растворах $\text{Pu}(\text{VII})$ малоустойчив, поэтому большинство соединений семивалентных актинидов, выделенных из таких сред, являются производными $\text{Np}(\text{VII})$. Обычно их состав выражается общей формулой

$M\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M – однозарядный катион. Первым соединением данного типа была соль CsNpO_4 , полученная в виде черного мелкокристаллического осадка озонированием раствора $0.01\text{--}0.02$ моль·л⁻¹ Np(VI) в ~ 1 моль·л⁻¹ CsOH или смешением раствора $0.05\text{--}0.1$ моль·л⁻¹ Np(VII) в 0.5 моль·л⁻¹ LiOH с насыщенным слегка подщелоченным раствором CsNO_3 [46]. Аналогичным путем, заменяя CsNO_3 на нитрат соответствующего катиона, были получены соединения $M\text{NpO}_4$ с $M^+ = \text{K}$ и Rb . Все они оказались практически нерастворимыми в воде, спирте, ацетоне и эфире, но постепенно растворялись в щелочах, причем скорость и полнота растворения возрастали с повышением концентрации ионов OH^- . В сухом виде соединения достаточно устойчивы при хранении и выдерживают без значительного разложения слабое нагревание. Так, в CsNpO_4 после выдерживания в течение 30 мин при 150°C 90% нептуния осталось в семивалентном состоянии.

Было установлено также, что катионы Li^+ и Na^+ не образуют осадки в растворах с концентрацией щелочи ~ 0.3 моль·л⁻¹. Пробный эксперимент по синтезу $\text{NaNpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждением Np(VII) из растворов буры при $\text{pH} \sim 9$ привела к получению продукта с большим содержанием Np(VI) . Однако более детальное исследование в этом направлении не проводилось [46].

В дальнейшем был опубликован ряд дополнительных исследований по изучению строения и свойств соединений An(VII) с ионами щелочных металлов, выделенных из слабощелочных и нейтральных сред. В частности, путем подкисления хлорной кислотой растворов Np(VII) в LiOH до $\text{pH} 11.8\text{--}11.0$ был получен бурый осадок, содержащий семивалентный нептуний [47]. В воде он легко пептизировался с образованием красно-коричневого раствора. После подкисления до $\text{pH} 9.3$ осаждался черный осадок Np(VII) , который тоже легко пептизировался. Относительно составов этих осадков были высказаны предположения, которые представляются малообоснованными и сомнительными.

Более определенные результаты по синтезу соединений семивалентного нептуния и лития из слабощелочных растворов приведены в работе [48]. Проводилось медленное подкисление растворов Np(VII) в 1 моль·л⁻¹ LiOH парами азотной кислоты в токе озона до $\text{pH} \sim 11.5$ с последующим добавлением к полученной суспензии 0.05 моль·л⁻¹

LiHCO_3 для удержания в растворе Np(VI) . Таким путем были идентифицированы три соли состава $\text{LiNpO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiNpO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Первая из них получена подкислением раствора с концентрацией Np(VII) 25 г·л⁻¹ до $\text{pH} 11.7\text{--}11.4$, вторая – до $\text{pH} 10.3\text{--}10.9$. Последнее соединение синтезировано быстрым подкислением более разбавленных растворов Np(VII) . Соединения выделялись в плохо закристаллизованной виде, $\text{LiNpO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ оказался рентгеноаморфным, а другие гидраты на порошковых рентгенограммах давали лишь небольшое число диффузных линий. Все соли относительно устойчивы в сухом состоянии при комнатной температуре, их состав существенно не изменяется в течение недели. Уже слабое нагревание вело к обезвоживанию и одновременному разложению соединений, а после прокалывания до 1000°C получалась смесь NpO_2 и Li_3NpO_4 .

Приготовление $\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и аналогичного по составу $\text{NaNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ было успешно проведено электрохимическим окислением Np(VI) в растворах $0.04\text{--}0.06$ моль·л⁻¹ MnHCO_3 ($M^+ = \text{Li}$ или Na) на Pt аноде при потенциалах $1.3\text{--}1.6$ В (относительно нормального водородного электрода) [49]. Оба соединения выделялись в виде плотных осадков с небольшой примесью Np(VI) , которую можно удалить двух- и трехкратной промывкой 1 моль·л⁻¹ MnHCO_3 . По данным РФА, натриевая соль изоструктурна литиевой. Однако соединения оказались плохо закристаллизованными, и проиндцировать их порошковые рентгенограммы не удалось. Основным продуктом термического разложения $\text{NaNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ при 500°C является $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$.

Кроме бикарбонатных сред для электрохимического синтеза $\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, а также солей MNpO_4 с $M^+ = \text{K--Cs}$ можно использовать ацетатные растворы Np(VI) и Np(V) [50]. Перечисленные соединения выделялись с попутным незначительным газовыделением на Pt аноде при потенциалах $1.5\text{--}1.9$ В (относительно нормального водородного электрода) в виде черных осадков из растворов $(5\text{--}10) \times 10^{-3}$ моль·л⁻¹ ацетатов Np(VI) или Np(V) , содержащих добавки соответствующих катионов. В случае использования Np(V) первоначально происходило его окисление до шестивалентного состояния, и образование осадков на аноде начиналось до полного завершения этого процесса. Для анализа полученные продукты механически

Таблица 4. Кристаллографические характеристики соединений $M\text{NpO}_4$ [51, 52]

Соединение	Параметры ячейки				Пространственная группа	$V \text{ \AA}^3; Z$
	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\beta, \text{ град}$		
KNpO_4	5.841	8.012	8.085	90	$Pmcb$	378.4; 4
RbNpO_4	6.121	8.190	8.113	90	$Pmcb$	406.8; 4
CsNpO_4	6.432	8.309	8.252	90.18	$P2_1/c$	441.2; 4

снимали с анода, промывали водой и растворяли в концентрированном LiOH или высушивали в струе воздуха. Сухие образцы использовали для РФА и регистрации ИК спектров. Измерение спектров поглощения промытых и растворенных в щелочи осадков показало, что содержание Np(VII) в них составляло не менее 90% от общего количества нептуния. По результатам РФА, полученные из ацетатных растворов соединения лития и натрия изоструктурны солям $\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, и $\text{NaNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, выделенным на аноде из карбонатно-бикарбонатных сред [49]. Предполагается, что и в случае K^+ , Rb^+ и Cs^+ образуются соединения общего состава $M\text{NpO}_4$, описанные в работе [46].

Интересные наблюдения были сделаны в ходе изучения влияния ультразвукового (УЗ) поля (44 кГц , $1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) на озонирование Np(V) в щелочных средах и на выделение твердых соединений Np(VII) [51]. Было обнаружено, что на процесс озонирования Np(V) в $1\text{--}3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ MOH ($M^+ = \text{Li, Na, K}$) УЗ поле не влияет. Однако в случае $1.5\text{--}3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ RbOH и CsOH озонирование ведет к образованию осадков, содержащих $M\text{NpO}_4$ ($M^+ = \text{Rb}$ или Cs). Выход Np(VII) в твердых фазах увеличивается с 60 до 98% с ростом концентрации щелочи от 1.5 до $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Действие УЗ поля на заранее приготовленные растворы $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Np(VII) в $1.5\text{--}3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ RbOH и CsOH ведет к кристаллизации чистых $M\text{NpO}_4$. Если концентрация щелочи выше $3.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, образования твердой фазы не наблюдается. В растворах RbOH или CsOH с концентрацией выше $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при окислении Np(V) озоном в поле УЗ получаются растворы Np(VII) с концентрацией вплоть до $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Из них при высушивании кристаллизуются соли $M_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, впервые полученные авторами работы [12].

Все попытки получить пригодные для структурных исследований кристаллы соединений $M\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ оказались безуспешными. Однако порошковые рентгенограммы образцов $M\text{NpO}_4$ ($M^+ = \text{K--Cs}$) и данные

по ИК и ЯГР спектрам, рассмотренные ниже, указывали на сходство структур этих соединений [51, 52]. Аналогичный вывод был сделан на основе анализа порошковых рентгенограмм применительно к $\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [49].

По порошковой рентгенограмме была определена кристаллическая структура KNpO_4 [52], которая оказалась близка к структуре соединения BaUO_4 [53], имеющего ромбическую ячейку с параметрами $a = 5.744 \text{ \AA}$, $b = 8.166 \text{ \AA}$, $c = 8.237 \text{ \AA}$ и пространственную группу $Pbcm$. В табл. 4 приведены результаты индирования порошковых рентгенограмм соединений $M\text{NpO}_4$ ($M = \text{K--Cs}$). При переходе от Rb^+ к более крупному катиону Cs^+ наблюдается слабое моноклинное искажение ромбической решетки.

Из анализа структуры KNpO_4 следует, что соединения $M\text{NpO}_4$ имеют слоистое строение и состоят из кислородных октаэдров Np(VII) , связанных друг с другом общими вершинами экваториального пояса (расстояния Np--O равны 2.002 и 2.020 \AA) (рис. 14). Перпендикулярно располагаются укороченные линейные группы NpO_2 (расстояние Np=O 1.85 \AA),

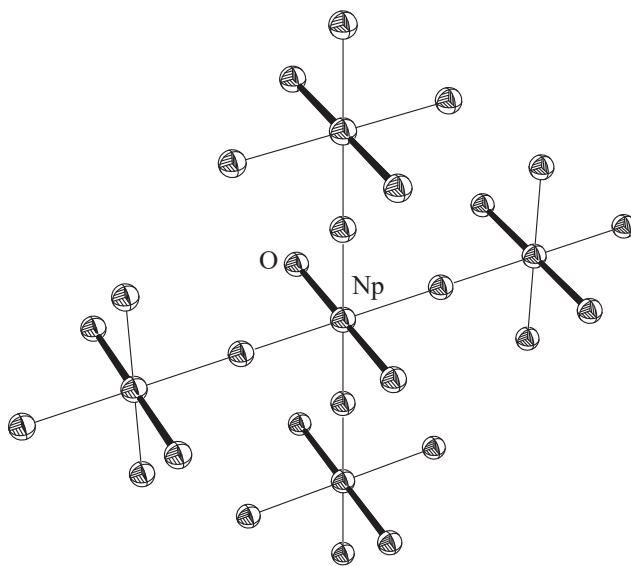


Рис. 14. Фрагмент структуры KNpO_4 [52].

связанные с межслоевыми щелочными катионами. Следовательно, основным элементом полимерной слоистой структуры $M\text{NpO}_4$ выступают линейные катионы NpO_2^{3+} , координирующие по 4 мостиковых атома кислорода от соседних октаэдров. Это заключение подтверждается результатами измерений ИК спектров $M\text{NpO}_4$, рассмотренных ниже.

Из-за неустойчивости Pu(VII) при невысоких значениях $[\text{OH}^-]$ из соединений типа $M\text{PuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ были получены только безводные соли калия, рубидия и цезия. Первоначально был синтезирован мелкокристаллический продукт синевато-черного цвета из ~ 0.03 моль \cdot л $^{-1}$ Pu(VII) в ~ 1 моль \cdot л $^{-1}$ NaOH с добавкой CsNO_3 до концентрации ~ 0.5 моль \cdot л $^{-1}$ [46]. Он медленно растворялся в 2 моль \cdot л $^{-1}$ LiOH с образованием раствора Pu(VII) . Мольное соотношение $\text{Cs} : \text{Pu}$ в осадке было около 1.2 : 1, по-видимому, вследствие примеси CsNO_3 [54].

Описан также метод приготовления соединений $M\text{PuO}_4$ с $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ путем высушивания соответствующих влажных плутонатов в струе озона [55]. Соединения изоструктурны с аналогичными солями Np(VII) . Их можно хранить в течение нескольких дней только в сухой инертной атмосфере. На воздухе при комнатной температуре и нагревании они довольно быстро разлагаются.

3.2. Соединения An(VII) с аммонием и органическими катионами

Электрохимический метод, использованный для приготовления $\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [49], оказался эффективным также для получения соединения $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [56]. Оно было выделено в виде плотного осадка на Pt аноде из растворов Np(VI) с концентрацией свободного карбоната аммония 0.05–0.1 моль \cdot л $^{-1}$, оптимальные значения потенциала анода 1.6–1.7 В. Осадок на аноде промывали раствором 0.05 моль \cdot л $^{-1}$ карбоната и сушили в эксикаторе над KOH . Состав соединения, по данным химического анализа, выражается формулой $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Порошковая рентгенограмма продукта сходна с таковой для $M\text{NpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Li}$ или Na).

Синтез $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также подобных соединений с заменой NH_4^+ на CN_3H_6^+ и R_4N^+ с $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и C_4H_9 был успешно осуществлен в работе [50] анодным окислением Np(VI) или Np(V) в ацетатных растворах в присутствии соответствующих

катионов. Указанные соединения выделялись в виде черных слоев на Pt аноде при потенциалах 1.5–1.9 В и концентрации ацетат-ионов 0.05–0.9 моль \cdot л $^{-1}$. Аммониевая соль оказалась изоструктурной $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученному в работе [56]. Состав анодных осадков, которые были получены их растворов с добавками органических соединений, подробно не изучался, однако присутствие в них однозарядных органических катионов подтверждено измерением ИК спектров высушенных образцов, измеренных в матрице плавленного NaCl .

Электрохимический метод синтеза соединений типа $M\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ неудобен и сложен в случае получения больших количеств нужных продуктов. Для приготовления $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и, видимо, других подобных соединений более простым и эффективным оказался способ, основанный на нейтрализации растворов Np(VII) в LiOH избытком NH_4NO_3 или нитратами соответствующих слабых оснований. При этом Np(VII) осаждается практически мгновенно и количественно в виде черных аморфных осадков. В случае $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ свежеполученный осадок, выделенный из охлажденного до $\sim 0^\circ\text{C}$ раствора, не содержит примеси Np(VI) . Однако после отделения от маточного раствора, промывки охлажденной водой и сушки в струе воздуха конечный продукт содержит 2–4% Np(VI) . В сухом виде $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ относительно устойчив. Так, в образце соединения после хранения в закрытом бюксе при комнатной температуре в течение 8 месяцев еще осталось около 15% нептуния в семивалентном состоянии.

3.3. Соединения с другими катионами

К рассмотренным выше солям типа $M\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ следует отнести также смешанно-валентное соединение состава $\text{NpO}_2(\text{OH})\text{NpO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученное окислением свежеприготовленного гидроксида Np(V) озоном при комнатной температуре [57]. При температуре $\sim 105^\circ\text{C}$ оно теряет воду и переходит в рентгеноаморфный $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В ИК спектре соединения имеются две полосы, типичные для соединений $M\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, и полоса антисимметричных колебаний нептунильной группы NpO_2^{2+} . Измерения спектров ЯГР подтвердило присутствие в соединении Np(VII) и отсутствие Np(V) .

Описанный в работе [50] электросинтез соединений Np(VII) анодным окислением Np(VI) или

Np(V) в ацетатных средах испытан в присутствии солей не только однозарядных катионов, но и щелочноземельных элементов, кадмия, меди, цинка, уранила, неодима, а также в растворах без посторонних добавок. В случае ацетатов двухзарядных катионов, за исключением уранила, на аноде выделялись рентгеноаморфные плотные осадки. Их выход был мал, что затрудняло определение их точного состава, но наличие в них щелочноземельных элементов, кадмия, цинка или меди было подтверждено качественно. Электрохимическое окисление Np(VI) или Np(V) в чистых ацетатных растворах и при наличии уранила и неодима протекает иначе, чем в случае выделения указанных выше соединений. Это проявляется в том, что скорость образования твердой фазы при прочих равных условиях значительно снижается и черный рыхлый осадок образуется как на электроде, так и на стенках анодного пространства. Конечный рентгеноаморфный продукт не содержит уранила или неодима. Высказано предположение, что анодное окисление Np(VI) или Np(V) в чистых растворах в присутствии ацетатов уранила или неодима ведет к образованию соединения $\text{NpO}_3\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Это предположение нуждается в дополнительном подтверждении. Не исключено, что электрохимическое окисление ацетатов Np(VI) или Np(V) в отсутствие других катионов приводит к образованию продукта, подобного или идентичного рассмотренному выше соединению $\text{NpO}_2(\text{OH}) \cdot \text{NpO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученному длительным озонированием влажного осадка NpO_2OH [57].

Вместо электрохимического метода для выделения соединений Np(VII) с Mg и щелочноземельными элементами из растворов, близких к нейтральным, более удобным и эффективным оказалось смешение избытка $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ борной кислоты, содержащей добавки соответствующих двухзарядных катионов, со щелочным раствором Np(VII) [42]. По другому варианту те же соединения (кроме магниевой соли) можно получить обработкой свежеприготовленных осадков $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) избытком раствора борной кислоты [42].

Для синтеза соединений по первому способу отбирали пробы $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ H_3BO_3 , добавляли расчетное количество $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Ba}$) и после охлаждения в стакане со льдом быстро при перемешивании приливали отмеренный объем раствора $0.1\text{--}0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Np(VII) в $0.8\text{--}1.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ LiOH.

Дозировку реагентов выбирали так, чтобы молярное отношение $\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{LiOH}$ превышало $2 : 1$, а $\text{M}^{2+} : \text{Np}$ было на уровне $1 - 2$. Выпавшие черные осадки коагулировали $3\text{--}5$ мин, отделяли от маточных растворов центрифугированием, промывали охлажденной водой и использовали непосредственно для анализов или высушивали в струе кислорода в течение $2\text{--}3$ ч. Сухие соединения хранили в темном месте при комнатной температуре.

В случае приготовления соединений по второму варианту отбирали пробы раствора Np(VII) и осаждали $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), как описано выше. Осадки промывали водой и быстро добавляли при интенсивном перемешивании $5\text{--}10$ -кратный избыток раствора $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ борной кислоты, предварительно охлажденного в стакане со льдом. С полученными продуктами поступали так же, как и при синтезах по первому методу. В случае магниевой соли подобный синтез невозможен, поскольку из щелочных растворов Np(VII) вместо $\text{Mg}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждается гидроксид магния.

По результатам анализов на Np(VII), Np(VI) и M^{2+} , независимо от способа получения, все соединения имеют одноподобный состав, выражаемый общей формулой $\text{M}(\text{NpO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Однако они содержат примесь Np(VI) на уровне $10\text{--}20\%$ в свежеполученных влажных образцах и $30\text{--}40\%$ в сухих продуктах. Степень восстановления Np(VII) в процессе синтеза $\text{M}(\text{NpO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ мало зависит от природы катиона. Соединения в сухом состоянии сравнительно устойчивы во времени при комнатной температуре. Так, через 20 сут хранения в закрытых бюксах в темноте содержание Np(VI) в образцах кальциевой, стронциевой и бариевой солей возросло на $\sim 15\%$, $\sim 12\%$ и $\sim 17\%$ соответственно. Подобная картина наблюдалась также в случае $\text{Mg}(\text{NpO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

4. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ An(VII) МЕТОДАМИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Первым соединением An(VII), полученным химическими методами, была соль Li_5NpO_6 . Ее готовили спеканием в атмосфере очищенного кислорода расктертой и спрессованной смеси Li_2O с NpO_2 в молярном отношении $(2.75\text{--}3) : 1$ при 400°C в течение 16 ч [3]. Сходным методом было получено анало-

Таблица 5. Условия твердофазных реакций NpO_2 и $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с пероксидами лития, натрия и бария [59]

Реакция	$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч
$2.5 \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_5\text{NpO}_6$	400	16
$2.5 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_5\text{NpO}_6$	500, 600	24
$2 \text{BaO}_2 + 0.5 \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}_2\text{LiNpO}_6$	420	16
$2 \text{BaO}_2 + 0.5 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}_2\text{NaNpO}_6$	450	30
$2 \text{BaO}_2 + 0.5 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NpO}_2 \rightarrow \text{Ba}_2\text{NaNpO}_6$	450	15
$3 \text{BaO}_2 + 2 \text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2$	450	20

гичное соединение $\text{Pu(VII)} - \text{Li}_5\text{PuO}_6$ [58]. Отличие состояло лишь в том, что смесь Li_2O с PuO_2 в мольном отношении 3 : 1 нагревали в токе кислорода до 430°C и выдерживали в течение 2 ч. Позже для синтеза Li_5NpO_6 было применено нагревание в токе O_2 растертой смеси стехиометрических количеств Li_2O_2 и $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 400°C в течение 16 ч [59]. Аналогичным способом после замены Li_2O_2 на Na_2O_2 , повышения температуры до $500\text{--}600^\circ\text{C}$ и увеличения времени нагревания до 24 ч было получено соединение Na_5NpO_6 , но с примесью Np(VI) . Это соединение было, по-видимому, получено ранее [60] нагреванием смеси NpO_2 с Na_2O_2 при 500°C , но принято как соль Np(VI) состава Na_6NpO_6 . Позже [61] было установлено, что в условиях, указанных в работе [60], образуется соединение Np(VII) .

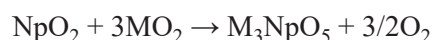
Новый метод синтеза Na_5NpO_6 без примесных фаз описан в работе [62]. Он заключается в нагревании до 1100 К в токе кислорода растертой стехиометрической смеси NpO_2 и Na_2CO_3 в течение 60–70 ч с включением промежуточных повторных растираний реагентов. Аналогичным образом было получено в чистом виде соединение Pu(VII) состава Na_5PuO_6 [63].

Как показало сравнение порошковых рентгенограмм, литиевые соли An(VII) изоструктурны с соответствующими солями семивалентных технеция и рения [3, 59]. Порошковые рентгенограммы солей Li_5AnO_6 были проиндцированы в тригональной ячейке (пространственная группа $R\bar{3}$) с параметрами: $a = 5.21, c = 14.61 \text{ \AA}$ для Li_5NpO_6 [3] и $a = 5.19, c = 14.48 \text{ \AA}$ для Li_5PuO_6 [58]. Однако позже [64] для порошковой дифрактограммы Li_5ReO_6 была найдена моноклинная ячейка с пространственной группой $C2/m$ и было показано, что дифрактограмма образца Li_5NpO_6 лучше индцируется в моноклинной ячейке.

На основе порошковой дифрактограммы образца Na_5NpO_6 была расшифрована структура этой соли. Уточнение с использованием моноклинной ячейки Li_5ReO_6 с пространственной группой $C2/m$ как стартовой модели привело к параметрам ячейки $a = 5.829(3) \text{ \AA}, b = 9.996(3) \text{ \AA}, c = 5.757(3) \text{ \AA}, \beta = 110.73(1)^\circ$ [62].

Анализ строения Na_5NpO_6 показал, что главным элементом структуры, несомненно, являются изолированные анионы NpO_6^{5-} (рис. 15), симметрия которых несколько отличается от октаэдрической, что было подтверждено методом ЯГР (см. ниже). В экваториальной плоскости КП Np(VII) образца Na_5NpO_6 межатомные расстояния Np-O равны 2.07 \AA , длина же аксиальных связей составляет 2.08 \AA , причем линия аксиальных связей наклонена к экваториальной плоскости под углом $\sim 86^\circ$. Соответствующие величины в случае Na_5PuO_6 составляют $2.03 \text{ \AA}, 2.09 \text{ \AA}$ и 87° [63].

Ряд новых соединений Np(VII) типа M_3NpO_5 получен спеканием диоксида нептуния с перекисями щелочных элементов. Так, по реакции



получены соединения с $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ и Cs [65–67]. Реакции начинаются около 300°C . Соединение K_3NpO_5 приготовлено в чистом виде нагреванием стехиометрической смеси оксидов 24 ч при 355°C . Рубидиевую и цезиевую соли получали при 320°C за 20 и 24 ч соответственно. Судя по порошковым рентгенограммам, все синтезированные соединения изоструктурны. Нагревание до 600°C ведет к полному их разложению с образованием M_2NpO_4 . Соединения M_3ReO_5 при нагреве ведут себя иначе.

Диоксид плутония также реагирует с MO_2 ($\text{M}^+ = \text{Rb}, \text{Cs}$), давая соединения Pu(VII) типа M_3PuO_5 , изоструктурные соответствующим соединениям нептуния. При отношении $\text{PuO}_2 : \text{MO}_2$ 1 : 3 спекание

в течение 6 ч при температуре около 250°C ведет к полному завершению процесса. Однако соединения M_3PuO_5 менее термически устойчивы. Они разлагаются с образованием M_2PuO_4 уже при 320°C [67].

Сухими методами с использованием пероксидов лития, натрия и бария получены и другие соединения Np(VII) [59]. Состав и условия их образования приведены в табл. 5. Реакции проводили в Pt тиглях в атмосфере кислорода. Было обнаружено, что для получения Ba_2LiNpO_6 диоксид NpO_2 непригоден. Оказались неудачными также попытки получения Ba_2KNpO_6 или K_3NpO_6 .

5. СВЕДЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СОЕДИНЕНИЙ An(VII)

5.1. Электронные спектры поглощения

Сведения об электронных спектрах соединений An(VII) в твердом состоянии ограничены только работой [68], в которой измерены оптический спектр Li_5PuO_6 в матрице тефлона в интервале $\lambda = 400\text{--}1800$ нм при температуре 4.2 К. Спектр оказался плохого качества. В нем обнаружено несколько линий и сделано их отнесение к определенным переходам в предположении октаэдрического кислородного окружения атома плутония.

Следует особо отметить, что цвет всех солей анионов $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$ и $[PuO_4(OH)_2]^{3-}$ в тонком слое совпадает с окраской щелочных растворов Np(VII) и Pu(VII) соответственно. Поэтому имеются все основания полагать, что оптические спектры указанных солей в подходящих матрицах будут мало отличаться от спектров их щелочных растворов. Для опытов по измерению оптических спектров твердых соединений An(VII) наиболее перспективными представляются соли $Ba_3(NpO_4(OH)_2)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NH_3)_6NpO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$, $K_3NpO_4(OH)_2 \cdot H_2O$ и $KNpO_4$, которые легко получают в достаточно чистом виде и весьма устойчивы в сухом состоянии. По порошковым рентгенограммам были определены параметры ячеек для соединений Ba_2LiNpO_6 и Ba_2NaNpO_6 . Они имеют ГЦК решетку с параметрами $a = 8.34$ и 8.59 Å и проявляют структурную аналогию с соответствующими соединениями технеция и рения [59].

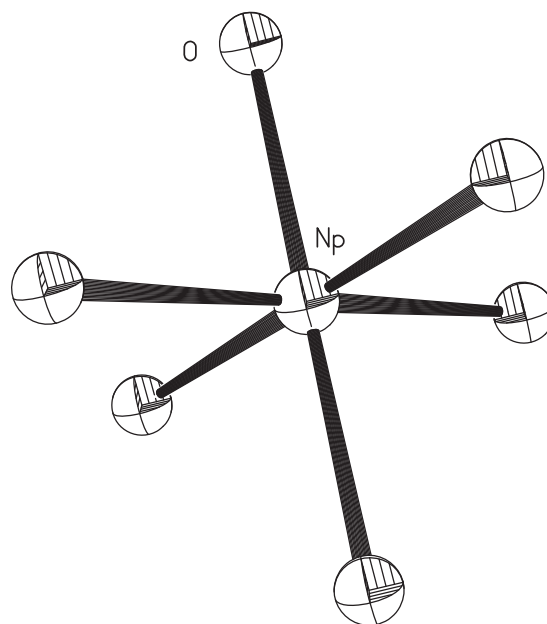


Рис. 15. Изолированные анионы NpO_6^{5-} в структуре Na_5NpO_6 [63].

5.2. ИК спектры

ИК спектры соединений An(VII) разного типа изучали в ряде работ с использованием только солей Np(VII), поскольку Pu(VII) в процессе приготовления образцов для съемки спектров претерпевает восстановление. В части этих работ [11–13, 33, 47, 69] приведены результаты измерений ИК спектров солей с анионами $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$, выделенных из крепких щелочей, в работах [46, 48, 50, 51] представлены данные по спектрам солей типа $MNpO_4 \cdot nH_2O$, выделенных из слабощелочных и нейтральных растворов.

В ИК спектре соединения предположительно состава $Li_3NpO_2(OH)_6$ обнаружены широкая составная полоса с основным максимумом при 723 см^{-1} , очень интенсивная узкая полоса с максимумом около 862 см^{-1} и три серии полос в интервалах $1080\text{--}1150$, $1445\text{--}1630$ и $2500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ [11]. Как отмечалось выше, с учетом результатов более поздних исследований химии An(VII) состав синтезированной литиевой соли, по-видимому, следует выразить формулой $Li_3NpO_4(OH)_2 \cdot nH_2O$. В таком случае широкую полосу с максимумом при 723 см^{-1} можно отнести к колебаниям связей Np–O группы NpO_4 в анионе $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$, а узкую полосу около 862 см^{-1} – к ν_{as} группы NpO_2^{2+} , образующейся вследствие частичного восстановления Np(VII) до

Np(VI) в процессе подготовки образца для измерения ИК спектра.

Наиболее интересной особенностью ИК спектров солей $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 0, 2, 4$ [12, 13] является наличие в них широких составных полос в области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$, которые следует отнести к колебаниям связей Np–O в группе NpO_4 . Положение основного максимума полос в спектрах разных образцов соединений находится в интервалах $700\text{--}710$ или $620\text{--}630\text{ см}^{-1}$, что можно объяснить различным числом молекул воды в их составе.

По предварительным данным [33], в ИК спектре $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеются полосы с максимумами около $725, 865$ и 1070 см^{-1} . В другой работе [47] обнаружены полосы с максимумами при $700, 862\text{--}905, 1100, 1445\text{--}1582, 1660\text{--}1690$ и $2500\text{--}3370\text{ см}^{-1}$. Более детальные измерения показали [69], что в ИК спектре $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ наиболее характерными являются широкие интенсивные полосы в интервале $600\text{--}850\text{ см}^{-1}$ с максимумом около $732, 670$ и 695 см^{-1} соответственно. Они отнесены к валентным колебаниям связей Np–O. Из характера полосы сделан вывод об отсутствии в структурах указанных солей катионов NpO_2^{3+} и наличии цепных связей --O--Np--O--Np-- , в которых кратность в цепях, по-видимому, выше единицы с октаэдрическим окружением центрального атома. Тем самым было поставлено под сомнение первоначальное предположение [33] о том, что ионной формой существования An(VII) в щелочных растворах служат анионы AnO_5^{3-} . Это сомнение оказалось правильным, что было позже подтверждено синтезом и изучением структуры многих соединений An(VII). Вместе с тем вывод о наличии в структуре изученных соединений цепных связей представляется некорректным. Дело в том, что широкая сложная интенсивная полоса в интервале $600\text{--}850\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ весьма сходна с полосой в спектре $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, по данным ЯГР (см. ниже), и в бариевой соли Np(VII) присутствует в виде аниона $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Поэтому широкие полосы в интервале $600\text{--}850\text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ следует отнести к валентным колебаниям связей Np–O в анионах $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$.

Необходимо особо отметить, что положение максимумов широких полос в ИК спектрах солей анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с Na^+ [12, 13] или Ba^{2+} , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ [69] не одинаково и колеблется в пределах $620\text{--}737\text{ см}^{-1}$. Это, несомненно, обусловлено изменениями характера водородных связей в соединениях и влиянием природы внешнесферных катионов на их взаимодействие с анионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$.

В низкочастотной области ИК спектров $\text{LiNpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [48] имеются интенсивные широкие и узкие полосы в области $500\text{--}600$ и $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ соответственно. Узкие полосы имеют вид, характерный для ИК спектров соединений Np(V) и Np(VI), и поэтому они были отнесены к антисимметричным колебаниям «ильной» группы NpO_2^{3+} , которая по данным работы [52], является главным элементом структуры солей типа $\text{MNpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Поглощение же в интервале $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ обусловлено колебаниями связей --O--Np--O-- , образующие сетчатые слои в кристаллических решетках указанных солей. В ИК спектрах $\text{LiNpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ присутствуют также полосы деформационных (1616 см^{-1}) и валентных ($3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) колебаний молекул воды.

По данным работ [46, 70], в ИК спектрах соединений MNpO_4 ($M = \text{K} - \text{Cs}$), как и в случае литиевых солей, имеются две интенсивные полосы, обусловленные колебаниями «ильных» связей Np=O. Одна из них, достаточно широкая, расположена в интервале $500\text{--}730\text{ см}^{-1}$, и ее максимум смещается с 600 до 650 см^{-1} при переходе от KNpO_4 к CsNpO_4 . Другая полоса значительно уже и проявляется в области $750\text{--}840\text{ см}^{-1}$. Как и следовало ожидать, в ИК спектрах высушенных MNpO_4 отсутствуют полосы деформационных колебаний молекул воды и валентных колебаний гидроксила.

В работе [57] представлен фрагмент ИК спектра смешано-валентного соединения $\text{Np(VI,VII)NpO}_2(\text{OH})\text{NpO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Он содержит две полосы в интервалах $600\text{--}700$ и $850\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, причем последняя расщеплена на две компоненты. Такая картина объяснена наложением колебаний Np–O в анионе $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и ν_{as} непутильной группы NpO_2^{2+} .

ИК спектры соединений $\text{M}(\text{NpO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M^{2+} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [42] сходны друг с другом и со спектрами $\text{MNpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M^+ – щелочной элемент

[46, 51]. В обоих случаях в спектрах присутствуют интенсивные узкие полосы в области 900–750 и широкие в интервале 700–500 см⁻¹. Природа катионов M²⁺ заметно влияет на положение узких и широких полос в ИК спектрах M(NpO₄)₂·nH₂O. По ряду Mg, Ca, Sr максимумы узких полос закономерно смещаются в низкочастотную область, а в случае широких полос наблюдается менее регулярная картина. Как отмечено выше, подобное явление имеет место и в ИК спектрах соединений MNpO₄ с M⁺ = Li, K, Cs. Оно может быть объяснено тем, что с уменьшением радиуса катионов M²⁺ или M⁺ усиливается их взаимодействие с мостиковыми атомами кислорода и в результате упрочняются связи в линейных группах NpO₂³⁺.

5.3. Магнитные свойства

Поскольку Np(VII) не содержит свободных 5f-электронов, то его соединения должны быть диамагнитными или проявлять слабый температурно-независимый парамагнетизм за счет поляризационного магнетизма, обусловленного химическими связями. Первые измерения мольной магнитной восприимчивости (χ_m) соединения Ba₃(NpO₅)₂·nH₂O в интервале 15–80°C подтвердили указанные теоретические соображения [71]. Определено, что значение χ_m равно $(250 \pm 90) \times 10^{-6}$ (СГС) и не зависит от температуры. Практически такая же величина χ_m получена для раствора Np(VII) в 3 моль·л⁻¹ NaOH.

В работе [72] в интервале 80–300 К измерена магнитная восприимчивость χ_m соединений CsNpO₄, KNpO₄, NaNpO₄·H₂O и LiNpO₄·2H₂O с небольшими примесями Np(VI). Установлено, что χ_m можно выразить уравнением

$$\chi_m = n \chi_m' + (1 - n) \chi_m'', \chi_m'' = c / (T + \Theta),$$

где χ_m , χ_m' , χ_m'' – магнитная восприимчивость образца и соединений Np(VII) и Np(VI), n – мольная доля основного соединения в образце, c и Θ – константы Кюри и Вейса. Для всех соединений χ_m' не зависит от температуры и ее можно принять равной $\sim 200 \times 10^{-6}$ (СГС). По зависимости χ_m'' от температуры найдены значения c , равные 0.021, 0.212 и 0.174 (см³·град)·моль⁻¹, и Θ , равные 102, 192 и 88 К для Np(VI) в цезиевой, натриевой и литиевой солях соответственно. Методом измерения магнитной восприимчивости предложено определять примесь нептуния(VI) в соединениях Np(VII). Показано,

что при хранении в течение 2 месяцев накопления Np(VI) в цезиевой соли не происходит, а в натриевой и литиевой солях в закрытой ампуле оно равно 2 и 3% соответственно.

В работе [68] измерена магнитная восприимчивость Li₅PuO₆ в интервале температур 4.2 – 293 К. Найдено, что χ_m линейно уменьшается в зависимости от 1/T с 3698×10^{-6} до 389×10^{-6} (СГС) при возрастании температуры в интервале 4.2–293 К. Характер этой зависимости свидетельствует о вкладе в величину χ_m температурно-независимого парамагнетизма, равного 207×10^{-6} (СГС).

5.4. Термическое поведение соединений An(VII)

Сведения о термическом поведении соединений Np(VII) и Pu(VII) очень ограничены. Относительно подробно описано отношение к нагреванию лишь соединений Co(NH₃)₆NpO₄(OH)₂·2H₂O [2, 4] и CsNpO₄ [46, 72]. Состав первого соединения до 100°C существенно не изменяется. В интервале 100–140°C наблюдается эндотермическое отщепление воды и образование безводной соли, которая выше 300°C интенсивно разлагается с выделением аммиака и восстановлением Np(VII). Конечным продуктом нагревания соединения на воздухе до >400°C является смесь NpO₂ и Co₃O₄.

При хранении на воздухе CsNpO₄ устойчив, по крайней мере, в течение 2 месяцев [72]. Нагревание соединения до 150°C приводит к началу его медленного разложения. Этот процесс резко ускоряется выше 300°C [46].

Некоторые выводы о термической устойчивости ряда соединений An(VII) можно сделать исходя из условий их приготовления. Основываясь на этом, можно утверждать, что, по крайней мере, M₃AnO₄(OH)₂·H₂O (M⁺ = Rb и Cs) устойчивы при нагревании до 70–75°C [27], K₃NpO₄(OH)₂ – до 105°C [28], M₃PuO₅ (M⁺ = Rb, Cs) – до 250°C [67], M₃NpO₅ (M⁺ = K, Rb, Cs) – до 320°C [66, 67], Ba₂MNpO₆ (M⁺ = Na, Li) – до 450°C [59], Li₅AnO₆ – до 400°C [58, 59] и Na₅AnO₆ – до 800°C [62, 63]. Для более детального описания термического поведения большинства соединений An(VII) нужны дополнительные исследования.

5.5. Эффект Мессбауэра на соединениях Np(VII)

Первые результаты измерения спектров ЯГР на соединениях Np(VII) были приведены в работе

Таблица 6. Параметры спектров ЯГР соединений Np(VII)

Соединение	T, K	$\delta, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$1/4e^2qQ, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	η	Ссылки
Li_5NpO_6	4.2	-68.7	8.2	0.33	[41]
Li_5NpO_6	4.2	-71.2	8.8	0.3	[79]
Li_5NpO_6	78	-69	9	0.4	[75]
Na_5NpO_6	4.2	-74.8 ^б	25.9	0.43	[62]
Na_5NpO_6	4.2	-75.7 ^б	24	1	[83]
$\text{Ba}_2\text{NaNpO}_6$	4.2	-78.8 ^б	0	0	[76, 83]
$\text{Li}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$	77	-68	10	>0.1	[78]
$\text{Li}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ в 5 моль·л ⁻¹ LiOH ^а	4.2	-61.2	24.0	0.38	[80]
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	78	-61.5	26	0.40	[74]
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ в 10 моль·л ⁻¹ NaOH ^а	4.2	-61.4	25.1	0.32	[80]
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ в 18 моль·л ⁻¹ NaOH ^а	4.2	-61.2	26.3	0.35	[80]
Rb_3NpO_5	4.2	-67.0	22.5	0.13	[79]
Cs_3NpO_5	4.2	-66.0	20.4	0.15	[79]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, А	4.2	-62.8	31	0.83	[73]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, В	4.2	-62.8	21	0.69	[73]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, А	4.2	-63	24	0.40	[34]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, В	4.2	-63	29	0.60	[34]
$\text{Co}(\text{en})_3\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4.2	-61.1	24.5	0.23	[41]
$\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4.2	-60.2	23.1	0.40	[41]
$\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4.2	-60.7	18.1	0.38	[41]
$\text{LiNpO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.2	-60	37.6	0	[48]
$\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	4.2	-62	31	0	[48]
KNpO_4	78	-59	36	~0	[75]
RbNO_4	4.2	-60.2	37.5	0.14	[79]
CsNpO_4	78	-58	33	0.20	[75]
CsNpO_4	4.2	-58.7	33.5	0.20	[70]
CsNpO_4	1.7	-60.4	34.3	0.14	[79]
CsNpO_4	4.2	-60.7	34.5	0.15	[79]
CsNpO_4	80	-60.3	33.8	0.14	[79]

^а В замороженном растворе.

^б Изомерный сдвиг относительно NpAl_2 . Согласно данным работ [41, 62], приведенным для соли Li_5NpO_6 , разница между изомерным сдвигом для поглотителя NpO_2 и NpAl_2 составляет ~6 $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$.

[73]. Объектами исследования стали: соединение $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, остаток после высушивания раствора Np(VII) в NaOH и продукт озонирования взвеси нептуната бария в щелочи, который содержал смесь Np(VII) (~30%) и Np(VI). Было установлено также, что изомерный сдвиг, относящийся к Np(VII), в спектрах всех образцов имеет более отрицательные значения по сравнению с любым соединением Np(VI), включая NpF_6 [74]. Это послужило в то время одним из подтверждений существования семивалентного состояния у нептуния. Позже были измерены и изучены спектры ЯГР многих соединений Np(VII) [34, 41, 48, 62, 64, 70, 73–83]. Результаты этих работ обобщены в докторской диссертации М. С. Григорьева [6] и ряде других публикаций [62,

74, 77, 81, 84]. Поэтому в настоящем обзоре приведен лишь краткий анализ исследований соединений Np(VII) методами ЯГР с учетом закономерностей, изложенных в отмеченных выше работах.

В табл. 6 перечислены соединения Np(VII), исследованные методом ЯГР, и приведены основные параметры их спектров: изомерный сдвиг относительно NpO_2 (δ), константа квадрупольного взаимодействия ($1/4e^2qQ$) и параметр асимметрии градиента электрического поля (ГЭП) (η).

Из представленных данных видно, что максимально отрицательный изомерный сдвиг наблюдается в спектре ЯГР $\text{Ba}_2\text{NaNpO}_6$. Близкое значение δ наблюдается и в спектре Li_5NpO_6 . Однако и в том, и в другом случае изомерный сдвиг по абсолютной

величине значительно отличается от расчетного значения для Np^{7+} ($-92 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ [73]), что обусловлено ковалентностью связей $\text{Np}-\text{O}$ в указанных соединениях. Наличие квадрупольного расщепления и ненулевое значение параметра асимметрии в спектре ЯГР Li_5NpO_6 и Na_3NpO_6 свидетельствуют о том, что анион NpO_6^{5-} не является идеальным октаэдром [41, 62, 84]. Он слегка вытянут по оси z и имеет ромбическое искажение в плоскости xy . Кроме того, не исключено, что атом Np находится не в центре симметрии аниона.

При переходе к производным анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, NpO_3^{3-} и NpO_4^- изомерный сдвиг по абсолютной величине уменьшается, что, несомненно, связано с ростом ковалентности связей $\text{Np}-\text{O}$ в указанной последовательности. Диапазон изменения δ в спектрах ЯГР перечисленных соединений Np(VII) находится в пределах от -72.8 до $-58 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ (относительно NpO_2). Он лишь в очень незначительной части перекрывается с диапазоном δ в спектрах соединений Np(VI) , верхнюю границу которого составляет δ для NpF_6 , равный $-60.7 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ [74, 84].

По величине изомерного сдвига соединения Np(VII) можно разбить на три группы. К первой из них следует отнести соли с анионами NpO_6^{5-} со средним значением δ в спектрах ЯГР порядка $-70 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Вторая группа включает производные анионов NpO_3^{3-} и $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ (кроме $\text{Li}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ [78]) и характеризуется средней величиной $\delta = -62.6 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. К третьей группе отнесены соединения $\text{MNpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\text{M} = \text{Li}-\text{Cs}$ со средним $\delta = -60 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Соединение $\text{Li}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ с аномально высокой абсолютной величиной δ , которая в пределах погрешности измерений совпадает с δ для Li_5NpO_6 [41], было получено высушиванием раствора Np(VII) в водном LiOH [78]. Видимо, при выбранном режиме сушки произошло превращение аниона $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ в NpO_6^{5-} . Это предположение подтверждается тем, что в спектрах ЯГР замороженных растворов Np(VII) в водном LiOH и NaOH [80] величины δ практически совпадают с изомерным сдвигом ($-61.5 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$) в спектре кристаллического $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [75].

Наличие квадрупольного расщепления в спектрах ЯГР соединений Np(VII) дополнительно подтверждает значительную ковалентность связей в КП Np данных солей. По ряду указанных выше трех групп соединений (производных анионов NpO_6^{5-} ,

$\text{NpO}_3^{3-} + [\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и NpO_4^-) константы квадрупольного взаимодействия, а следовательно, и ковалентность связей $\text{Np}-\text{O}$, существенно возрастают. Средние значения $1/4e^2qQ$ для этих групп соединений составляют ~ 8 , ~ 24 и $\sim 35 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Если сопоставить эти величины с приведенными выше средними значениями δ , то становится очевидной ранее отмеченная в работах [6, 76, 79] корреляция между изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением в спектрах ЯГР соединений Np(VII) . Следовательно, по результатам измерения δ и $1/4e^2qQ$ в спектре ЯГР соединения Np(VII) , структура которых не определена рентгенодифракционными методами, можно достаточно уверенно судить о его строении. Так, данные по δ и $1/4e^2qQ$ в спектрах $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [41] однозначно указывают, что в составе этих солей Np(VII) присутствует не как тригонально-бипирамидальные анионы NpO_3^{3-} , а в виде ионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с КЧ центрального атома 6. Поэтому формулы соединений $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) следует записывать как $\text{M}_3[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]_2 \cdot (n-2)\text{H}_2\text{O}$. Далее, исходя из аналогичных соображений, в солях Rb_3NpO_5 и Cs_3NpO_5 [79] КЧ атома Np равно 6, а его кислородное окружение представлено не тригональной, а тетрагональной бипирамидой. При этом, учитывая состав соединений, можно с уверенностью утверждать, что в структуре Rb_3NpO_5 и Cs_3NpO_5 КП Np(VII) связаны друг с другом мостиковыми атомами кислорода в цепочки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных в обзоре сведений видно, что к настоящему времени синтезировано большое количество разнообразных по составу, строению и свойствам соединений Np(VII) и Pu(VII) . Многие из них достаточно устойчивы и были получены в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурных исследований. Это позволило внести существенные уточнения в ранее высказанные суждения об особенностях химии актинидов в семи-валентном состоянии.

Все известные соединения An(VII) можно условно разделить на 3 группы: производные анионов AnO_6^{5-} , $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и AnO_4^- . При этом соединения первой группы получены только методом твердофазных реакций и ограничены солями M_5AnO_6 и

$\text{Ba}_2\text{MnPrO}_6$ ($M = \text{Li}$ или Na). Эти соединения не удалось выделить в виде монокристаллов, пригодных для РСА. Поэтому сведения об их строении получены на основе измерения эффекта Мессбауэра и по результатам РФА солей Na_5AnO_6 . Было определено, что анион AnO_6^{5-} является изолированным искаженным октаэдром, в котором присутствуют укороченные связи $\text{An}-\text{O}$ (в интервале 2.03–2.09 Å).

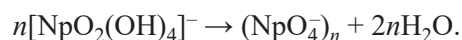
Вторая группа соединений An(VII) наиболее доступна и многочисленна. Она включает соли анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, в которых внешнесферными катионами могут быть однозарядные ионы (Li^+ – Cs^+ , смеси Na^+ с Rb^+ или Cs^+ , Li^+ с CN_3H_6^+), двухзарядные ионы щелочноземельных металлов или трехзарядные комплексные катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$. В эту группу следует также отнести цепочечные соединения $\text{MCo}(\text{NH}_3)_6\text{Np}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M^+ = \text{Li}, \text{Na}$) [43] и $\text{MnPrO}_4(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [44]. В этих соединениях анионы $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ связываются в цепочки через мостиковые атомы кислорода групп NpO_4 или гидроксил-ионов. Во всех соединениях данной группы кислородное окружение атомов Np или Pu представлено в виде тетрагональных бипирамид, искаженных в той или иной степени за счет воздействия водородных связей и внешнесферных катионов. Составными частями бипирамид служат четыре атома кислорода в экваториальной плоскости с укороченными связями $\text{An}-\text{O}$ (в пределах 1.88–1.90 Å) и два атома в вершинах с удлиненными расстояниями $\text{An}-\text{OH}$ (в интервале 2.31–2.37 Å). Значения $\text{An}-\text{O}$ в экваториальных группах AnO_4 близки к таковым в ионах AnO_2^+ . В этом плане проявляется своеобразная аналогия групп AnO_4 с «ильными» катионами AnO_2^+ и AnO_2^{2+} . С другой стороны, в анионах $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ гидроксильные ионы можно принять как лиганды, координированные группой AnO_4 , поскольку расстояние $\text{An}-\text{OH}$ близко к длине связей $\text{An}-\text{O}_{\text{lig}}$ в комплексах ионов AnO_2^+ и AnO_2^{2+} с кислородсодержащими лигандами. Поэтому в принципе не исключена возможность замещения OH -групп в анионах $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ на другие монодентатные лигады, хотя решение этой задачи сильно осложнено условиями существования указанных анионов (щелочные растворы) и их высокой окислительной способностью.

Из производных анионов AnO_4^- получены соединения MAnO_4 ($M = \text{K}-\text{Cs}$), кристаллизующиеся

из слабощелочных растворов, а также выделенные из растворов, близких к нейтральным (pH 6–11). Это соли $\text{MnPrO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{NpO}_2\text{OH}, \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6$ и R_4N с $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и C_4H_9) и $\text{M}(\text{NpO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M^{2+} = \text{Mg}-\text{Ba}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Ни одно из этих соединений не удалось приготовить в виде монокристаллов, пригодных для РСА. Поэтому сведения об их строении получены на основе измерений ИК спектров и РФА порошковых рентгенограмм хорошо закристаллизованных солей KNpO_4 и CsNpO_4 . В итоге сделан вывод, что основным элементом структур производных ионов NpO_4^- являются полимерные сетки, состоящие из линейных групп NpO_2^{3+} , каждая из которых содержит в экваториальной плоскости четыре мостиковых атома кислорода. Между сетками располагаются одно- или двухзарядные катионы и молекулы воды. Формирование нептуний-кислородных сеток в процессе осаждения производных анионов NpO_4^- , вероятно, протекает через промежуточное образование анионов $[\text{NpO}_2(\text{OH})_4]^-$ при подкислении щелочных растворов Np(VII) по схеме:



Затем анионы $[\text{NpO}_2(\text{OH})_4]^-$ быстро полимеризуются с отщеплением молекул воды:



Поскольку соли MAnO_4 ($M = \text{K}-\text{Cs}$) медленно кристаллизуются из щелочных растворов An(VII) , то можно заключить, что в таких растворах существует равновесие:



сильно смещенное влево и тем значительнее, чем выше концентрация щелочи. Поэтому скорость кристаллизации MAnO_4 резко замедляется с ростом $[\text{OH}^-]$.

Катион NpO_2^{3+} можно рассматривать как последний член гомологического ряда «ильных» групп $\text{AnO}_2^+ - \text{AnO}_2^{2+} - \text{AnO}_2^{3+}$. Его специфической особенностью является тот факт, что он идентифицирован только как фрагмент нептуний-кислородных сеток в структуре производных анионов NpO_4^- и как составная часть комплексного катиона $[\text{NpO}_2(\text{OH})_2]^+$, который является наиболее вероятной формой существования Np(VII) в кислых растворах [85]. В гидратированной форме в водных растворах NpO_2^{3+} не обнаружен вследствие очень быстрого восста-

новления и перехода в нептунил. Стабилизация его в солях анионов NpO_4^- обеспечивается прочностью связей с четырьмя мостиковыми атомами кислорода, выступающими в роли сильных лигандов, а в случае катиона $[\text{NpO}_2(\text{OH})_2]^+$ стабилизаторами выступают 2 иона гидроксила. Общей особенностью всех рассмотренных в обзоре соединений An(VII) является тот факт, что они являются солями только кислородсодержащих анионов, причем КЧ атомов Np и Pu всегда равно 6. Достоверные сведения о получении фторсодержащих соединений Np(VII) отсутствуют, хотя попытки в этом направлении предпринимались [86]. По-видимому, если гептафторид нептуния удастся получить, он окажется солью состава $[\text{NpF}_6^+]\text{F}^-$ [5]. Указанная особенность отражает существенное различие в составе и структуре соединений An(VII) , с одной стороны, и An(VI) и An(V) , с другой. В последних КЧ центральных атомов обычно равно 7 или 8 и реже 6, а в состав КП могут входить помимо кислорода атомы других элементов, чаще всего N , Cl и F .

Из других специфических черт препаративной химии An(VII) следует отметить использование щелочных сред для синтеза большинства соединений и наличие в их структуре уникальных групп AnO_4 с четырьмя укороченными связями $\text{An}-\text{O}$. В случае же An(V) и An(VI) соединения обычно выделяются из кислых или нейтральных сред и являются производными линейных групп AnO_2^+ и AnO_2^{2+} с двумя прочными связями $\text{An}=\text{O}$.

Из сравнения условий синтеза, состава и строения рассмотренных выше соединений An(VII) и соединений d -элементов в семивалентном состоянии можно отметить следующее. Только соли анионов AnO_6^{5-} проявляют определенное структурное сходство с аналогичными соединениями Re(VII) и Tc(VII) . Производные же анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и AnO_4^- по составу, строению и свойствам не имеют себе аналогов среди соединений семивалентных d -элементов. Последние обычно являются солями тетраэдрических анионов MO_4^- . Попытки синтеза производных анионов $[\text{ReO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ добавлением к раствору Re(VII) в крепком растворе NaOH избытка $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ привели к образованию соединения, состав которого выражался формулой $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ReO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, кристаллическая структура которого ранее была определена РСА [87]. Следова-

тельно, на основе изложенных выше соображений можно сделать вывод, что синтез и изучение соединений An(VII) полностью подтверждает ранее высказанное утверждение о принципиальном различии химии An(VII) и d -элементов в семивалентном состоянии [88].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177, № 1. С. 124.
2. Крот Н.Н., Мефодьева М.П., Смирнова Т.В., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1968. Т. 10, № 4. С. 412.
3. Keller C., Seiffert H. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1969. Vol. 5. P. 51.
4. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Спицын В.И. Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. М.: Наука, 1977. 149 с.
5. Keller C. Heptavalent Actinides // Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides / Eds A.J. Freeman, C. Keller. Elsevier, 1985. Vol. V. P.143.
6. Григорьев М.С. Дис. ... д.х.н. М.: ИФХ РАН, 1995.
7. Мефодьева М.П., Крот Н.Н., Афанасьева Т.В. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 245.
8. Bolvin H., Wahlgren U., Moll H., Reich T., Geipel G., Fanghänel T., Grenthe I. // J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. A105. P. 11441.
9. Williams C.W., Blaudeau J.-P., Sullivan J.C., Antonio M.R., Bursten B., Soderholm L. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 4346.
10. Antonio M.R., Williams C.W., Sullivan J.C., Skanthakumar S., Hu Y.J., Soderholm L. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. P. 5274.
11. Чайхорский А.А., Зеленцов С.С., Лейкина Э.В. // Радиохимия. 1972. Т. 14, № 4. С. 622.
12. Мефодьева М.П., Афанасьева Т.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1436.
13. Волков Ю.Ф., Томилин С.В., Висяцева Г.И., Капиуков И.И., Мефодьева М.П., Крот Н.Н., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 5. С. 690.
14. Томилин С.В., Волков Ю.Ф., Капиуков И.И., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 5. С. 704.
15. Томилин С.В., Волков Ю.Ф., Капиуков И.И., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 5. С. 710.

16. Томилин С.В., Волков Ю.Ф., Капиуков И.И., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 6. С. 862.
17. Grigoriev M.S., Krot N.N. // Acta Crystallogr. Sect. E. 2007. Vol. 63. P. i176.
18. Grigoriev M.S., Krot N.N. // Acta Crystallogr. Sect. E. 2008. Vol. 64. P. i6.
19. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Григорьев М.С., Перминов В.П. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 6. С. 491.
20. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Перминов В.П., Макаренков В.И. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 6. С. 481.
21. Grigoriev M.S., Krot N.N. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2009. Vol. 65. P. i91.
22. Томилин С.В., Волков Ю.Ф., Висяцева Г.И., Капиуков И.И. // Радиохимия. 1983. Т. 25, № 1. С. 58.
23. Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Старикова З.А., Полякова И.Н. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 3. С. 193.
24. Григорьев М.С., Батулин Н.А., Тананаев И.Г., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 1. С. 12.
25. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Григорьев М.С., Перминов В.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 3. С. 221.
26. Grigoriev M.S., Krot N.N. // Acta Crystallogr. Sect. E. 2007. Vol. 63. P. i108.
27. Григорьев М.С., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 3. С. 212.
28. Крот Н.Н., Григорьев М.С., Чарушникова И.А. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 5. С. 407.
29. Grigoriev M.S., Krot N.N. Plutonium Futures—The Science 2008: A Topical Conf. on Plutonium and the Actinides. Dijon, 2008. P. 282.
30. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 128.
31. Григорьев М.С., Крот Н.Н., Чарушникова И.А. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 3. С. 204.
32. Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 5. С. 447.
33. Крот Н.Н., Мефодьева М.П., Захарова Ф.А., Смирнова Т.В., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1968. Т. 10, № 6. С. 630.
34. Григорьев М.С., Гулев Б.Ф., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1986. Т. 28, № 6. С. 690.
35. Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Григорьев М.С., Макаренков В.И. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 2. С. 110.
36. Комков Ю.А., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1968. Т. 10, № 6. С. 625.
37. Захарова Ф.А., Орлова М.М., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1972. Т. 14, № 1. С. 123.
38. Gross. J. Diss. Univ. Stuttgart. KFK-1339. 1970.
39. Мефодьева М.П., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 2. С. 232.
40. Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Григорьев М.С. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 3. С. 193.
41. Fröhlich K., Gütlich P., Keller C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. P. 971.
42. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Бессонов А.А. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 1. С. 14.
43. Burns J. H., Baldwin W. H., Stokely J. R. // Inorg. Chem. 1973. Vol. 12, N 2. P. 466.
44. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Перминов В.П. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 385.
45. Nikonov M.V., Budantseva N.A., Fedoseev A.M. // Mendeleev Commun. 2001. Vol. 11. P. 102.
46. Мефодьева М.П., Крот Н.Н., Гельман А.Д., Афанасьева Т.В. // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 1. С. 93.
47. Чайхорский А.А., Лейкина Э.В. // Радиохимия. 1972. Т. 14, № 3. С. 378.
48. Ananyev A.V., Grigoriev M.S., Krot N.N. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1980. Vol. 44, N 4. P. 217.
49. Дзюбенко В.И., Караваев С.А., Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. С. 1362.
50. Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Бессонов А.А., Шиллов В.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 2. С. 118.
51. Никонов М.В., Тананаев И.Г., Чарушникова И.А. // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 1. С. 10.
52. Григорьев М.С., Глазунов М.П., Крот Н.Н., Гавриш А.А., Шах Г.Е. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 5. С. 665.
53. Reis A.H., Hoekstra H.R., Gebert E., Peterson S.W. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 1481.
54. Мефодьева М.П., Крот Н.Н. Соединения трансуранных элементов. М.: Наука, 1987. С. 227.
55. Nikonov M., Bessonov A. // Int. Conf. Actinides-93: Abstracts. Santa Fe (USA), 1993. P. 96.
56. Дзюбенко В.И., Караваев С.А., Перетрухин В.Ф. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. С. 147.
57. Никонов М.В., Бессонов А.А., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 3. С. 237.
58. Keller C., Seiffert H. // Angew. Chem. 1969. Bd 81, Hf. 8. S. 294.
59. Awasthi S.K., Martinot L., Fuger J., Duyckaerts G. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1971. Vol. 7. P. 145.
60. Keller C., Koch L., Walter K.H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. Vol. 27. P. 1205.
61. Smith A. L., Raison P. E., Konings R.J.M. // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 413. P. 114.
62. Smith A.L., Hen A., Raison P.E., Colineau E., Griveau J.-C., Magnani N., Sanchez J.-P., Konings R.J.M., Caciuffo R., Cheetham A.K. // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 4556.
63. Smith A. L., Martin P., Prieur D., Scheinost A.C., Raison P.E., Cheetham A.K., Konings R.J.M. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. P. 1569.
64. Mors L.R., Appelman E.H., Gerz R. R., Martin-Rovet D. // J. Alloys Compd. 1994. Vol. 203. P. 289.
65. Pagès M., Nectoux F., Freundlich W. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1971. Vol. 7. P. 155.

66. *Pagès M., Nectoux F., Freundlich W.* // *Compt. Rend. Ser. C.* 1971. Vol. 272. P. 1968.
67. *Pagès M., Nectoux F., Freundlich W.* // *Compt. Rend. Ser. C.* 1971. Vol. 273. P. 978.
68. *Kanellakopoulos B., Henrich E., Keller C., Baumgärtner F., König E., Desai V.P.* // *Chem. Phys.* 1980. Vol. 53. P. 197.
69. *Цивадзе А.Ю., Крот Н.Н.* // *Радиохимия.* 1972. Т. 14, № 4. С. 629.
70. *Григорьев М.С., Глазунов М.П., Мефодьева М.П., Крот Н.Н., Макаров Е.Ф., Пермяков Ю.В., Земсков Б.Г.* // *Радиохимия.* 1979. Т. 21, № 5. С. 659.
71. *Чайхорский А.А., Романов Г.А.* // *Радиохимия.* 1969. Т. 11, № 5. С. 598.
72. *Казин П.Е., Тананаев И.Г.* // *Радиохимия.* 1989. Т. 31, № 4. С. 59.
73. *Stone J.A., Pillinger W.L., Karraker D.G.* // *Inorg. Chem.* 1969. Vol. 8. P. 2519.
74. *Kalvius G.M.* *Mössbauer Spectroscopy and Its Applications.* Vienna: IAEA, 1972. P. 169–196.
75. *Григорьев М.С., Глазунов М.П., Крот Н.Н.* XIII Всесоюз. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: Тез. докл. М.: Наука, 1978. С. 105.
76. *Jové J., Gal J., Pagès M., Potzel W.* // *27^{èmes} Journées des Actinides: Program and Abstracts.* Dijon (France), Apr. 26–29, 1997. P. 47.
77. *Чайхорский А.А.* // *Радиохимия.* 1975. Т. 17, № 6. С. 910.
78. *Илятов К.В., Матузенко М.Ю., Крижанский Л.М., Чайхорский А.А.* // *Радиохимия.* 1975. Т. 17, № 6. С. 905.
79. *Friedt J.M., Shenoy G.K., Pagès M.J.* // *Phys. Chem. Solids.* 1978. Vol. 39. P. 1313.
80. *Григорьев М.С., Ананьев А.В.* *Прикладная ядерная спектроскопия.* Вып.12. М.: Энергоиздат, 1983. С. 230.
81. *Dunlap B.D., Kalvius G.M.* // *Handbook on Physics and Chemistry of the Actinides.* Vol. 2 / Eds A.J. Freeman, J.W. Lander. Amsterdam, 1985.
82. *Bickel M., Kanellakopoulos B., Appel H., Heffner H., Geggus S.* // *J. Less-Common Met.* 1986. Vol. 121. P. 291.
83. *Jové J., He L., Proust J., Pagès M., Pyykkö P.* // *J. Alloys Compd.* 1991. Vol. 177. P. 285.
84. *Kalvius G.M., Dunlop B.D., Asch L., Weigel F.* // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178. P. 545.
85. *Спицын В.И., Ионова Г.В., Киселева А.А.* // *ЖНХ.* 1986. Т. 31. С. 1492.
86. *Дробышевский Ю.В., Прусаков В.Н., Серик В.Ф., Соколов В.Б.* // *Радиохимия.* 1980. Т. 22, № 4. С. 591.
87. *Байдина И.А., Филатов Е.Ю., Макотченко Е.В., Смоленцев А.И.* // *ЖСХ.* 2012. Т. 53, № 1. С. 117.
88. *Крот Н.Н., Гельман А.Д., Спицын В.И.* // *ЖНХ.* 1969. Т. 14, № 10. С. 2633.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДИОКСИДОВ (*О*-ФЕНИЛЕНОКСИМЕТИЛЕН)ДИФОСФИНОВ НА ИХ ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К U(VI), Th(IV) И РЗЭ(III) В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. А. Н. Туранов^{а,*}, В. К. Карандашев^б, А. Н. Яркевич^в,
Д. В. Баулин^г, В. Е. Баулин^г

^а Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2

^б Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 6

^в Институт физиологически активных веществ РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., Северный проезд, д. 1

^г Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

* e-mail: turanov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 12.10.2020, после доработки 28.12.2020, принята к публикации 30.12.2020

Изучена экстракция микроколичеств U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами диоксидов (*о*-фениленоксиметилен)дифосфинов с фенильными и бутильными заместителями при атоме фосфора во фрагменте $\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2$. Определена стехиометрия извлекаемых комплексов. Рассмотрено влияние строения экстрагента, концентрации HNO_3 в водной фазе и природы органического растворителя на эффективность извлечения ионов РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в органическую фазу. Представленные данные показали, что фосфорильные группы в молекуле диоксида (*о*-фениленоксиметилен)дифосфина неэквивалентны. В отличие от заметного снижения эффективности экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов при замене фенильных радикалов на бутильные в фосфорильной группе $\text{P}(\text{O})\text{R}_2$, непосредственно присоединенной к фениленовому кольцу, замена в молекуле диоксида фрагмента $\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ на $\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Bu}_2$ лишь незначительно снижает коэффициенты распределения РЗЭ(III) в таких средах. В то же время эффективность экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов при такой замене возрастает.

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), РЗЭ(III), диоксиды (*о*-фениленоксиметилен)дифосфинов.

DOI: 10.31857/S0033831122010026

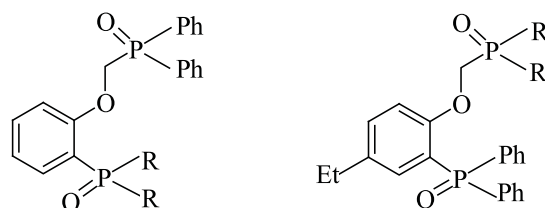
Экстракционные методы широко используются для извлечения, концентрирования и разделения актинидов и редкоземельных элементов (РЗЭ) из азотнокислых растворов, получаемых при переработке отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают полидентатные нейтральные фосфорорганические соединения [2, 3], среди которых наиболее детально изучены замещенные

диоксиды метилендифосфинов [4], оксиды (диалкилкарбамоилметил)диарилфосфинов (КМФО) [5] и их производные [6], *N*-дифенилфосфорил-*N'*-алкилмочевины [7], фосфорилированные каликсарены [8, 9], фосфорилированные пиридин-*N*-оксиды [10], а также ациклические аналоги краун-эфиров – поданды с амидными [11–13] или фосфорильными [14–16] концевыми группами.

Экстракционная способность и селективность фосфорилсодержащих подандов (ФП) существенно зависит от длины полиэфирной цепи, структуры мостика между эфирным атомом кислорода и РО-группой, а также природы заместителя при атомах фосфора [14–16]. В ряде случаев замена алкиленового мостика в молекулах диоксидов тетрафенилалкилендифосфинов на этиленгликолевые фрагменты приводит к повышению экстракционной способности соответствующих ФП по отношению к РЗЭ(III) [16]. Среди этих соединений диоксиды тетраарилзамещенных (*o*-фениленоксиметилен)дифосфинов обладают наиболее высокой экстракционной способностью по отношению к ионам актинидов и РЗЭ(III) [16], превосходя таковую КМФО. В изученных ранее системах с диоксидами (*o*-фениленоксиметилен)дифосфинов **I** и **II** замена фенильных заместителей при фосфорильной группе, непосредственно соединенной с *o*-фениленовым фрагментом, на бутильные приводит к резкому снижению экстракционной способности соединения **II** по отношению к Am(III) и РЗЭ(III) в азотнокислых средах [14]. Это связано с проявлением в системах с реагентами **I** и **II** эффекта аномального арильного упрочнения экстрагируемых комплексов (ЭААУ) [17], обнаруженного ранее в системах с диоксидами метилендифосфинов [4] и КМФО [5]. Не меньший интерес представляет выяснение особенностей влияния заместителей в фосфорильной группе, отделенной от *o*-фениленового фрагмента оксиметиленовым мостиком, на экстракционную способность реагентов в азотнокислых средах, так как ранее методом рентгеноструктурного анализа показано, что фосфорильные группы в молекуле диоксида **III** не эквивалентны [18, 19]. В настоящей работе изучено влияние природы заместителя при неэквивалентных фосфорильных группах диоксидов (*o*-фениленоксиметилен)дифосфинов на их экстракционную способность по отношению к U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в азотнокислых средах.

С этой целью исследованы некоторые закономерности межфазного распределения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) между водными растворами HNO₃ и растворами соединений **III** и **IV** в 1,2-дихлорэтано (Схема 1).

Схема 1.

**I** (R = Ph); **II** (R = Bu)**III** (R = Ph); **IV** (R = Bu)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окись ((2-(дифенилфосфорил)-4-этилфеноксид)метил)дифенилфосфина III получали ранее описанным методом [19], синтез соединения **IV** приведен ниже.

Окись дибутил ((2-(дифенилфосфорил)-4-этилфеноксид)метил) фосфина IV. К суспензии 1.39 г (4.32 ммоль) 2-дифенилфосфорил-4-этилфенола [20] в 35 мл сухого диоксана добавляли 1.40 г (4.33 ммоль) свежепрокаленного карбоната цезия, нагревали до 100°C, перемешивали 0.5 ч, затем добавляли 0.97 г (4.3 ммоль) дибутил(хлорметил)фосфиноксида [21]. Смесь перемешивали при кипении 20 ч и упаривали в вакууме. К остатку добавляли 20 мл воды, подкисляли концентрированной HCl до pH 1 и полученную смесь экстрагировали CHCl₃ (3 × 20 мл). Экстракт последовательно промывали разбавленной (1 : 2) HCl (3 × 20 мл), водой (2 × 20 мл) и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем марки L, элюент CHCl₃ и CHCl₃-*i*-PrOH (10 : 1). Выделено 0.88 г соединения **IV**, выход 42%, т. пл. 140–142°C (диэтиловый эфир). Найдено, %: C 69.95, 70.19; H 7.61, 7.74; P 12.28, 12.39. C₂₉H₃₈O₃P₂. Вычислено, %: C 70.15; H 7.71; P 12.48. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 0.87 м (6H, 2CH₃-CH₂CH₂CH₂); 1.08 т (3H, CH₃-CH₂Ar, ³J_{H-H} = 7.2 Гц); 1.41 м (12H, 2CH₃-CH₂CH₂CH₂); 2.49 к (2H, CH₃-CH₂Ar, ³J_{H-H} = 7.5 Гц); 4.15 д (2H, OCH₂P, ²J_{H-P} = 7.6 Гц); 6.86 д (1H, ²J_{H-P} = 7.6 Гц, Ar-H); 6.98 м (1H, Ar-H); 7.50 м (7H, 1 Ar-H + 6H Ph-H); 7.64 м (4H, Ph-H). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ, м.д.: 29.36; 49.87.

Таблица 1. Эффективные константы экстракции HNO_3 растворами соединений **I–IV** в дихлорэтане

Соединение	K_1	K_2
I	2.70 [14]	0.23 [14]
II	8.03 [14]	1.03 [14]
III	2.80 ± 0.13	0.26 ± 0.02
IV	9.18 ± 0.43	1.52 ± 0.08

В качестве органического разбавителя использовали 1,2-дихлорэтан марки х.ч. без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов готовили по точным навескам.

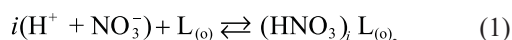
Распределение РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали на модельных растворах 0.1–7.0 моль/л HNO_3 . Водные растворы U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO_3 . Исходная концентрация ионов металлов составляла 2×10^{-6} моль/л. Контакт фаз осуществляли при комнатной температуре на роторном аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения элементов (D) в экстракционных системах.

Концентрацию U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Elemental, США). Содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%.

Концентрацию HNO_3 в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH, в органической фазе – таким же образом после реэкстракции HNO_3 водой. Параллельно определяли содержание HNO_3 в органической фазе при экстракции кислоты чистым дихлорэтаном (холостой опыт). Результаты холостого опыта учитывали при расчете общей концентрации комплексов HNO_3 с экстрагентом в органической фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс экстракции ионов металлов из азотно-кислых растворов нейтральными фосфорорганическими соединениями сопровождается взаимодействием HNO_3 с экстрагентом. Поэтому предварительно исследована экстракция HNO_3 растворами соединений **III** и **IV**. Данные по распределению HNO_3 между ее водными растворами и растворами соединений **III** и **IV** в дихлорэтане указывают на то, что при $[\text{HNO}_3] > 2$ моль/л отношение концентрации HNO_3 , связанной в комплексы с экстрагентом, и исходной концентрации экстрагента в органической фазе превышает 1. Полагая, что в органическую фазу переходят комплексы экстрагента (L) с одной и двумя молекулами азотной кислоты, процесс экстракции HNO_3 может быть описан уравнениями



где символами (o) обозначены компоненты органической фазы, $i = 1$ и 2 – число молекул HNO_3 в экстрагируемом сольвате. Эффективные константы экстракции HNO_3 (K_1 и K_2) выражаются как

$$K_i = [(\text{HNO}_3)_i \text{L}] / ([\text{L}] a^i), \quad (2)$$

где a – активность HNO_3 в равновесной водной фазе ($a = [\text{H}^+][\text{NO}_3^-] \gamma_{\pm}^2$); $[\text{L}]$ – равновесная концентрация свободного экстрагента в органической фазе). Значения K_1 и K_2 , рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнения

$$y/[L]_{(\text{исх})} = (K_1 a + 2K_2 a^2) / (1 + K_1 a + K_2 a^2), \quad (3)$$

где y – общая концентрация комплексов HNO_3 с экстрагентом в органической фазе, $[L]_{(\text{исх})}$ – исходная концентрация экстрагента, приведены в табл. 1. Там же для сравнения приведены значения K_1 и K_2 для соединений **I** и **II**. Соединения **II** и **IV** с бутильными заместителями при атомах фосфора проявляют более высокую экстракционную способность по отношению к HNO_3 , чем их фенилзамещенные аналоги **I** и **III**, что связано с увеличением донорной способности группы P=O по мере снижения электроотрицательности заместителей при атоме фосфора [22]. Это приводит к более заметному снижению концентрации свободного экстрагента **II** или **IV** в органической фазе, чем в системах с реагентами **I** и **III**.

При экстракции U(VI) и Th(IV) растворами соединений **III** и **IV** в дихлорэтано зависимость коэффициентов распределения U(VI) и Th(IV) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе характеризуются кривыми с максимумами (рис. 1). Это связано с высаливающим действием ионов NO_3^- и соэкстракцией HNO_3 , приводящей к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе, и соответствует экстракции ионов U(VI) и Th(IV) в виде координационно-сольватированных нитратов. Смещение положения максимума на кривой зависимости D – $[\text{HNO}_3]$ в область меньшей кислотности водной фазы при экстракции U(VI) и Th(IV) растворами бутилзамещенного диоксида **IV** соответствует увеличению основности этого соединения по сравнению с его фенилзамещенным аналогом **III**. В диапазоне концентрации HNO_3 0.1–5 моль/л значения D_U и D_{Th} при экстракции диоксидом **IV** заметно выше, чем при экстракции соединением **III** (рис. 1). Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные показали, что соединения **III** и **IV** экстрагируют U(VI) из азотнокислых растворов в форме моно- и дисольватов (тангенс угла наклона зависимости $\lg D_U - \lg [L]$ равен 1.48 ± 0.08) (см. Дополнительные материалы, рис. S1). В аналогичных условиях диоксиды **I** и **II** также экстрагируют U(VI) в виде моно- и дисольватов [23]. Ионы Th(IV) экстрагируются соединением **IV** из раствора 3 моль/л HNO_3 в основном в виде дисольватов (тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Th}} - \lg [L]$ равен 1.93 ± 0.08), а соединением **III** – в виде моно- и дисольватов (тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Th}} - \lg [L]$ равен 1.78 ± 0.08) (рис. S1). Такое различие в стехиометрии может быть связано с тем, что алкильные заместители (соединение **IV**) создают большие пространственные препятствия вращению фрагментов $\text{R}_2\text{P}(\text{O})$ вокруг связи C–P по сравнению с фенильными (соединение **III**) [24].

Для сравнения экстракционной способности соединений **I–IV** по отношению к U(VI) и Th(IV), а также фактора разделения тория и урана ($\beta_{\text{Th/U}} = D_{\text{Th}}/D_U$) в табл. 2 представлены данные по экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов в сопоставимых условиях. Введение этильного заместителя в 4-е положение фениленового фрагмента диоксида **III** приводит к повышению растворимо-

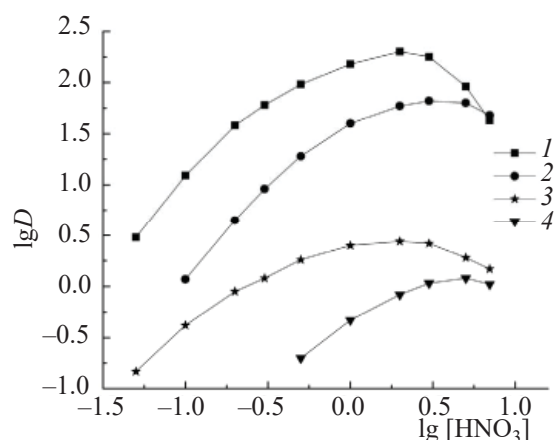


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1, 2) и U(VI) (3, 4) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.002 моль/л соединений **IV** (1, 3) и **III** (2, 4) в дихлорэтано.

сти реагента в органических растворителях и снижению перехода его в водную фазу по сравнению с соединением **I** [19], однако мало влияет на изменение его экстракционной способности по отношению к U(VI) и Th(IV). Эффективность экстракции U(VI) бутилзамещенными диоксидами **II** и **IV** несколько выше, чем их фенилзамещенными аналогами **I** и **III**. Однако такое увеличение значений D_U (в 1.3–2.4 раза) значительно меньше, чем при замене в молекуле монодентатных фосфорорганических экстрагентов двух фенильных радикалов на алкильные, когда константа экстракции урана увеличивалась в 300 раз [25].

При экстракции Th(IV) из азотнокислых растворов замена в молекуле диоксида **II** бутильных радикалов при атоме фосфора на фенильные приводит к заметному повышению D_{Th} для диоксида **I**: отношение $D_{\text{Th}}(\text{I})/D_{\text{Th}}(\text{II}) = 31$. Напротив, аналогичная замена радикалов при атоме фосфора, соединенного с фениленовым фрагментом оксиметиленовым мостиком, в молекуле диоксида **IV** приводит к некоторому снижению величины D_{Th} для диоксида **III**: $D_{\text{Th}}(\text{III})/D_{\text{Th}}(\text{IV}) = 0.37$. Соответственно, бутилза-

Таблица 2. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при их экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 растворами 0.002 моль/л экстрагентов в дихлорэтано

Экстрагент	$\lg D_{\text{Th}}$	$\lg D_U$	$\beta_{\text{Th/U}}$
I [23]	1.81	0.05	57.5
II [23]	0.32	–0.16	3.02
III	1.82	0.03	61.6
IV	2.25	0.42	67.6

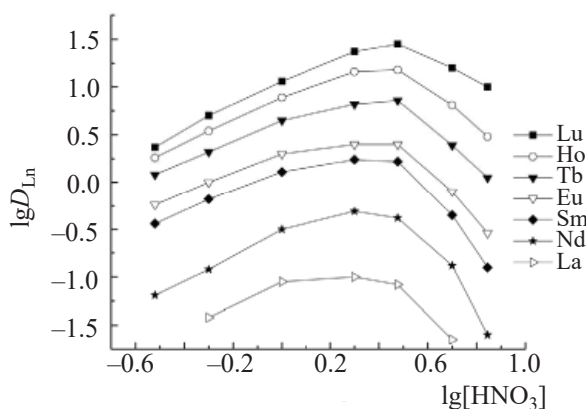


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединения III в дихлорэтане.

мещенный диоксид IV экстрагирует Th(IV) значительно более эффективно, чем бутилзамещенный диоксид II: $D_{\text{Th(IV)}}/D_{\text{Th(II)}} = 85$. Следовательно, положение бутильных радикалов при атоме фосфора в молекуле диоксидов II и IV существенно влияет на эффективность экстракции и величину $\beta_{\text{Th/IV}}$ (табл. 2).

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на изменение коэффициентов распределения РЗЭ(III) при экстракции растворами соединений III и IV в дихлорэтане (рис. 2, 3). Для этих двух реагентов получены зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ с максимумом, что связано с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой, а также изменением коэффициентов активности нитратов РЗЭ(III) в зависимости от концентрации HNO_3 . Положение максимума смещается в область более высокой кислотности водной фазы по мере увеличения атомного номера (Z) РЗЭ, что связано с увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z . Это приводит к увеличению коэффициента разделения Lu/La, $\beta_{\text{Lu/La}} = D_{\text{Lu}}/D_{\text{La}}$, с ростом концентрации HNO_3 (рис. 2, 3). Аналогичный характер зависимостей $D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ отмечался при экстракции РЗЭ(III) растворами соединений I и II в виде координационно-сольватированных нитратов [15].

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные

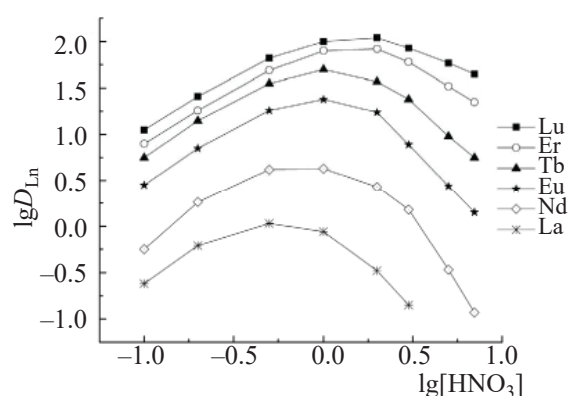


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.1 моль/л соединения IV в дихлорэтане.

(см. Дополнительные материалы, рис. S2, S3) показали, что РЗЭ(III) экстрагируются этими соединениями в виде смеси моно- и дисольватов. В виде комплексов такой же стехиометрии РЗЭ(III) экстрагируются растворами соединений I и II в дихлорэтане [15]. Исходя из полученных данных, процесс экстракции ионов РЗЭ(III) из растворов HNO_3 умеренной концентрации соединениями III и IV в дихлорэтане может быть описан уравнениями:



Эффективные константы экстракции РЗЭ(III) (K_1^{Ln} и K_2^{Ln}) рассчитаны нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнения

$$D_{\text{Ln}} = [\text{NO}_3^-]^3 \gamma_{\pm}^4 (K_1^{\text{Ln}} [\text{L}]_{\text{o}} f^{-1} + K_2^{\text{Ln}} [\text{L}]_{\text{o}}^2 f^{-2}), \quad (6)$$

где γ_{\pm} – коэффициент активности соответствующего нитрата РЗЭ(III) [26], f – поправка на связывание экстрагента азотной кислотой ($f = 1 + K_1 a + K_2 a^2$), приведены в табл. 3. Там же для сравнения приведены значения K_2^{Ln} для соединений I и II.

При экстракции РЗЭ(III) соединениями I–IV из растворов с умеренной концентрацией HNO_3 наблюдается тенденция увеличения эффективности экстракции РЗЭ(III) с увеличением Z . Это связано с увеличением устойчивости комплексов РЗЭ(III) с жесткими (по Пирсону) лигандами по мере увеличения плотности заряда ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z .

Экстракционная способность тетрафенилзамещенных диоксидов I и III по отношению к РЗЭ(III)

Таблица 3. Эффективные константы экстракции РЗЭ(III) из растворов HNO₃ растворами соединений I–IV в дихлорэтане

Ln(III)	$\lg K_1^{Ln(III)}$	$\lg K_2^{Ln(III)}$	$\lg K_1^{Ln(IV)}$	$\lg K_2^{Ln(IV)}$	$\lg K_2^{Ln(I)}$ [15]	$\lg K_2^{Ln(II)}$ [15]
La(III)	2.52	6.67	2.48	6.11	6.96	5.01
Ce(III)	2.87	7.01	3.04	6.67	7.16	5.10
Pr(III)	3.06	7.22	3.27	6.91	7.40	5.25
Nd(III)	3.20	7.35	3.48	7.12	7.68	5.49
Sm(III)	3.75	7.95	4.03	7.67	7.86	5.66
Eu(III)	3.92	8.09	4.13	7.77	8.01	5.76
Gd(III)	3.93	8.08	3.99	7.63	4.94	5.56
Tb(III)	4.32	8.45	4.55	8.19	8.38	5.80
Dy(III)	4.39	8.54	4.64	8.28	8.49	5.84
Ho(III)	4.42	8.55	4.63	8.26	5.01	5.84
Er(III)	4.41	8.56	4.64	8.27	8.66	5.91
Tm(III)	4.45	8.60	4.68	8.32	8.64	5.86
Yb(III)	4.46	8.61	4.70	8.33	8.62	5.81
Lu(III)	4.47	8.62	4.68	8.31	8.62	5.68

выше, чем их дибутилзамещенных аналогов II и IV. При этом замена фенильных радикалов при атоме фосфора, непосредственно присоединенного к фениленовому кольцу, на бутильные радикалы приводит к значительно большему снижению значений K_1^{Ln} и K_2^{Ln} , чем при замене в молекуле диоксида III фрагмента $OCH_2P(O)Ph_2$ на $OCH_2P(O)Bu_2$ (диоксид IV). Соответственно, величина ЭААУ, выражаемая как отношение констант экстракции комплексов металлов одинаковой стехиометрии, при экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов диоксидами I и II ($K_2^{Eu(I)}/K_2^{Eu(II)} = 178$ [15]) значительно выше, чем в системе с диоксидами III и IV ($K_2^{Eu(III)}/K_2^{Eu(IV)} = 2.09$). По-видимому, фосфорильная группа фрагмента $OCH_2P(O)R_2$ ($R = \text{фенил, бутил}$) молекул диоксидов III и IV менее чувствительна к изменению характера заместителя при атоме фосфора, чем фосфорильная группа $P(O)R_2$, непосредственно соединенная с фениленовым фрагментом в экстрагентах I и II.

Представленные данные показали, что фосфорильные группы в молекуле диоксида (*o*-фениленоксиметил)дифосфина неэквивалентны. Замена в молекуле диоксида III фрагмента $OCH_2P(O)Ph_2$ на $OCH_2P(O)Bu_2$ приводит к увеличению эффективности экстракции U(VI) и Th(IV) диоксидом IV из азотнокислых растворов и снижению коэффициентов распределения РЗЭ(III) в таких средах. Эффект аномального арильного упрочнения экстрагуемых комплексов в системе с диоксидами III

и IV проявляется в значительно меньшей степени, чем в системе с диоксидами I и II, в которых замена бутильных радикалов на фенильные происходит в фосфорильной группе, непосредственно соединенной с фениленовым фрагментом.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Института физиологически активных веществ РАН (тема № 0090-2019-0008) и Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-24069).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0033831122010026 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myasoedov B.F., Kalmykov S.N.* // *Mendeleev Commun.* 2015. Vol. 25, N 5. P. 319.
2. *Аляпишев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А.* // *Успехи химии.* 2016. Т. 85, № 9. С. 943. [*Alyapyshev M Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. <https://doi.org/10.1070/RCR4588>]
3. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229.
4. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А.* // *Радиохимия.* 1986. Т. 28, № 3. С. 407.
5. *ЧмUTOва М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф.* // *Радиохимия.* 1999. Т. 41, № 4. С. 331.
6. *Sartain H.T., McGraw S.N., Lawrence C.L.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2015. Vol. 426. P. 126.
7. *Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Баулина Т.В., Петровский П.В., Матросов Е.И., Лысенко К.А., Григорьев М.С., Сафиулина А.М., Моргалюк В.П., Летюшов А.А., Тананаев И.Г., Нифантьев Э.Е., Мясоедов Б.Ф.* // *Росс. хим. журн.* 2010. Т. 54, № 3. С. 45.
8. *Смирнов И.В., Караван М.Д., Ефремова Т.И., Бабаин В.А., Мирошниченко С.И., Черенок С.А., Кальченко В.И.* // *Радиохимия.* 2007. Т. 49, № 5. С. 423.
9. *Kamenik J., Sebesta F., John J., Bohmer V., Rudzevich V., Gruner B.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 304. P. 313. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3543-x>
10. *Ouizem S., Rosrio-Amorin D., Dickie D.A., Paine R.T., de Bettencourt-Dias A., Hay B.P., Podair J., Delmau L.H.* // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. P. 8368. <https://doi.org/10.1039/C3DT53611D>
11. *Sasaki Y., Sugo Y., Morita K., Nash K.L.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. Vol. 33. P. 625. <https://doi.org/10.1080/07366299.2015.1087209>
12. *Campbell E., Holfeltz V.E., Hall G.B., Nash K.L., Lumetta G.J., Levitskaia T.G.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2018. Vol. 36. P. 331.
13. *Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leoncini A., Ali S. M., Singhadeb A., Huskens J., Verboom W.* // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 11355. <https://doi.org/10.1039/C7DT03831C>
14. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Евсеева Н.К., Баулин В.Е., Ушакова А.П.* // *Радиохимия.* 1999. Т. 41, № 3. С. 219.
15. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1999. Vol. 17. P. 1423. <https://doi.org/10.1080/07366299908934656>
16. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Yarkevich A.N., Safronova Z.V.* // *Solvent. Extr. Ion Exch.* 2009. Vol. 27. P. 551.
17. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Юдина К.С.* // *ДАН СССР.* 1975. Т. 222, № 5. С. 1151.
18. *Демин С.В., Нефедов С.Е., Баулин В.Е., Демина Л.И., Цивадзе А.Ю.* // *Координац. химия.* 2013. Т. 39, № 4. С. 223.
19. *Демин С.В., Жилов В.И., Нефедов С.Е., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.* // *ЖНХ.* 2012. Т. 57, № 6. С. 970. [*Demin S.V., Nefedov S.E., Zhilov V.I. Baulin V.E., Tsvadze A.Y.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57, N 6. P. 897–902. <https://doi.org/10.1134/S0036023612060095>]
20. *Shuvaev S., Kotova O., Utochnikova V., Vaschenko A., Puntus L., Baulin V., Kuzmina N., Tsvadze A.* // *Inorg. Chem. Comm.* 2012. Vol. 20. P. 73–76. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.02.020>
21. *Евреинов В.И., Сафронова З.В., Яркевич А.Н., Харитонов А.В., Бондаренко Н.А., Цветков Е.Н.* // *ЖОХ.* 1999. Т.69, № 7. С. 1088–1092. [*Evreinov V.I., Safronova Z.V., Yarkevich A.N., Kharitonov A.V., Bondarenko N.A., Tsvetkov E.N.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 1999. Vol. 69, N 7. P. 1047].
22. *Розен А.М., Беркман З.А., Бертина Л.Э., Денисов Д.А., Зарубин А.И., Косых В.Г., Николотова З.И., Писарева С.А., Юдина К.С.* // *Радиохимия.* 1976. Т. 18, № 4. С. 493.
23. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Федосеев А.М., Радыгина Н.И., Баулин В.Е.* // *Радиохимия.* 2005. Т. 47. № 2. С. 158.
24. *Цветков Е.Н., Евреинов В.И., Бондаренко Н.А., Сафронова З.В.* // *ЖОХ.* 1996. Т. 66, № 7. С. 1081.
25. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А.* // *ЖНХ.* 1979. Т. 24, № 6. С. 1642.
26. *Власов В.С., Розен А.М.* // *Радиохимия.* 1988. Т. 30, № 1. С. 146.

ЖИДКОСТНАЯ ДЕЗАКТИВАЦИИ УЗЛОВ ОБОРУДОВАНИЯ В РАСТВОРАХ С КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯМИ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И КОМБИНИРОВАННОЙ ИНТЕНСИФИКАЦИЕЙ ПРОЦЕССА

© 2022 г. И. В. Кузнецов, М. Ю. Каленова, О. Н. Будин*, А. С. Щепин,
Р. В. Сапрыкин, И. М. Мельникова

*Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии,
115409, Москва, Каширское шоссе, д. 33
* e-mail: o.n.budin@gmail.com*

Поступила в редакцию 19.11.2020, после доработки 20.02.2021, принята к публикации 25.02.2021

Проведены эксперименты по жидкостной дезактивации имитаторов радиационно-загрязненного металлического оборудования с ультразвуковой и электрохимической интенсификацией процесса. Испытания проводили с прототипом промышленного аппарата, предполагающегося к использованию в составе модуля переработки отработавшего ядерного топлива опытно-демонстрационного энергокомплекса. Установлено, что в среде нагретого до 65°C дезактивирующего раствора, содержащего 15 мас% HNO₃ и 0.5 мас% Трилона Б, наибольшая эффективность очистки достигается в комбинированном режиме воздействия (ультразвук + электрохимия). Оптимальное время обработки составляет 20 мин при электрохимической интенсификации процесса и от 5 до 15 мин – при комбинированной в зависимости от характера исходного загрязнения. Остаточные содержания урана составили 145–181 мг/м² металлической поверхности. Установлено, что при длительности электрохимического воздействия свыше 20 мин эффективность дезактивации снижается вследствие обратной сорбции уранатных гидроксокомплексов. Показано негативное влияние повышения содержания урана в дезактивирующем растворе на эффективность очистки.

Ключевые слова: дезактивация, радиоактивное загрязнение, ультразвук, электрохимия, ванна, уран, азотная кислота, Трилон Б, металлические радиоактивные отходы.

DOI: 10.31857/S0033831122010038

На сегодняшний день одной из важнейших российских разработок в области развития атомной энергетики является замыкание ядерного топливного цикла. Реализация данной концепции осуществляется в рамках проектного направления «Прорыв», предполагающего создание опытно-демонстрационного энергокомплекса (ОДЭК) на технологической площадке Сибирского химического комбината, включающего энергоблок на основе быстрого реактора (БР) естественной безопасности, модуль переработки (МП) отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и обращения с радиоактивными от-

ходами (РАО) и модуль фабрикаци/рефабрикаци (МФР).

Предполагается, что оборудование ОДЭК, выводимое из эксплуатации, будет характеризоваться высокой степенью загрязнения α-, β- и γ-излучающими радионуклидами. Согласно экспертной оценке, удельная активность оборудования МП ОДЭК, направляемого на дезактивацию, может достигать 3×10¹¹ Бк/кг [1] что позволяет отнести его к РАО 2-го класса. Их окончательное удаление подразумевает захоронение в глубинных геологических формациях, что существенно дороже обращения с отходами 3-го и 4-го классов, подлежащих разме-

щению в приповерхностных пунктах захоронения [2]. Второй особенностью металлических отходов МП ОДЭК, требующей особого внимания, является присутствие α -излучающих делящихся материалов (ДМ), включая основные компоненты топлива (U и Pu) и минорные актиниды. Эти элементы характеризуются длительными периодами полураспада, высокой радиотоксичностью и подлежат максимальному возврату в ядерный топливный цикл (ЯТЦ) в соответствии с принципом радиационной эквивалентности. Для дезактивации выводимого из эксплуатации оборудования ОДЭК в составе производства предусмотрена специализированная установка, представляющая собой комбинированную ванну, сочетающую ультразвуковое и электрохимическое воздействие на обрабатываемые объекты.

Задачей настоящего исследования являлась проверка эффективности жидкостной дезактивации фрагментов оборудования различного генезиса с ультразвуковой и комбинированной (ультразвук + электрохимия) интенсификацией процесса с использованием полномасштабного макета опытно-промышленной установки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Узлы радиационно-загрязненного оборудования ОДЭК, выводимого из эксплуатации, моделировали фрагментами стали 12X18H10T размером $220 \times 300 \times 2$ мм. Для изучения процесса дезактивации загрязнений различного генезиса изготавливали имитаторы трех типов.

Тип № 1: оборудование с узлов растворения и осветления раствора ОЯТ гидрометаллургической технологии переработки ОЯТ БР. На стальные пластины с помощью кисточки наносили азотнокислотный раствор нитрата уранила, содержащий $252 \text{ г/дм}^3 \text{ HNO}_3$ и $238 \text{ г/дм}^3 \text{ U}$ [3]. Данный вид загрязнений является наименее стойким, что обусловлено водоростворимостью образующей его солевой фазы. Очевидно, что его дезактивация в условиях электрохимического и комбинированного воздействия не должна вызывать затруднений, исследования по его отмывке проводили с целью получения референсных значений остаточного содержания урана на поверхности металла.

Тип № 2: оборудование с участка экстракционно-кристаллизационного аффинажа, исходным сырьем которого являются азотнокислые растворы продукта пирохимической стадии переработки ОЯТ БР и окисленного СНУП ОЯТ. Моделирование загрязнения проводили нанесением органической фазы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$, полученной смешением раствора уранилнитрата с 30%-ным ТБФ в керосине при соотношении органической к водной фазе 2.5 : 1.

Тип № 3: оборудование с операции денитрации азотнокислых растворов. На металлические поверхности наносили раствор уранилнитрата, содержащий $252 \text{ г/дм}^3 \text{ HNO}_3$ и $238 \text{ г/дм}^3 \text{ U}$. Затем фрагменты подвергали последовательной термической обработке при 150 и 400°C для образования кристаллогидрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и UO_3 соответственно [4].

Обогащение урана по изотопу ^{235}U во всех случаях соответствовало природному значению 0.711%.

Эксперименты по дезактивации проводили на полномасштабном макете комбинированной ванны, оснащенной подсистемами турбулентного перемешивания, ультразвуковой (УЗ) и электрохимической интенсификации процесса дезактивации. Аппарат является прототипом оборудования, предполагаемого к использованию в составе МП ОДЭК.

Характеристики полномасштабного макета установки жидкостной дезактивации с комбинированной (УЗ+ЭХ) интенсификацией процесса

Модель	П.210
Разработчик	ИТЦП «Прорыв», Россия
Изготовитель	ООО «Александра-Плюс», Россия
Объем рабочего раствора, л	1300
Размер внутреннего объема ванны, мм	$1270 \times 1875 \times 2570$
Размер корзины для изделий, мм	$620 \times 960 \times 1020$
Рабочая температура среды, $^\circ\text{C}$	20–70
Мощность одного УЗ излучателя, кВт	0.1
Количество УЗ излучателей, шт.	73
Частота УЗ колебаний, кГц	22

Мощность источника для электрохимии, кВт	3.8
Максимальный ток, А	200
Мощность нагревательного элемента, кВт	12
Количество нагревательных элементов, шт.	2
Максимальная потребляемая мощность, кВт	38
Конструкционный материал ванны	сталь 12Х18Н10Т

Использование блока электрохимии обеспечивает анодное травление металлических поверхностей, вследствие которого глубинные загрязнения, капсулированные оксидными отложениями, переходят в раствор. В процессе ультразвукового воздействия дезактивация осуществляется за счет звукового давления и эффекта кавитации. Эффект кавитации в совокупности с турбулентным перемешиванием, помимо дезактивации гидравлическим ударом, позволяет проводить постоянное перемешивание раствора, обновляющее раствор на границе раздела водной и металлической фаз.

В качестве дезактивирующей среды использовали водный раствор, содержащий 15 мас% HNO_3 и 0.5 мас% Трилона Б. Выбор среды обусловлен двумя факторами. Во-первых, 10–15%-ный раствор HNO_3 хорошо себя зарекомендовал на практике жидкостной дезактивации при температурах 50–80°C [1]; во-вторых, использование Трилона Б способствует образованию растворимых солей с различными соединениями металлов, в том числе с устойчивыми к азотной кислоте, что предположительно должно повысить эффективность дезактивации [5].

Результаты анализа литературы, посвященной изучению жидкостной дезактивации металлических фрагментов, показали, что повышение температуры способствует повышению эффективности очистки металлических изделий от ПД и ДМ [6–8], а длительность дезактивации может варьироваться от нескольких секунд до часов [6, 8–13]. Следовательно, температура процесса должна составлять максимально возможную для имеющегося оборудования, а время обработки не превышать необходимого для достижения заданной степени дезактивации. В настоящей работе температура раствора составляла 65°C, а время обработки – до 35 мин.

На первом этапе исследовали влияние времени обработки на эффективность электрохимической и комбинированной дезактивации металлических фрагментов. Радиоактивные образцы загружали на дно металлической корзины, которую помещали в ванну, заполненную рабочим раствором, разогретым до 65°C, затем закрывали крышку аппарата. В случае электрохимического режима коммутировали и включали блок электрохимии, устанавливали максимально возможный ток. При комбинированном воздействии после подачи напряжения на ванну включали УЗ генераторы. Через каждые 5 мин обработки имитаторы извлекали, промывали небольшим количеством дистиллированной воды над ванной, затем сушили в лабораторном сушильном шкафу при температуре 150°C до постоянной массы, вырезали образец в форме квадрата со стороной 42 мм и передавали на радиометрический анализ. Остаточное содержание урана определяли с помощью поверенных β -спектрометрического тракта БДЭБ-2У и α -радиометра «Прогресс-АР», входящих в состав спектрометрического комплекса «Прогресс» (НПП «Доза», Россия). Для каждого набора условий выполняли по 3 параллельных эксперимента. В качестве конечного значения использовали среднее арифметическое по 3 опытам. Для определения степени дезактивации из каждого загрязненного фрагмента отбирали по одному необработанному образцу.

Степень дезактивации является безразмерной величиной, зависящей не только от остаточного загрязнения, характеризующего отнесение объектов к классам РАО, но и от начального, варьирующегося в весьма широких пределах. В связи с этим для оценки и сравнения качества обработки также использовали отношения суммарной ($\alpha + \beta$) активности и массы урана к площади обрабатываемой поверхности. Второй показатель рассчитывали по формуле (1):

$$C_{\text{У.пов.}} = \frac{A_{\text{обр.}}^{\alpha} + A_{\text{обр.}}^{\beta}}{(0.99289 \times A_{\text{уд.}}^{238\text{U}} + 0.00711 \times A_{\text{уд.}}^{235\text{U}}) \times S_{\text{фраг}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{У.пов.}}$ – содержание урана, г/м²; $A_{\text{обр.}}^{\alpha}$ – α -активность образца, Бк; $A_{\text{обр.}}^{\beta}$ – β -активность образца, Бк; $A_{\text{уд.}}^{238\text{U}}$ – удельная активность ²³⁸U, 1.24 × 10⁴ Бк/г; $A_{\text{уд.}}^{235\text{U}}$ – удельная активность ²³⁵U, 7.99 × 10⁴ Бк/г; $S_{\text{обр.}}$ – площадь вырезанного фрагмента квадратно-

Таблица 1. Результаты экспериментов электрохимического воздействия

τ, мин	(α + β), Бк/см ²	ε, %
Тип № 1 (после воздействия азотнокислотным раствором уранилнитрата)		
0	10.531	–
5	0.671	92.83
10	0.203	98.00
15	0.228	97.94
20	0.212	98.01
25	0.212	98.01
30	0.195	98.20
35	0.255	97.86
Тип № 2 (после воздействия урансодержащим ТБФ)		
0	3.292	–
5	0.854	74.96
10	0.198	92.62
15	0.223	92.04
20	0.209	92.22
25	0.219	91.92
30	0.220	92.16
35	0.240	91.56
Тип № 3 (после воздействия азотнокислотного раствора уранилнитрата и обжига)		
0	9.133	–
5	0.282	91.78
10	0.335	92.21
15	0.240	94.18
20	0.225	93.25
25	0.248	93.37
30	0.231	93.59
35	0.281	93.54

го образца со стороной 42 мм, $\sim 1.76 \times 10^{-3}$ м² На следующем этапе исследовали влияние содержания урана в дезактивирующем растворе на эффективность процесса. Продолжительность воздействия в обоих режимах составила 20 мин.

Химический анализ проб дезактивирующего раствора, отобранных до и после опыта, на содержание урана проводили титрованием ванадатом аммония по методу Сахарова [14].

Таблица 2. Результаты экспериментов комбинированного воздействия

τ, мин	(α + β), Бк/см ²	ε, %
Тип № 1 (после воздействия азотнокислотным раствором уранилнитрата)		
0	6.234	–
5	0.192	95.94
10	0.183	95.86
15	0.174	96.32
20	0.167	96.36
25	0.181	95.89
30	0.178	96.00
35	0.181	95.90
Тип № 2 (после воздействия урансодержащим ТБФ)		
0	2.263	–
5	0.200	90.82
10	0.183	91.76
15	0.182	91.87
20	0.180	92.09
25	0.242	89.29
30	0.165	92.08
35	0.163	92.25
Тип № 3 (после воздействия азотнокислотного раствора уранилнитрата и обжига)		
0	11.051	–
5	0.237	97.88
10	0.209	98.14
15	0.184	98.40
20	0.193	98.39
25	0.173	98.36
30	0.174	98.35
35	0.167	98.43

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты экспериментов по дезактивации в электрохимическом режиме. Как видно, стабильное снижение активности металлических образцов наблюдается в первые 20 мин электрохимического воздействия, тенденция не зависит от характера исходного загрязнения. Более продолжительная обработка не обеспечивает повышения

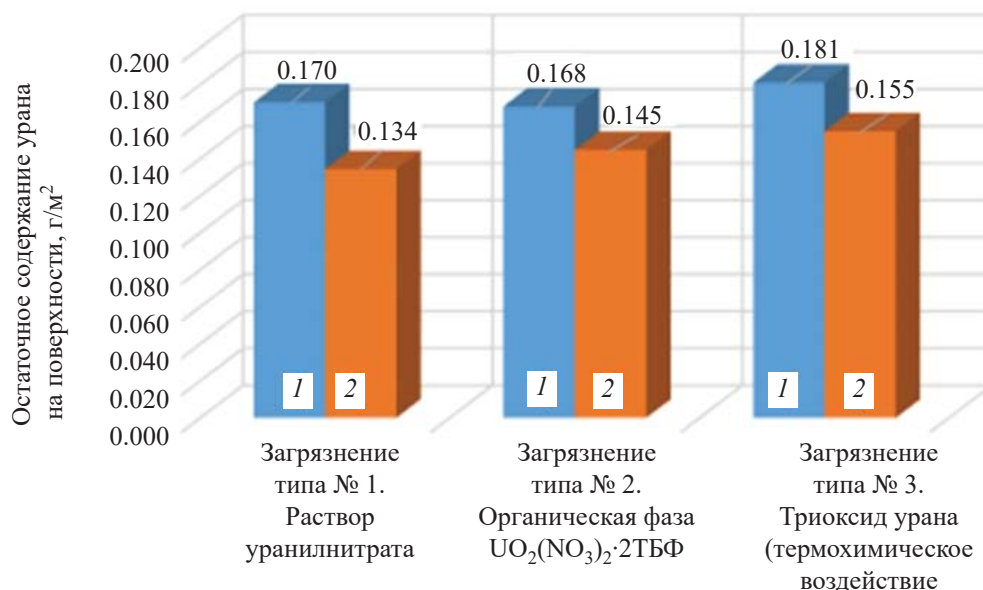


Рис. 1. Сравнение остаточных содержаний урана в зависимости от характера загрязнения и способа дезактивации дезактивации в электрохимическом и комбинированном режимах. 1 – электрохимическое, 2 – комбинированное воздействие.

эффективности дезактивации. Наблюдаемые при этом флуктуации остаточной активности, очевидно, связаны с явлением обратной сорбции уранатных гидроксокомплексов, описанным в статье [9].

Несколько более сложный характер поведения образцов наблюдался при комбинированном воздействии (табл. 2). Динамика эффективности дезактивации образца № 2 (загрязнение урансодержащим ТБФ) характеризуется «плато» при времени обработки от 10 до 20 мин, снижением при 25-минутном воздействии и стремительным увеличением при продолжительности обработки 30 мин и более. Имитатору 3-го типа (загрязнение уранилнитратом и последующий обжиг) свойственны локальный минимум остаточной активности, достигаемый при 15-минутном воздействии, и стремительное снижение при 25-минутной и более продолжительной обработке.

Как видно из представленных таблиц, применение дезактивирующего раствора, содержащего 15 мас% HNO_3 и 0.5 мас% Трилона Б, позволяет вести эффективную обработку оборудования с загрязнениями всех типов, рассмотренных в данном исследовании. Независимо от способа интенсификации наиболее трудноудаляемыми являются следы урансодержащей органической фазы, что, вероятно, связано с образованием ей непроводящих пленок на поверхности металла.

Эффективность электрохимического или комбинированного воздействия сопоставлена на рис. 1. Для построения гистограммы использовали усредненные значения остаточного содержания урана после обработки по трем параллельным опытам для каждого из загрязнений при длительности воздействия 20 мин.

Из рис. 1 следует, что дезактивация в комбинированном режиме в растворе, содержащем 15 мас% HNO_3 и 0.5 мас% Трилона-Б, является более эффективной для каждого типа загрязнений по сравнению с отдельным электрохимическим воздействием. Наиболее вероятно это связано с интенсификацией массообменных процессов в приповерхностном слое металла в результате кавитационного воздействия. Сравнение остаточного загрязнения образцов 3 типов показывает, что дезактивация, интенсифицируемая электрохимическим и комбинированным воздействием, весьма эффективна вне зависимости от характера радиоактивного отложения. При удалении «проблемных» загрязнений, вызванных термохимическим воздействием и контактом с органической фазой, остаточное содержание урана на поверхностях практически соответствует образцу, покрывавшемуся водорастворимым уранилнитратом.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости остаточного содержания урана на металлических фрагмен-

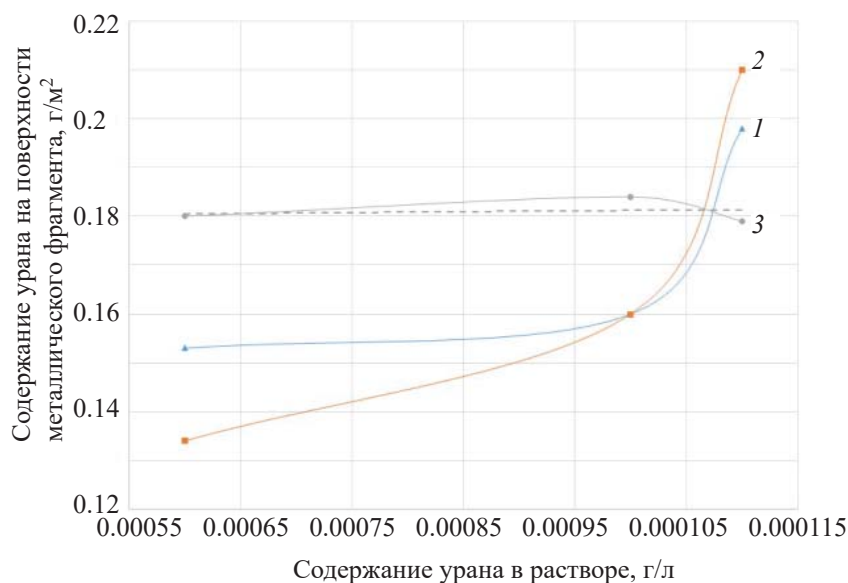


Рис. 2. Зависимость содержания урана на поверхности металлических фрагментов от содержания урана в растворе при электрохимической обработке. Фрагменты, загрязненные: 1 – раствором уранилнитрата, 2 – органической фазой, 3 – триоксидом урана (термохимическое воздействие)

тах после отмывки продолжительностью 20 мин в электрохимическом и комбинированном режимах от содержания урана в растворе после каждого опыта.

Как видно из представленных данных, независимо от способа обработки начальное содержание урана в растворе влияет на эффективность очистки. Результаты дезактивации первых двух образцов при электрохимическом и комбинированном воздействии имеют выраженную тенденцию повышения остаточного содержания урана на поверхности фрагментов при увеличении его концентрации в растворе. Поскольку все пластины имели простую конфигурацию с гладкими поверхностями и подвергались отмывке дистиллированной водой после обработки, можно заключить, что данное явление связано не с удержанием дезактивирующего раствора образцом, а с пропорциональным усилением эффекта обратной сорбции уранатных гидроксокомплексов [9].

Эффективность отмывки третьего образца слабо зависит от содержания урана в растворе в интервале $0-1.1 \times 10^{-3}$ г/л при электрохимическом воздействии, однако при комбинированной обработке наблюдается такая же отрицательная тенденция, как у фрагментов с первым и вторым типом загрязнения.

Снижение эффективности дезактивации фрагментов оборудования в данном случае, вероятно, также связано с обратной сорбцией урана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена серия экспериментов по жидкостной дезактивации фрагментов нержавеющей стали, имитирующих радиационно-загрязненное оборудование ОДЭК, используемого в процессах растворения и осветления, экстракционно-кристаллизационного аффинажа, термической денитрации. Испытания проводили с использованием электрохимической и комбинированной интенсификации процесса (электрохимия + ультразвук) на полномасштабном макете опытно-промышленной установки. Продемонстрирована эффективность жидкостной дезактивации металлических изделий в растворе, содержащем 15 мас% HNO_3 и 0.5 мас% Трилона Б, нагретом до 65°C . Отмечено, что очистка оборудования со «сложными» ввевшимися загрязнениями не представляет трудностей. Металлические пластины, подвергавшиеся термохимическому воздействию и контактировавшие с органической фазой, очищаются практически так же эффективно, как и

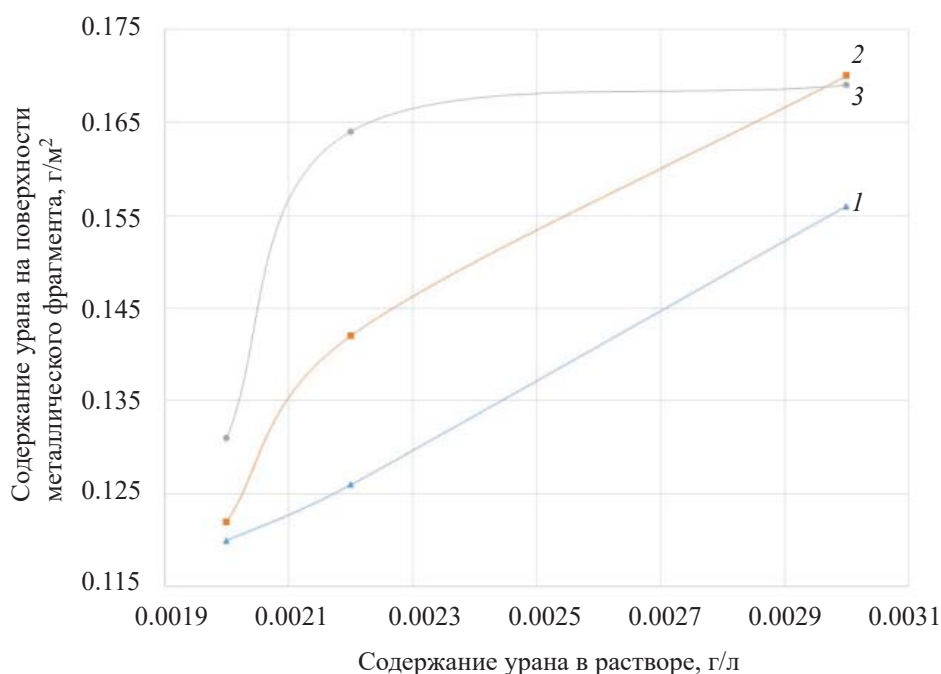


Рис. 3. Зависимость содержания урана на поверхности металлических фрагментов от содержания урана в растворе при комбинированной обработке. Фрагменты, загрязненные: 1 – раствором уранилнитрата, 2 – органической фазой, 3 – триоксидом урана (термохимическое воздействие).

образец, покрытый водорастворимым уранилнитратом.

Показано, что дезактивация при комбинированной интенсификации процесса более эффективна, чем при электрохимической. В первом случае после 20 мин обработки остаточное содержание урана составляет 134, 145 и 155 мг/м² на образцах с загрязнениями типов № 1, 2 и 3 соответственно (оборудование растворения и осветления, экстракционно-кристаллизационного аффинажа и термической денитрации соответственно). При электрохимическом воздействии аналогичные показатели составляют 170, 168 и 181 мг/м².

Установлено, что при электрохимической интенсификации процесса оптимальное время дезактивации составляет 20 мин, дальнейшая обработка приводит к снижению эффективности процесса вследствие обратной сорбции уранатных гидроксокомплексов. При комбинированной интенсификации процесса время обработки и эффективность дезактивации имеют сложную нелинейную взаимосвязь. В зависимости от типа загрязнения локальные минимумы и «плато» остаточной активности наблюдаются в интервале длительностей воздействия 10–20 мин. Стабильный рост эффективности дезак-

тивации происходит при продолжительности процесса 30 мин и более.

Установлено, что повышение содержания урана в дезактивирующем растворе снижает эффективность процесса как при электрохимической, так и при комбинированной интенсификации процесса.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Финансирование работы осуществлялось из средств Государственного контракта от 23.03.2020 № Н.4о.241.19.20.1028.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черников М.А., Богданов А.И., Жеребцов А.А. // Вопр. атом. науки и техники. 2016. № 4. С. 70.
2. Тарифы на захоронение радиоактивных отходов на период с 2018 по 2022 годы. <http://www.norao.ru/about/tarify/>. Дата обращения: 11.01.2021.

3. Карелин В.А., Страшко А.Н. Технология переработки облученного ядерного топлива. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2018. 89 с.
4. Evans J.V., Hanusa T.P. The Heaviest Metals: Science and Technology of the Actinides and beyond (EIC Books). Wiley, 2019. 544 p.
5. Koryakovskiy Y.S., Doilnitsyn V.A., Akatov A.A. // Nucl. Energy Technol. 2019. Vol. 5, N 2. P. 155.
6. Савкин А.Е., Карлина О.К., Васильев А.П. и др. // Безопасность окружающей среды. 2007. № 3. С. 38.
7. Курносое В.А., Хитров Ю.А., Еперин А.П., Шмаков Л.В., Анискин Ю.Н., Феофанов В.Н., Пичурин С.Г. Патент RU 2078387. 1995.
8. Широков С.С., Богданов А.И., Жеребцов А.А., Суханов Л.П., Черников М.А. // Вопр. атом. науки и техники. 2016. № 4. С. 61.
9. Широков С.С., Кузнецов А.Ю., Холопова О.В., Широкова Е.В. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 2. С.154.
10. Зимон А.Д. Дезактивация. М.: Атомиздат, 1975. 280 с.
11. Акатов А.А., Романов В.Ю. // Традиции и инновации: Сб. статей по материалам научной конф. Санкт-Петербургский гос. технологический ин-т (технический ун-т), 2018. С. 188.
12. Лебедев Н.М., Коваленко В.Н., Арефьева А.Н., Акатов А.А., Доильницын В.А., Коряковский Ю.С., Черемискин П.И. Патент RU 2635202. 2015 // Б.И. 2017. № 31.
13. Акатов А.А., Коряковский Ю.С., Доильницын В.А., Лебедев Н.М., Арефьева А.Н. // Актуальные вопросы ядерно-химических технологий и экологической безопасности: Сб. статей по материалам научно-практической конф. Севастопольский гос. ун-т, 2016. С. 57.
14. Марков В.К., Виноградов А.В., Елинсон С.В., Клыгин А.Е., Моисеев И.В. Уран, методы его определения. М.: Атомиздат, 1965. 264 с.

РАДИОХИМИЧЕСКИЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СМЕШАННОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ТОПЛИВА, ОБЛУЧЕННОГО В РЕАКТОРЕ БН-600

© 2022 г. В. Н. Момотов^{а, *}, Е. А. Ерин^а, А. Ю. Волков^а, В. Н. Куприянов^а,
М. И. Хамдеев^а, Д. Е. Тихонова^а, А. Ю. Шадрин^{б, **}, Ю. С. Хомяков^б

^а Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9

^б АО «Прорыв», 107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8
e-mail: * momotov@niiar.ru, ** anyshadrin@rosatom.ru

Поступила в редакцию 18.11.2020, после доработки 22.12.2020, принята к публикации 29.12.2020

Представлены результаты разрушающего радиохимического и элементного анализа образцов экспериментального смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива, облученного в реакторе БН-600. Получены данные по нуклидному составу и массовому содержанию U, Pu, Am, Cm, Nd, определены удельная активность ^{14}C , ^3H , ^{106}Ru , массовое содержание Zr, Mo, Pd, Rh в растворе и нерастворенном остатке СНУП ОЯТ. Рассчитана глубина выгорания СНУП топлива по отношению числа атомов продукта деления – монитора выгорания к числу тяжелых атомов. В качестве мониторов выгорания использовали суммарное накопление изотопов ^{145}Nd и ^{146}Nd , а также ^{148}Nd .

Ключевые слова: смешанное нитридное уран-плутониевое облученное ядерное топливо, разрушающий радиохимический анализ, α -спектрометрия, γ -спектрометрия, жидкостная сцинтилляционная спектрометрия, масс-спектрометрия, изотопное разбавление, атомно-эмиссионная спектрометрия, ионный обмен, экстракционная хроматография.

DOI: 10.31857/S003383112201004X

ВВЕДЕНИЕ

Стратегия развития ядерной энергетики России предполагает создание замкнутого ядерного топливного цикла с реакторами на быстрых нейтронах, для которых в качестве топливной композиции рассматривается смешанное нитридное уран-плутониевое (СНУП) топливо [1]. Для обоснования безопасного использования нитридного топлива, верификации расчетных кодов, установления баланса делящихся материалов и продуктов деления, накопления потенциально радиационно-опасных нуклидов необходимы соответствующие экспериментальные исследования.

В настоящее время экспериментальные данные о составе отработавшего ядерного СНУП топлива

(СНУП ОЯТ) ограничены. В литературе приведены результаты радиохимического анализа СНУП топлива, облученного в реакторе БОР-60 [2]. В цитируемой работе определены изотопный состав и массовое содержание нуклидов U, Pu, Ce, Cs, Am, Nd, на основе которых определена глубина выгорания топлива, равная 2.57% тяжелых атомов (т.а.).

В работе [3] приведены данные по удельной активности ^{14}C . В исследованиях [4, 5] разработана методика определения удельной активности ^3H в СНУП ОЯТ. В работе [6] представлены результаты определения массового содержания нуклидов ^{232}U и ^{236}Pu в СНУП ОЯТ методом α -спектрометрии.

В настоящей работе представлены результаты комплексных исследований образцов экспериментального СНУП топлива, облученного в быстром энергетическом реакторе БН-600.

Таблица 1. Данные об исследованных образцах СНУП ОЯТ, облученного в реакторе БН-600

Номер сборки	Номер твэла	Координата вырезки от низа твэла, мм	Время эксплуатации сборки в реакторе, эффективных суток	Время выдержки топлива на момент анализа, лет
КЭТВС-1	64	1380–1430	433.1	2.5
КЭТВС-7	5	1540–1552	589.2	2.5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали два образца СНУП ОЯТ, облученного в реакторе БН-600. Данные об исследованных образцах представлены в табл. 1.

Нуклидный состав и массовое содержание делящихся материалов, продуктов деления в СНУП ОЯТ изучали в следующей последовательности:

- определение массы СНУП ОЯТ;
- растворение образца с использованием аппарата растворения, снабженного дефлегматором и системой ловушек;
- замена дефлегматора на холодильник и частичная перегонка раствора ОЯТ с последующим определением удельной активности трития в конденсате;
- определение удельной активности ^{14}C в щелочных ловушках;
- фильтрование исходного раствора через двойной целлюлозный фильтр и анализ нерастворенного остатка на содержание Zr, Mo, Pd, Rh, U и Pu;
- отбор аликвоты исходного раствора и анализ на содержание Zr, Mo, Pd, Rh;
- разбавление исходного раствора;
- определение удельной активности ^{106}Ru в рабочем растворе ОЯТ, на стенках дефлегматора, в растворах ловушек и нерастворенном остатке;
- α, γ -спектрометрический анализ рабочего раствора ОЯТ для оценки объема аликвоты, необходимой для хроматографического разделения фракций;
- проведение сорбционного выделения нуклидов U, Pu, Am-Cm-редкоземельной фракции для масс-спектрометрических измерений изотопного состава;
- повторение сорбционного выделения нуклидов U, Pu, Am-Cm-редкоземельной фракции в присутствии комплексной метки для измерения их массового содержания.

Для определения массы топлива на первом этапе образец с оболочкой твэла взвешивали. По заверше-

нии растворения топлива оболочку извлекали, промывали, высушивали и взвешивали. Массу топлива в образце находили по разности масс образца с оболочкой твэла и массы оболочки.

Массу образца и оболочки твэла после растворения определяли на аналитических весах АХ 205 (Mettler Toledo) с погрешностью взвешивания ± 0.25 мг.

Растворение образца топлива, облученного в составе КЭТВС-1, проводили в аппарате, схема которого представлена на рис. 1 [4].

Первая ловушка предназначена для улавливания отлетающего при растворении образца ОЯТ рутения, вторая – для поглощения изотопов иода, три щелочных поглотителя – для улавливания ^{14}C , выделяющегося в виде углекислого газа. Скорость продувки объема аппарата воздухом составила $1.2 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Растворение образца топлива, облученного в составе КЭТВС-7, проводили в аппарате растворения, схема которого представлена на рис. 2. Скорость продувки объема аппарата озон-воздушной смесью составила $1.2 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$, что соответствует скорости подачи озона $2.5 \times 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1}$. Смена конструкции аппарата обусловлена результатами радиохимических исследований СНУП ОЯТ, облученного в составе КЭТВС-1, и серией модельных экспериментов по доказательству полноты окисления различных форм углерода до CO_2 и улавливания образующегося углекислого газа щелочными ловушками [3], а также результатами анализа КЭТВС-1 на содержание изотопов иода.

После охлаждения раствора СНУП ОЯТ до комнатной температуры заменяли дефлегматор холодильником и отгоняли часть раствора ОЯТ при температуре $110\text{--}120^\circ\text{C}$. Конденсат собирали в мерную колбу объемом 50 мл. Содержание трития определяли с учетом предварительно установленного коэффициента пропорциональности ($K_{\text{пр}}$), учитывающего долю трития, перешедшего из раствора в конденсат. При объеме исходного азотно-

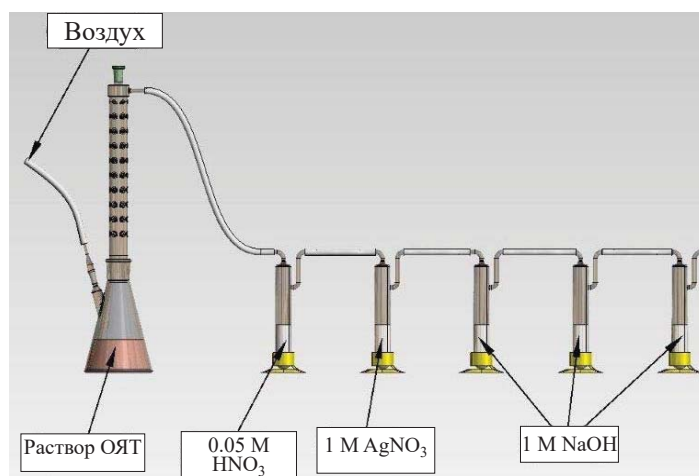


Рис. 1. Схема аппарата растворения образца ОЯТ, облученного в составе КЭТВС-1 [2].

кислого раствора СНУП ОЯТ 250 мл и объеме конденсата 50 мл $K_{пр} = 0.24 \pm 0.02$ [4].

Активность ^3H в растворе конденсата и ^{14}C в щелочных растворах поглотителей Петри определяли методом жидкосцинтилляционной спектрометрии.

Оставшуюся после дистилляции часть раствора ОЯТ фильтровали через двойной целлюлозный фильтр «синяя лента» диаметром 11.0 см с размером пор 1–3 мкм для отделения нерастворенного остатка. Колбу с остатками исходного раствора троекратно промывали 25 мл 1 моль/л HNO_3 , промывные растворы использовали для обмывки фильтров и объединяли с основным раствором ОЯТ, оставшемся после дистилляции.

Двойной целлюлозный фильтр с нерастворенным остатком СНУП ОЯТ, облученного в составе КЭТВС-1, разделяли. Каждый фильтр растворяли, в полученных растворах определяли содержание U, Pu, Zr, Mo, Pd, Rh.

Уран определяли спектрофотометрическим методом по светопоглощению комплекса урана с арсенатом III, плутоний – методом α -спектрометрии, продукты деления – атомно-эмиссионным спектральным методом. Процедура анализа подробно описана в работе [2].

На финальной стадии в колбу с нерастворенной оболочкой твэла вносили 200 мл 8 моль/л HNO_3 и проводили контрольное растворение при температуре 95–100°C в течение 5 ч. По завершению процесса растворения выполнили α - и γ -спектрометрические анализы растворов после основного и контрольного растворений.

Энергии аналитических линий радионуклидов, их выходы, а также периоды полураспада для расчета удельных активностей радионуклидов при пересчете их объемной активности в концентрацию брали из справочников [7, 8].

Выделение и очистку элементов проводили, используя комбинацию катионо-, анионообменного и экстракционно-хроматографического методов. За основу выделения компонентов ОЯТ взяты методики, разработанные в НИИАР. В выделенных фракциях определяли изотопный состав нуклидов U, Pu, Nd, Am, Cm. Процедура анализа подробно описана в работах [2–6, 9–11].

Количественное определение содержания U, Pu, Nd проводили, повторяя процедуру их выделения в присутствии комплексной метки методом изотоп-

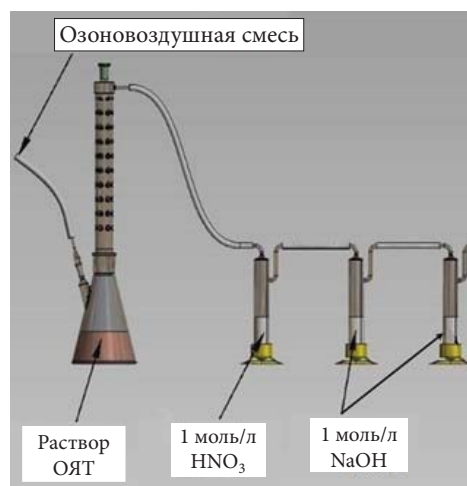


Рис. 2. Схема аппарата растворения образца ОЯТ, облученного в составе КЭТВС-7.

Таблица 2. Результаты взвешивания образцов

Номер образца	Масса образца с оболочкой (m_1), г	Масса оболочки (m_2), г	Масса топлива (m), г
КЭТВС-1	3.3285	0.5115	2.8170
КЭТВС-7	4.6823	0.7024	3.9799

Таблица 3. Результаты радиохимического анализа фрагментов СНУП ОЯТ

Параметр	БОР-60 [2]	БН-600	
	ОЭТВС 160Э	КЭТВС 1	КЭТВС 7
Выгорание топлива, % т.а.	2.57	5.57	6.84
Время выдержки на момент анализа, лет	8	2.5	2.5
Удельная активность ^3H , Бк/г СНУП ОЯТ	$(8.5 \pm 1.1) \times 10^6$	$(2.6 \pm 0.4) \times 10^6$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^6$
Удельная активность ^{14}C , Бк/г СНУП ОЯТ	–	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^7$	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^7$
Удельная активность ^{106}Ru , Бк/г СНУП ОЯТ	$(3.8 \pm 0.4) \times 10^8$	$(4.0 \pm 0.4) \times 10^9$	$(6.1 \pm 0.6) \times 10^9$
Удельная активность ^3H в конструкционном материале оболочки твэла, Бк/г	–	2.5×10^5	–

ного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием.

Для определения глубины выгорания топлива в качестве мониторов использовали величину накопления ^{148}Nd и суммарное накопление ^{145}Nd и ^{146}Nd .

При анализе образца СНУП ОЯТ, облученного в составе КЭТВС-1, из исходного раствора ОЯТ отбирали аликвоты для определения содержания Zr, Mo, Pd, Rh методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Использовали аналитические линии определяемых элементов, свободные от наложения спектральных линий U и Pu: Mo 317.043; Pd 342.124, 340.458; Rh 343.489, 339.682; Ru 342.832; Zr 339.198, 327.926, 327.305 нм. Массовое содержание Mo, Zr, Rh, Pd, Ru рассчитывали по градуировочным зависимостям, построенным по образцам сравнения. Процедура анализа подробно описана в работе [2].

Изотопный и элементный состав СНУП ОЯТ определяли с использованием аналитического облучения, описанного в работах [2–6, 12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты взвешивания образцов СНУП ОЯТ представлены в табл. 2.

По завершении процесса растворения и отделения нерастворенного остатка проводили контрольное растворение оболочек твэла. По данным α - и γ -спектрометрических измерений растворов, содержание α -излучателей в контрольном растворе

составляет $(3 \pm 0.3) \times 10^{-3}\%$ от их количества в исходном растворе, γ -излучателей – $0.1 \pm 0.01\%$.

Результаты определения глубины выгорания, удельных активностей ^3H , ^{14}C , ^{106}Ru в СНУП ОЯТ, облученном в реакторе БН-600, в сравнении с результатами, полученными нами ранее для СНУП топлива, облученного в реакторе БОР-60, представлены в табл. 3.

Расхождение результатов определения удельной активности трития обусловлено различными видами реакторных установок и режимами облучения топливной композиции, а также степенью диффузии ^3H через оболочку твэла.

В исследованиях [13, 14] утверждается, что одним из основных факторов, определяющих удельную активность трития в ОЯТ, является температура топлива в момент облучения. С ростом температуры содержание трития в топливной композиции уменьшается. В работах [14–16] показано, что тритий, образующийся в процессе облучения ОЯТ, диффундирует через оболочку твэла на 95–99%. Полученные нами данные по удельной активности трития в оболочке твэла согласуются с результатами работы [17], где удельная активность трития в оболочке твэла с урановым оксидным топливом и выгоранием 6.6–7.1% составила 1.2×10^5 Бк/г.

Вместе с тем, в работе [18] установлено, что содержание трития в оболочке твэла реактора ВВЭР-440 имеет значительный разброс и находится в диапазоне от 3.9×10^6 до 3.4×10^7 Бк/г. Авторы отмечают, что неравномерность распределения трития наблюдается как по высоте, так и по окружности

Таблица 4. Изотопный состав и массовое содержание нуклидов в СНУП ОЯТ

Изотоп	Изотопный состав, мас%			Массовое содержание, кг/т (U + Pu) _{исх}		
	БОР-60, ОЭТВС 160Э [2]	БН-600		БОР-60	БН-600	
		КЭТВС-1	КЭТВС-7		КЭТВС-1	КЭТВС-7
³ H	2.4×10^{-5}	–	–	–	7.4×10^{-6}	5.1×10^{-6}
¹⁴ C	–	–	–	–	0.07	0.09
²³² U	–	1.37×10^{-7}	–	–	1.1×10^{-6}	–
²³⁴ U	0.004(2)	$1.97 \times 10^{-3}(1)$	<0.01	0.03(1)	0.016(2)	–
²³⁵ U	0.414(3)	0.216(3)	0.113(6)	3.16(7)	1.77(2)	0.89(5)
²³⁶ U	0.026(1)	0.024(3)	0.037(8)	0.20(1)	0.20(2)	0.29(6)
²³⁸ U	95.555(4)	99.758(5)	99.85(3)	771.3(16)	818.94(5)	796.3(2)
ΣU				774.69	820.93	797.48
²³⁶ Pu	–	1.60×10^{-6}	–	–	2.50×10^{-6}	–
²³⁸ Pu	0.035(6)	0.056(1)	0.09(2)	0.05(1)	0.077(2)	0.12(3)
²³⁹ Pu	93.81(1)	89.450(12)	86.66(3)	137.0(29)	123.60(17)	116.12(4)
²⁴⁰ Pu	6.029(1)	9.998(10)	12.42(2)	8.87(18)	13.78(13)	16.71(3)
²⁴¹ Pu	0.114(2)	0.470(2)	0.72(2)	0.17(1)	0.660(3)	0.97(3)
²⁴² Pu	0.012(1)	0.026(1)	0.11(2)	0.014(1)	0.037(2)	0.15(3)
ΣPu				146.10	138.15	134.19
¹⁴² Nd	0.89(1)	0.24(1)	0.464(3)	0.028(1)	0.014(1)	0.031(1)
¹⁴³ Nd	25.27(3)	26.41(2)	25.86(24)	0.086(2)	1.360(2)	1.749(2)
¹⁴⁴ Nd	22.87(5)	21.52(1)	22.27(30)	0.78(2)	1.089(1)	1.506(2)
¹⁴⁵ Nd	18.31(3)	18.19(1)	18.04(20)	0.63(1)	0.979(1)	1.221(1)
¹⁴⁶ Nd	15.92(3)	16.44(1)	16.43(24)	0.55(1)	0.873(1)	1.111(2)
¹⁴⁸ Nd	10.38(3)	10.52(1)	10.38(23)	0.37(1)	0.578(1)	0.702(2)
¹⁵⁰ Nd	6.36(2)	6.28(1)	6.55(18)	0.23(1)	0.367(1)	0.443(1)
ΣNd				2.67	5.26	6.76
²⁴¹ Am	–	92.59(11)	95.26(2)	$5.7 \times 10^{-2}(4)$	0.22(1)	0.30(2)
^{242m} Am	–	1.52(8)	1.01(1)	–	$3.6 \times 10^{-3}(3)$	$3.0 \times 10^{-3}(2)$
²⁴³ Am	–	5.89(7)	3.73(1)	–	$1.4 \times 10^{-2}(2)$	$1.2 \times 10^{-2}(8)$
ΣAm				0.057	0.238	0.315
²⁴² Cm	–	37.5(15)	2.04(2)	$9.7 \times 10^{-7}(8)$	$2.8 \times 10^{-4}(2)$	$4.0 \times 10^{-5}(4)$
²⁴³ Cm	–	42.4(85)	66.33(4)	–	$3.2 \times 10^{-4}(7)$	$1.3 \times 10^{-3}(1)$
²⁴⁴ Cm	–	20.1(75)	31.63(3)	$1.0 \times 10^{-4}(1)$	$1.5 \times 10^{-4}(6)$	$6.2 \times 10^{-4}(6)$
ΣCm				1.0×10^{-4}	7.5×10^{-4}	1.4×10^{-3}

оболочки твэла, и делают заключение о том, что основная часть трития попадает в оболочку через участки с поврежденной защитной оксидной пленкой циркония.

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что величины выгорания образцов СНУП ОЯТ и удельной активности ¹⁴C в них изменяются симбатно. С ростом выгорания анализируемого образца ОЯТ на 23% удельная активность ¹⁴C возросла на 25%.

В процессе растворения ОЯТ рутений распределяется по всем элементам аппарата растворения: частично остается в растворе ОЯТ, конденсируется на внутренних стенках дефлегматора и соедини-

тельных шлангов, водяного холодильника, попадает в раствор первого поглотителя Петри, содержащего раствор HNO₃, переходит в раствор конденсата, получаемый на стадии определения удельной активности трития, остается в нерастворенном остатке СНУП ОЯТ. В табл. 3 приведено суммарное содержание ¹⁰⁶Ru, полученное по результатам γ-спектрометрического анализа перечисленных растворов и смывов с внутренних стенок элементов аппаратов растворения и дистилляции.

Установлено что увеличение удельной активности ¹⁰⁶Ru в образцах СНУП ОЯТ опережает рост глубины выгорания топлива. При увеличении глу-

Таблица 5. Содержание Mo, Pd, Rh, Zr в СНУП ОЯТ

Элемент	Mo	Pd	Rh	Zr
Содержание в растворе СНУП ОЯТ, кг/т	4.70	2.35	0.87	4.18
Содержание в нерастворенном остатке СНУП ОЯТ, кг/т	0.22	0.21	0.23	0.01

бины выгорания на 23% удельная активность ^{106}Ru возросла на 52%. Данный экспериментальный факт требует дополнительной проверки.

Изотопы иода не обнаружены ни в какой-либо из ловушек аппарата растворения, ни в исходном растворе, ни в конденсате, полученном для определения удельной активности трития. Согласно расчетам, выполненными с использованием программы SCALE 4.4A, удельная активность ^{129}I в СНУП ОЯТ БН-600 с выгоранием 70 МВт·сут/кг($U_{\text{исх}}$) и выдержкой после облучения 2 года должна составлять 2.93×10^9 Бк/т, остальные изотопы иода либо отсутствуют, либо содержатся в пренебрежимо малых количествах, например, содержание ^{131}I составляет 6.5×10^{-11} Бк/т.

С учетом массы анализируемого образца ОЯТ, облученного в составе КЭТВС-1, в исходном растворе объемом 200 мл расчетное содержание ^{129}I должно составить 8.2×10^3 Бк, а удельная активность ^{129}I составит 41 Бк/мл. Для радиохимических исследований образцов ОЯТ используют стократное разведение исходного раствора. Определить содержание ^{129}I в разбавленном растворе на фоне других компонентов ОЯТ нам не удалось. Для определения иода необходима разработка специальных процедур его выделения из образца ОЯТ.

Результаты определения изотопного состава и массового содержания нуклидов U, Pu, Nd, Am, Cm в СНУП ОЯТ представлены в табл. 4. В скобках указаны значения суммарной абсолютной погрешности в единицах последних разрядов результата для доверительной вероятности 0.95.

При фильтровании раствора СНУП ОЯТ через двойной целлюлозный фильтр на верхнем фильтре наблюдали налет светло-серого цвета. Массу осадка зафиксировать не удалось, поскольку исходная масса целлюлозного фильтра оказалась больше, чем масса фильтра с осадком. Данный экспериментальный факт, вероятно, связан с деструкцией целлюлозы под действием α - и γ -излучающих нуклидов. По данным работ [19–21], масса осадков при раство-

рении в азотной кислоте уранового оксидного ОЯТ составляет не более 0.6% от массы растворенного топлива. В исследовании [22] установлено, что при растворении облученного МОКС-топлива с выгоранием от 31.7 до 54.7 ГВ/т в 3 моль·л $^{-1}$ HNO_3 при 95°C масса нерастворенного осадка не превышает 1.3% от массы ОЯТ. При исследовании растворения модельного нитридного ОЯТ [23] объем 7.8 и 9.44 моль·л $^{-1}$ HNO_3 , необходимый для проведения растворения, рассчитывали исходя из конечной концентрации металлов в растворе 280 и 400 г/л соответственно. Показано, что масса нерастворенного остатка составляет 1.8 и 2.26% соответственно.

Результаты определения содержания Mo, Pd, Rh, Zr в растворе и нерастворенном остатке СНУП топлива, облученного в реакторе БН-600 в составе КЭТВС-1, представлены в табл. 5.

Наличие Mo, Pd, Rh, Zr зафиксировано только на верхнем целлюлозном фильтре, на нижнем указанные элементы не обнаружены. Содержание указанных элементов в растворе, полученном после растворения верхнего фильтра, эквивалентно их содержанию в нерастворенном остатке СНУП ОЯТ. Суммарная масса Mo, Pd, Rh, Zr в нерастворенном остатке СНУП ОЯТ, облученного в реакторе БН-600 в составе КЭТВС-1, по результатам проведенных измерений составила 0.0019 г, что составляет 0.07% от массы растворенного ОЯТ.

Результаты определения содержания урана и плутония в нерастворенном остатке СНУП топлива, облученного в реакторе БН-600 в составе КЭТВС-1, представлены в табл. 6.

Представленные в табл. 6 данные свидетельствуют о том, что содержание U и Pu на верхнем и нижнем фильтрах сопоставимо. Близкие значения указанных величин свидетельствуют о том, что большая часть U и Pu, найденных нами в растворах после растворения фильтров, была сорбированы целлюлозой.

Превышение содержания U на верхнем фильтре по сравнению с нижним, возможно, свидетельствует о наличии нерастворенных урансодержащих соединений. Масса нерастворенного U, оцененная по разнице масс U на верхнем и нижнем фильтрах, составляет 2.5 мг, или 0.09% от общего содержания урана в анализируемом образце ОЯТ.

Таблица 6. Результаты определения массового содержания U и Pu на целлюлозных фильтрах

Фильтр	Верхний	Нижний
Содержание U, мг	8.5 ± 0.4	6.0 ± 0.3
Содержание Pu, мг	0.6 ± 0.06	0.8 ± 0.08
Доля U на фильтре, % от общего	0.3	0.2
Доля Pu на фильтре, % от общего	0.02	0.03

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведены разрушающие радиохимические исследования и получены экспериментальные данные по составу отработавшего смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, облученного в энергетическом быстром реакторе. Предложена и проверена на реальном ОЯТ комплексная методика проведения разрушающих радиохимических исследований, включая растворение, фракционирование компонентов ОЯТ и измерения с использованием ядерно-физических методов анализа: α -, γ -, жидкостно-сцинтилляционной, масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, эмиссионного спектрального анализа. Измерены изотопный состав и массовое содержание нуклидов U, Pu, Am, Cm, Nd, определены удельные активности ^{106}Ru , ^{14}C , ^3H , массовые содержания Mo, Pd, Rh, Zr в растворе и нерастворимом остатке СНУП ОЯТ.

Полученные данные позволяют провести расчетный анализ и верификацию расчетных кодов с целью обоснования радиационной безопасности при обращении со СНУП ОЯТ, оптимизировать методы его переработки.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013. 240 с.
2. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 4. С. 325.
3. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Тихонова Д.Е., Курприянов А.С., Шадрин А.Ю. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 3. С. 276–280.

4. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Тихонова Д.Е., Курприянов А.С. // Радиохимия. 2020. Т. 63, № 1. С. 1–6.
5. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Курприянов В.Н., Тихонова Д.Е. // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61, № 12-2 (732). С. 64.
6. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Баранов А.Ю. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 1. С. 66.
7. Evaluated Nuclear Structure Data File (ENSDF). Brookhaven National Laboratory, USA. ENSDF database: <http://www.nnds.bnl.gov/ensdf/index.sxp>
8. Попов Ю.С. Таблицы удельных активностей нуклидов $88 \leq Z \leq 105$. Димитровград, 1979. 33 с.
9. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Курприянов В.Н. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 5. С. 428–437.
10. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Курприянов В.Н. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 2. С. 160–171.
11. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Курприянов В.Н. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 2. С. 172–184.
12. Путьмаков А.Н., Попов В.И., Лабусов В.А. // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. Спец. выпуск. 2007. Т. 73. С. 26.
13. Neeb K.-H. The Radiochemistry of Nuclear Power Plants with Light Water Reactors. Berlin: de Gruyter, 1997. P. 130–131.
14. Wolfe R., Knieper J., Stocklin G. // Radiochim. Acta. 1981. Vol. 29. P. 153.
15. Устинов О.А., Кащеев В.А., Шадрин А.Ю., Тучкова А.И., Семенов А.А., Лесина И.Г., Анкин А.С. // Атом. энергия. 2018. Т. 125, Вып. 4. С. 217.
16. Андреев Б.М., Зельвенский А.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
17. Robinson S., Jubin R., Giaquinto J. // WM2014 Conf. Phoenix, AZ, March 2–6, 2014. P. 3-11
18. Бабенко А.Г., Мехедов Б.Н., Попов С.В., Шалин А.Н. // Атом. энергия. 1991. Т. 71, Вып. 3. С. 259–261.
19. Бураков Б.Е., Похитонов Ю.А., Рязанцев В.И., Савин Р.А., Сапрыкин В.Ф., Рэнс П.Д. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 4. С. 342.
20. Adachi T., Ohnuki M., Yoshida N., Sonobe T., Kawamura W., Takeishi H., Gunji K., Kimura T., Suzuki T., Nakahara Y., Muromura T., Kobayashi Y., Okashita H., Yamamoto T. // J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 174. P. 60–71.
21. Liu F., Yan T.H., Li B., Ye G.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 326. P. 337–341.
22. Ikeuchi H., Shibata A., Sano Y, Koizumi T. // Procedia Chem. 2012. Vol. 7. P. 77–83.
23. Шадрин А.Ю., Двоглазов К.Н., Глушенков А.Е., Арсеенков Л.В., Давыдов А.В., Чеботарев А.А., Лобачев Е.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2013. № 4. С. 45–54.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ^{90}Y НАНОАЛМАЗАМИ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ В СОСТАВЕ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

© 2022 г. А. Г. Казаков^{а,*}, Ю. С. Бабеня^а, М. К. Иванова^а,
С. Е. Винокуров^а, Б. Ф. Мясоедов^{а, б}

^а Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

^б Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии РАН,
117997, Москва, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6

*e-mail: adeptak92@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2020, после доработки 25.11.2020, принята к публикации 30.11.2020

Изучена сорбция ^{90}Y наноалмазом (НА) и НА с окисленной поверхностью (НА-ок) для их последующего применения в составе радиофармпрепаратов для β -терапии в ядерной медицине. Исследована кинетика сорбции в зависимости от pH и солевого фона водных растворов. Установлено, что оптимальными средами сорбции ^{90}Y являются водные растворы с pH от 5 до 7, а также 0.9%-ный раствор NaCl и фосфатно-солевой буфер; при этом показано, что присутствие солевого фона не оказывает существенного влияния на сорбцию. При изучении стабильности конъюгатов ^{90}Y с НА и НА-ок в модельной биологической среде (эмбриональной телячьей сыворотке) установлено, что десорбция не превышает 27% за 24 ч для исследованных образцов НА.

Ключевые слова: ^{90}Y , наноалмаз, сорбция, десорбция, ядерная медицина, радиофармпрепарат.

DOI: 10.31857/S0033831122010051

В настоящее время методы ядерной медицины, основанные на использовании излучения радиоизотопов, широко применяются для диагностики и лечения различных заболеваний, прежде всего онкологических. Одной из основных задач исследований в области ядерной медицины является разработка радиофармпрепаратов (РФП), которые в большинстве случаев представляют собой раствор радионуклида, связанного с органическим или неорганическим лигандом, расположенным в том числе и на поверхности сорбента, или с наноразмерным носителем.

^{90}Y является одним из наиболее широко применяемых β -излучателей для терапии в ядерной медицине [1, 2]. Ядерно-физические характеристики ^{90}Y ($E_{\max, \beta} = 2280$ кэВ, $T_{1/2} = 64$ ч [3]) определяют эффективность его использования в терапии крупных опухолей. Так, применяют несколько видов препаратов на его основе для лечения рака печени [4–6], для радиоиммунной терапии [7, 8] и для лечения болезней коленного и голеностопного суставов [9, 10]. Отмеченное многообразие препаратов на основе ^{90}Y обусловлено прежде всего доступ-

ностью изотопа: ^{90}Y может быть легко выделен из растворов материнского ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28.8$ года), образующегося при делении урана в ходе эксплуатации ядерных реакторов [11–15]. Для получения ^{90}Y также рассматривается его наработка в реакторе по реакции $^{89}\text{Y}(n, \gamma)^{90}\text{Y}$ [13], однако данный метод не получил широкого распространения.

Среди носителей для адресной доставки радионуклидов в ядерной медицине рассматривают углеродные наноматериалы, в том числе наноалмазы (НА) [16, 17]. К преимуществам применения НА как носителей радионуклидов относятся высокая удельная поверхность, биологическая совместимость и нетоксичность, возможность направленно изменять физико-химические свойства поверхности с помощью химической обработки, а также высокая радиационная стойкость [18–20]. На сегодняшний день НА исследуются как носители для адресной доставки лекарств и как компоненты конъюгатов с противораковыми, антибактериальными, противовоспалительными агентами и др. [21, 22]. В то же время сведения в литературе по использованию НА в ядерной медицине ограничены. Так, в работе [23]

рассмотрено биораспределение НА, меченных ^{18}F , с помощью позитронно-эмиссионной томографии.

Нами ранее в работах [24–28] продемонстрирована способность НА сорбировать различные радионуклиды для диагностики и лечения, а также показана устойчивость полученных конъюгатов в модельных биологических средах. Было установлено, что НА с окисленной поверхностью (НА-ок), как правило, обладает большей сорбционной способностью и большей прочностью связывания радионуклидов по сравнению с НА. В настоящей работе подробно изучены условия сорбции ^{90}Y на НА и НА-ок с целью получения устойчивых конъюгатов для возможного применения в составе РФП в β -терапии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение и детектирование ^{90}Y . Все использованные в работе химические реагенты имели чистоту не ниже х.ч.

^{90}Y выделяли из раствора ^{90}Sr методом экстракционной хроматографии с использованием коммерческого сорбента RE (основа – трибутилфосфат и октил(фенил)-*N,N*-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид, размер частиц 100–150 мкм, TrisKem Int., Франция), по методике, описанной в работе [29]. Для этого сорбент выдерживали в 6 М HNO_3 в течение 24 ч, затем заполняли им колонку ($h = 5.5$ см, $d = 0.6$ см, $V = 1.6$ см³). 4 мл раствора ^{90}Sr и ^{90}Y в 6 М HNO_3 помещали на колонку, при этом ^{90}Y сорбировался на колонке, а ^{90}Sr оставался в растворе. ^{90}Sr затем элюировали 8 мл раствора 6 М HNO_3 , после чего ^{90}Y элюировали 6 мл раствора 0.05 М HNO_3 . Элюат, содержащий ^{90}Y , выпаривали досуха, сухой остаток растворяли в воде, а затем повторно выпаривали досуха для удаления остатков HNO_3 . Для контроля степени очистки ^{90}Y от ^{90}Sr фракции ^{90}Y выдерживали в течение месяца для полного распада ^{90}Y , после чего по скорости счета препарата определяли активность стронция, которая составила не более 0.2% от общей активности. Для экспериментов по изучению сорбции и десорбции ^{90}Y к сухому остатку, полученному после упаривания, добавляли бидистиллированную воду (рН 6.0), после чего использовали аликвоты полученного раствора.

Содержание ^{90}Y в растворах определяли методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС, GreenStar, Россия) с использованием сцинтиллятора UltimaGold (Perkin Elmer).

Использованные образцы НА и их физико-химические свойства. В качестве сорбентов использовали образцы НА марки УДА-ТАН (СКТБ «Технолог», Россия), а также образцы с окисленной поверхностью, которые получали обработкой НА смесью концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 (3 : 1 по объему) при 120°C в течение 24 ч.

Физико-химические свойства НА и НА-ок были определены нами ранее в работе [24]. Показано, что НА и НА-ок содержат на поверхности 330 и 990 мкмоль/г карбоксильных групп, 7.7 и 9.9 ат. % кислорода и в водной среде находятся в виде агрегатов с размером 100 и 95 нм соответственно.

Изучение сорбции и десорбции ^{90}Y использованными образцами НА. Сорбцию ^{90}Y образцами НА и НА-ок проводили из водных растворов с рН от 3 до 7, которые получали добавлением растворов HCl или NH_3 , а также из раствора 0.9% NaCl (физиологического раствора) и из фосфатно-солевого буфера (ФБ) с рН 7.3; рН контролировали рН-метром «Эксперт» (Эконикс-Эксперт, Россия). В пробирки типа Eppendorf вносили по 100 мкл суспензии НА или НА-ок с содержанием 1 мг/мл, добавляли аликвоты раствора ^{90}Y , после чего объем доводили до 1 мл раствором изучаемой среды для сорбции. Затем проводили перемешивание на термошейкере (TS-100, Biosan, Латвия) при скорости 1100 об/мин при 25°C (температуру контролировали термоприставкой шейкера) в течение выбранного в экспериментах времени. Фазы разделяли центрифугированием в течение 15 мин при 18000 g с использованием центрифуги CM-50 (Eppendorf, США), из раствора отбирали аликвоты объемом 500 мкл и определяли содержание ^{90}Y .

При определении прочности сорбции ^{90}Y на НА и НА-ок использовали эмбриональную телячью сыворотку (ЭТС). Для этого НА или НА-ок с ^{90}Y , предварительно сорбированным из ФБ, встряхивали в течение заданного времени с ЭТС при 37°C, затем снова центрифугировали, отбирали 500 мкл супернатанта, измеряли содержание ^{90}Y в растворе методом ЖСС. В предварительных экспериментах было показано, что в условиях центрифугирования белки ЭТС не осаждаются.

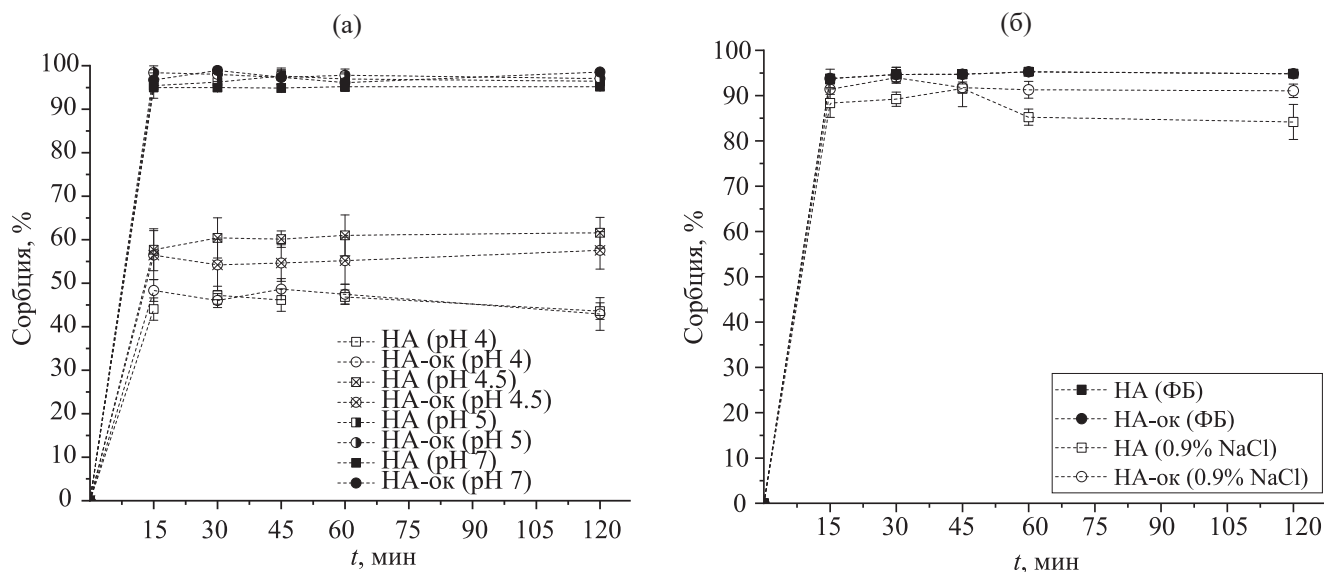


Рис. 1. Кинетика сорбции ^{90}Y образцами НА и НА-ок из водных растворов при pH 4–7 (а), а также из 0.9%-ного раствора NaCl и ФБ (б). Условия: 25°C, m/V 100 мкг/мл.

Все эксперименты по сорбции или десорбции ^{90}Y проводили не менее двух раз до получения сходящихся результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость степени сорбции ^{90}Y от pH и солевого фона раствора. Изучена сорбция ^{90}Y НА и НА-ок из водных растворов при pH 3–7, из 0.9%-ного раствора NaCl и из ФБ. Также исследована кинетика сорбции. Установлено, что при pH 3 за 1 ч

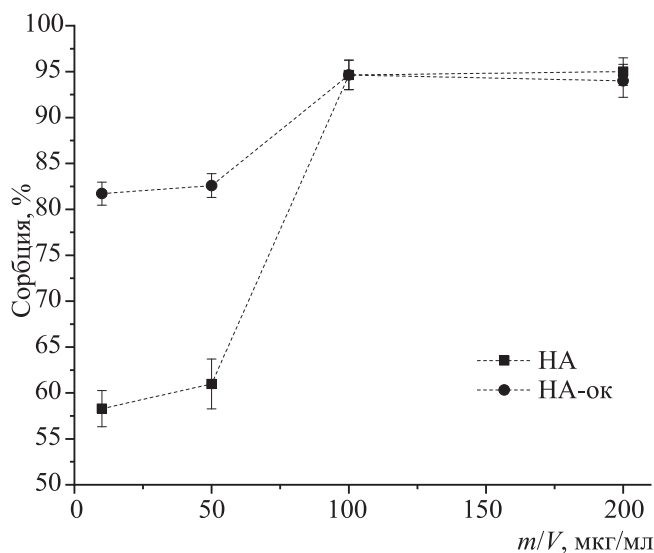


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ^{90}Y образцами НА и НА-ок в ФБ при 25°C от соотношения m/V .

^{90}Y не сорбируется обоими образцами НА. Данные по сорбции при pH 4–7 приведены на рис. 1, а. Из этих данных видно, что при pH 4 НА и НА-ок сорбируют около 45% ^{90}Y , при pH 4.5 сорбция возрастает до ~60%, а при увеличении pH до 5–7 сорбция становится практически количественной (>95%). При этом для всех изученных значений pH сорбционное равновесие устанавливается уже за 15 мин. Уменьшение степени сорбции при повышении кислотности растворов можно объяснить доминирующей ролью карбоксильных групп на поверхности НА и НА-ок в сорбции ^{90}Y , как было нами ранее продемонстрировано при изучении сорбции других радионуклидов аналогичными образцами НА [24–28]. Важно отметить, что сорбция ^{90}Y в отличие от сорбции ^{68}Ga [26] или ^{207}Bi [24] на аналогичных образцах НА и НА-ок не зависит от количества карбоксильных групп на поверхности наночастиц.

При этом также установлено, что присутствие солевого фона не оказывает существенного влияния на сорбцию ^{90}Y . Из данных по сорбции ^{90}Y из 0.9%-ного раствора NaCl и ФБ (рис. 1, б) видно, что максимальное извлечение ^{90}Y в водном растворе с pH 7 и в ФБ на обоих образцах НА составляет 90–95%, а в 0.9%-ном NaCl незначительно снижается и для НА составляет 84, а для НА-ок – 91%, при этом равновесие устанавливается за 15 мин.

Зависимость степени сорбции ^{90}Y от соотношения массы сорбента к объему раствора (m/V). Исследована зависимость степени сорбции ^{90}Y образцами НА и НА-ок от отношения m/V в растворах

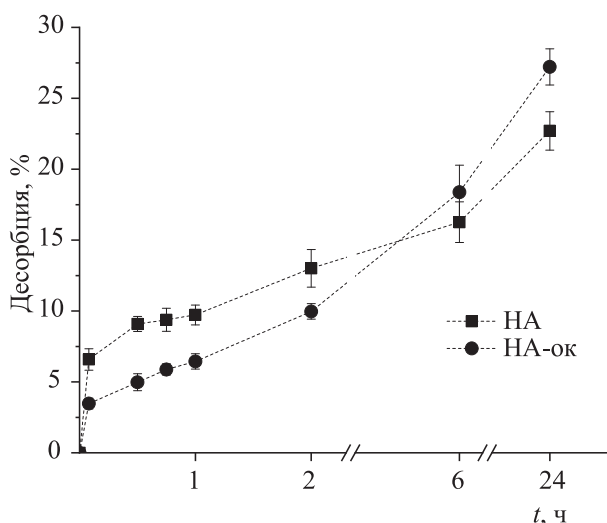


Рис. 3. Кинетика десорбции ^{90}Y с НА и НА-ок в ЭТС при 37°C .

ФБ; полученные данные представлены на рис. 2. Из этих данных видно, что при m/V 10 мкг/мл степень сорбции ^{90}Y на НА и НА-ок составила 58 и 82% соответственно, при увеличении отношения до 50 мкг/мл она изменяется незначительно, а при увеличении содержания наночастиц до 100 мкг/мл сорбция ^{90}Y на обоих образцах возрастает до 95% и не изменяется при дальнейшем увеличении указанного соотношения до 200 мкг/мл. Таким образом, оптимальное соотношение m/V для извлечения ^{90}Y составляет 100 мкг/мл, так как при этом значении достигается максимальное значение степени сорбции ^{90}Y изучаемыми образцами при минимальном содержании НА и НА-ок в растворе.

Десорбция ^{90}Y с изученных образцов наноалмазов. Для изучения устойчивости конъюгатов НА и НА-ок с ^{90}Y в модельной среде крови нами исследована десорбция в ЭТС при 37°C ; результаты приведены на рис. 3. Из этих данных видно, что десорбция ^{90}Y составляет в первый час 10% для НА и 7% для НА-ок, а затем медленно возрастает до 27 и 23% за 24 ч соответственно. Таким образом, при использовании в РФП изученных конъюгатов НА или НА-ок с ^{90}Y необходимо их применение для терапии опухолей в случае быстрого (не более 2–3 ч) распределения РФП к пораженным органам или тканям для минимизации выхода десорбированного ^{90}Y в кровь пациента.

Таким образом, установлено, что оптимальными растворами для сорбции ^{90}Y являются водные растворы с pH от 5 до 7 или раствор, содержащий 0.9% NaCl или ФБ, при этом количественная сорбция ^{90}Y наблюдалась как на НА, так и на НА-ок. При этом равновесное распределение ^{90}Y на обоих образцах

достигается за 15 мин, а десорбция составляет около 10% за 1 ч. Таким образом, изученные в работе конъюгаты НА и НА-ок с сорбированным ^{90}Y можно использовать для приготовления РФП в случае возможности их доставки к пораженным органам за время не более 2–3 ч, и при этом десорбция составит не более 15%.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00413).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Asadian S., Mirzaei H., Kalantari B.A., Davarpanah M.R., Mohamadi M., Shpichka A., Nasehi L., Es H.A., Timashev P., Najimi M., Gheibi N., Hassan M., Vosough M. // *Pharmacol. Res.* 2020. Vol. 160. Paper 105070.
2. Datta P., Ray S. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2020. Vol. 63. P. 333–355.
3. Chu S.Y.F., Ekström L.P., Firestone R.B. // *Table of Radioactive Isotopes, Database Version 1999-02-28.* [Electronic resource]. 11.11.2020. <http://nucleardata.nuclear.lu.se>
4. Carr B.I., Kondragunta V., Buch S.C., Branch R.A. // *Cancer.* 2010. Vol. 116. P. 1305–1314.
5. d'Abadie P., Hesse M., Louppe A., Lhommel R., Walrand S., Jamar F. // *Molecules.* 2021. Vol. 26. Paper 3966. <https://doi.org/10.3390/molecules26133966>
6. Sarwar A., Kudla A., Weinstein J.L., Ali A., Malik R., Bullock A., Khwaja K.O., Curry M., Faintuch S., Ahmed M. // *Eur. Radiol.* 2021 V. 31(3), P. 1316-1324. <https://doi.org/10.1007/s00330-020-07231-8>.
7. Wiseman G.A., Witzig T.E. // *Cancer Biother. Radiopharm.* 2005. Vol. 20. P. 185–188.
8. Borghaei H., Schilder R.J. // *Semin. Nucl. Med.* 2004. Vol. 34. P. 4–9.
9. Miszczyk M., Jochymek B., Miszczyk L., Matysiakiewicz J., Spindel J., Jabłońska I., Mrożek T., Chrobok A., Tomasik P., Zakrzewski T., Tukiendorf A. // *Ann. Nucl. Med.* 2020. Vol. 34. P. 94–101.
10. Magalhães A.F., de Oliveira L.C.O., Pitella F.A., Wichert-Ana L., Engel E.E., Barbieri C.H. // *Hematol. Transfus. Cell Ther.* 2021, V. 43 (1), P. 15-20. <https://doi.org/10.1016/j.htct.2019.11.001>

11. Шаповалов В.В., Мельниченко Н.А., Нерозин Н.А., Ткачев С.В., Тогаева Н.Р., Хамьянов С.В. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 4. С. 357–359.
12. Muchtaridi M., Kamal E., Subarnas A., Mutalib A. // Indones. J. Chem. 2017. Vol. 17. P. 15–21.
13. Qaim S.M., Scholten B., Neumaier B. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 318. P. 1493–1509.
14. Dietz M.L., Horwitz E.P. // Int. J. Radiat. Appl. Instrum. 1992. Vol. 43. P. 1093–1101.
15. Chakravarty R., Pandey U., Manolkar R.B., Dash A., Venkatesh M., Pillai M.R.A. // Nucl. Med. Biol. 2008. Vol. 35. P. 245–253.
16. Majkowska-Pilip A., Gawęda W., Żelechowska-Matysiak K., Wawrowicz K., Bilewicz A. // Nanomaterials. 2020. Vol. 10. Paper 1366.
17. Xing Y., Dai L. // Nanomedicine. 2009. Vol. 4. P. 207–218.
18. Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A. // Solid State Mater. Sci. 2009. Vol. 34. P. 18–74.
19. Lam R., Ho D. // Expert Opin. Drug Deliv. 2009. Vol. 6. P. 883–895.
20. Uthappa U.T., Arvind O.R., Sriram G., Losic D., Ho-Young-Jung, Kigga M., Kurkuri M.D. // J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2020. Vol. 60. Paper 101993.
21. Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. // Nat. Nanotechnol. 2012. Vol. 7. P. 11–23.
22. Tinwala H., Wairkar S. // Mater. Sci. Eng. C. 2019. Vol. 97. P. 913–931.
23. Rojas S., Gispert J.D., Martín R., Abad S., Menchón C., Pareto D., Victor V.M., Álvaro M., García H., Herance J.R. // ACS Nano. 2011. Vol. 5. P. 5552–5559.
24. Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Yakovlev R.Y., Vinokurov S.E., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F. // Diam. Relat. Mater. 2020. Vol. 104. Paper 107752.
25. Казаков А.Г., Гаращенко Б.Л., Яковлев Р.Ю., Винокуров С.Е., Калмыков С.Н., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 5. С. 396–401.
26. Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Ivanova M.K., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. // Nanomaterials. 2020. Vol. 10. Paper 1090.
27. Казаков А.Г., Гаращенко Б.Л., Яковлев Р.Ю., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 6. С. 519–525.
28. Казаков А.Г., Гаращенко Б.Л., Бабеня Ю.С., Иванова М.К., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. // Вопр. радиац. безопасности. 2020. № 3. С. 72–82.
29. Pichestapong P., Sriwiang W., Injarean U. // Energy Procedia. 2016. Vol. 89. P. 366–372.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАЗЕРНОЙ СЕЛЕКТИВНОЙ ФОТОИОНИЗАЦИИ ИЗОМЕРА ^{177m}Lu ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГЕНЕРАТОРА $^{177m}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$

© 2022 г. А. Б. Дьячков, А. А. Горкунов, А. В. Лабозин, К. А. Маковеева, С. М. Миронов, В. А. Фирсов, Г. О. Цветков*, В. Я. Панченко

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
e-mail: Tsvetkov_GO@nrcki.ru

Поступила в редакцию 01.12.2020, после доработки 01.12.2020, принята к публикации 11.01.2021

Впервые исследованы селективность и эффективность лазерной фотоионизации ядерного изомера ^{177m}Lu с использованием трехступенчатой схемы фотоионизации лютеция $5d6s^2\ ^2D_{3/2}-5d6s6p^4F_{5/2}^0-5d6s7s^4D_{3/2}-(53375\ \text{см}^{-1})_{1/2}^0$ с использованием импульсных узкополосных перестраиваемых лазеров на красителях с накачкой лазерами на парах меди. Исследование проведено применительно к задаче создания внутрибольничного автономного генератора радионуклида ^{177}Lu .

Ключевые слова: селективная фотоионизация, лазерное разделение изотопов, литеций-177

DOI: 10.31857/S0033831122010063

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение радионуклида ^{177}Lu как β -источника с энергией 490 кэВ с мягким сопутствующим γ -излучением (208.37 и 112.98 кэВ) сдерживается из-за небольшого периода полураспада (6.64 сут), что требует еженедельного использования нейтронных потоков для производства радионуклида. Создание внутрибольничного автономного генератора ^{177}Lu позволило бы существенно расширить возможности применения и доступность современных радиоиммунных методик терапии онкологических заболеваний, снизило бы зависимость лечебных учреждений от особенностей эксплуатации ядерных установок (плановый ремонт, перезагрузка и прочее).

Естественным источником для генератора ^{177}Lu является его изомер ^{177m}Lu с периодом полураспада 160.4 сут, ядро которого находится в высокоэнергичном возбужденном состоянии. В распаде изомера 78.6% занимает β -распад с переходом в ^{177}Lu и 21.4% частиц переходит в основное состояние ^{177}Lu . При этом внутренняя конверсия приводит к каскаду Ожэ-электронов и в конечном счете к разрыву химических связей атома ^{177}Lu , что может быть

использовано для выделения вновь образованных атомов ^{177}Lu . Одна из трудностей, возникающих на этом пути, заключается в том, что изомер ^{177m}Lu не может быть наработан в реакторе до нужной концентрации из-за его выгорания. Данная работа посвящена обсуждению возможности использования лазерного фотоионизационного метода для дополнительного обогащения материала генератора по изомеру ^{177m}Lu .

Работы по поиску метода выделения радионуклида ^{177}Lu из материала генератора активно ведутся с 2017г. в Делфтском техническом университете, Нидерланды [1–3]. В работе [1] предложена схема генератора на основе твердой фазы, представляющей собой соединение Lu-DOTATATE, размещенное на сорбенте tC-18 в жидкостной хроматографической разделительной колонке, и подвижной фазы, представляющей собой смесь 5% метанола, NaCl и буферного раствора. Распад изомера ^{177m}Lu в основное состояние сопровождается передачей энергии электронной оболочке атома ^{177}Lu , что приводит к разрыву химической связи в молекуле хелатора DOTA и выходу свободного иона ^{177}Lu в мобильную фазу. В результате в работе достигнуто увеличение соотношения активностей $^{177}\text{Lu}/^{177m}\text{Lu}$

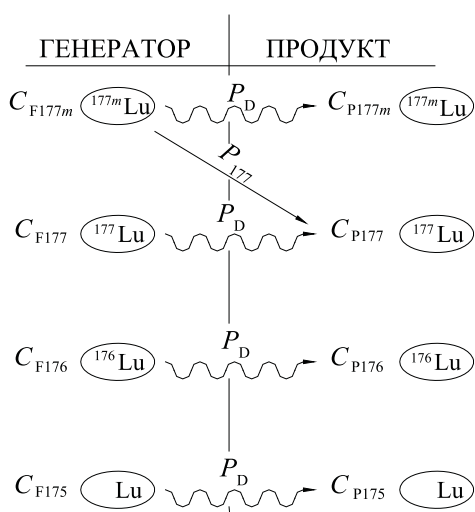


Рис. 1. Схема образования продукта генератора.

в мобильной фазе 240 по сравнению с начальным соотношением в твердой фазе 0.24 ± 0.03 . Расчет с учетом периодов полураспада показывает, что исходные концентрации радиоизотопов ^{177}Lu и ^{177m}Lu в твердой фазе составляют $C_{F177} = 0.0088$ и $C_{F177m} = 0.9912$, а конечные концентрации в мобильной фазе – $C_{P177} = 0.91$ и $C_{P177m} = 0.09$. Основным деселектирующим процессом, ответственным за появление изомера ^{177m}Lu в подвижной фазе, является диссоциация соединения Lu-DOTATATE, размещенного на сорбенте в колонке.

Существенно улучшить селективность выделения ^{177}Lu позволяет процесс жидкостной экстракции, осуществляемый с водными растворами Lu-DOTATATE и Lu-DOTA [2]. Накопление ^{177}Lu протекает при температуре жидкого азота, что позволяет существенно понизить интенсивность деселектирующего процесса, связанного с диссоциацией Lu-содержащих комплексов. В результате конечное соотношение активностей $^{177}\text{Lu}/^{177m}\text{Lu}$ достигает значений $(1.0\text{--}3.5) \times 10^3$, что соответствует концентрации радиоизотопа $C_{P177} = 0.976 \div 0.993$.

В условия параллельного протекания основного процесса накопления радионуклида и деселектирующего процесса диссоциации можно выразить концентрацию продукта

$$C_{P177} = \frac{C_{F177m}P_{177} + C_{F177}P_D}{C_{F177m}P_{177} + P_D} = 1 - \frac{1 - C_{F177}}{C_{F177m}S_{ch} + 1}, \quad (1)$$

где P_{177} – константа основного процесса накопления радионуклида, P_D – константа диссоциации, S_{ch} – селективность радиохимического процесса

$$S_{ch} = \frac{P_{177}}{P_D}. \quad (2)$$

Подстановка значений C_{F177} , C_{F177m} и C_{P177} , в (1) дает значение селективности ~ 10 для работы [1] и 40–140 в работе [2].

При реализации генератора необходимо учитывать наличие в материале генератора не только радиоактивных изотопов, но и стабильных ^{175}Lu и ^{176}Lu (рис. 1). При этом диссоциация комплекса будет приводить к появлению в продукте не только изомера, но и стабильных изотопов. Выражение (1) можно использовать для оценки концентрации изомера, необходимой для получения требуемого продукта. Полагая типичные значения $C_{P177} = 0.5$, $C_{F177} = 10^{-5}$ [4] и $S = 40 \div 140$, получаем, что изотопная концентрация изомера ^{177m}Lu в материале генератора должна находиться в диапазоне 0.7–2.5%.

В работе [3] оценена возможная концентрация изомера, которую можно достичь при облучении в нейтронном потоке. Показано, что имеет место интенсивное выгорание изомера, что существенно ограничивает его содержание в продукте. При этом интенсивность нейтронного потока влияет лишь на длительность наработки, оставляя неизменной максимально достигаемую концентрацию изомера. Так, при облучении лютеция с природным изотопным содержанием максимальная удельная активность составляет 0.004 ТБк/г, что соответствует концентрации 0.0024%. В случае применения высокообогащенного (99%) ^{176}Lu удельная активность достигает 0.125 ТБк/г, что соответствует концентрации 0.077%. Таким образом, достигаемая при нейтронном облучении изотопная концентрация ^{177m}Lu недостаточна для использования в генераторе $^{177m}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$.

Увеличить концентрацию изомера в лютеции можно с использованием лазерного фотоионизационного метода. Суть метода состоит в том, что поток атомов, формируемый испарителем в глубоком вакууме, проходит в зону взаимодействия с лазерным излучением, где происходит селективная фотоионизация атомов выделенного изотопа (изомера). Образованные фотоионы извлекаются из потока электрическим полем на коллектор продукта, в то время как атомы других изотопов (изомеров), оставаясь нейтральными, продолжают свой путь по прямой на коллектор отвала. Селективность ла-

зерной фотоионизации основана на том, что атомы различных изотопов и изомеров имеют отличающиеся длины волн поглощения лазерного излучения. Настроив длину волны лазерного излучения на поглощение требуемого изотопа (изомера), можно достигнуть фотовозбуждения и фотоионизации атомов. При этом основная часть установки – лазерная система – остается вне области работы с радиоактивными веществами. В работах [5, 6] предложена и исследована схема фотоионизации лютеция $5d6s^2\ ^2D_{3/2}-5d6s6p^4F_{5/2}^0-5d6s7s^4D_{3/2}-(53375\ \text{см}^{-1})_{1/2}^0$, достигаемая с помощью этой схемы эффективность фотоионизации исследована в работе [7]. В работе [8] определены изотопические сдвиги и константы сверхтонкой структуры изомера, а также выявлены каналы фотоионизации (по компонентам сверхтонкой структуры), позволяющие осуществлять селективное выделение изомера ^{177m}Lu . Данная работа посвящена исследованию селективности и эффективности фотоионизации ^{177m}Lu применительно к задаче обогащения облученного материала для создания автономного генератора ^{177}Lu .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Резонансное возбуждение и фотоионизацию осуществляли излучением трех импульсных перестраиваемых по длине волны лазеров на красителях, накачиваемых излучением лазера на парах меди [9]. Узкая спектральная ширина лазеров (ширина линии генерации 100–120 МГц (FWHM) позволяет достигать высокой селективности, а частота повторения импульсов 10 кГц – высокой вероятности фотоионизации атомов целевого изотопа (изомера). Лазерное излучение трех лазеров на красителях сводилось в один луч, который направлялся в вакуумную камеру, где пересекался с атомным пучком непосредственно в источнике ионов квадрупольного масс-спектрометра МС-7302. Ионно-оптическая система масс-спектрометра формировала пучок фотоионов и направляла в квадрупольный фильтр масс. Фотоионы выделенной массы (отношения массы к заряду) регистрировались вторично-электронным умножителем (ВЭУ) в составе масс-спектрометра. Такая система позволяет оперативно определять изотопный состав фотоионов, образующихся в результате многоступенчатой лазерной резонансной фотоионизации. Несколько компьютеров, объеди-

ненные в сеть, осуществляли стабилизацию длин волн лазеров и регистрацию сигнала с ВЭУ [10].

Изотоп ^{177m}Lu получали в результате облучения 0.6 г природного металлического лютеция на реакторе ИР-8 в потоке нейтронов $1.4 \times 10^{13}\ \text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ в течение 49 сут. Концентрацию изомера определяли методом γ -спектрометрии по линиям 319.02 (10.5%) и 413.62 кэВ (17.5%). На момент проведения экспериментов (спустя 10 месяцев после облучения) концентрация ^{177m}Lu составила $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-6}$. Отношение активностей $^{177}\text{Lu}/^{177m}\text{Lu}$, определенное по интенсивности линий 112.98 и 208.37 кэВ (за вычетом излучения ^{177m}Lu), составило 0.2 ± 0.03 , что соответствует концентрации ^{177}Lu $(1 \pm 0.2) \times 10^{-8}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фотоионизацию ^{177m}Lu проводили по трехступенчатой схеме $5d6s^2\ ^2D_{3/2}-5d6s6p^4F_{5/2}^0-5d6s7s^4D_{3/2}-(53375\ \text{см}^{-1})_{1/2}^0$, уровни которой имеют сверхтонкую структуру. Основное состояние имеет четыре подуровня с квантовыми числами $F = 10, 11, 12, 13$, начальная заселенность которых пропорциональна статистическому весу $2F + 1$. Сверхтонкая структура уровней в сочетании с правилами отбора $\Delta F = 0, \pm 1$ образуют более 40 возможных каналов фотоионизации.

На рис. 2–4 приведены экспериментальные зависимости фотоионного сигнала от плотности средней мощности на каждой ступени для наиболее селективного канала 12–13–13–12. Результаты соответствуют случаю задержки лазерных импульсов второй и третьей ступени относительно импульса первой ступени на величину длительности импульса (20 нс). Так как для второй и третьей ступени (импульсы совмещены) наблюдалось взаимное влияние на ход зависимости и уровень насыщения, графики были построены при различных уровнях средней плотности мощности соответствующей ступени.

Насыщение фотоионного сигнала соответствует исчерпанию атомов в начальном состоянии. Заселенность основного состояния $5d6s^2\ ^2D_{3/2}$ при температуре испарения металлического лютеция 1700°C составляет 0.77, доля атомов на подуровне $F = 12$ равна 0.26, соответственно доля всех атомов изомера, которая может быть фотоионизована

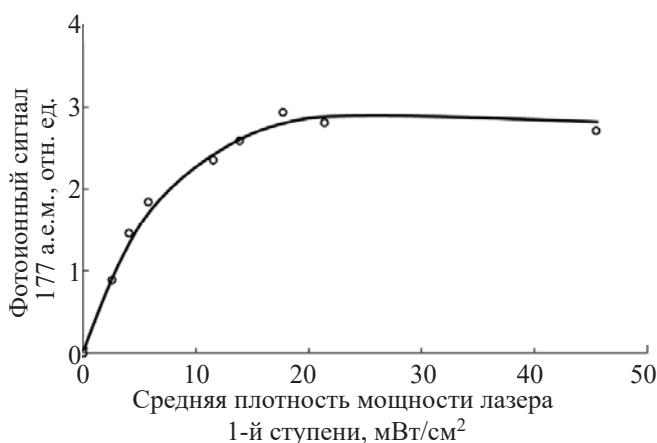


Рис. 2. Зависимость фотоионного сигнала ^{177m}Lu в канале 12–13–13–12 от средней плотности мощности лазера 1-й ступени (средняя плотность мощности лазера 2-й и 3-й ступени 15 мВт/см² и 2.5 Вт/см² соответственно).

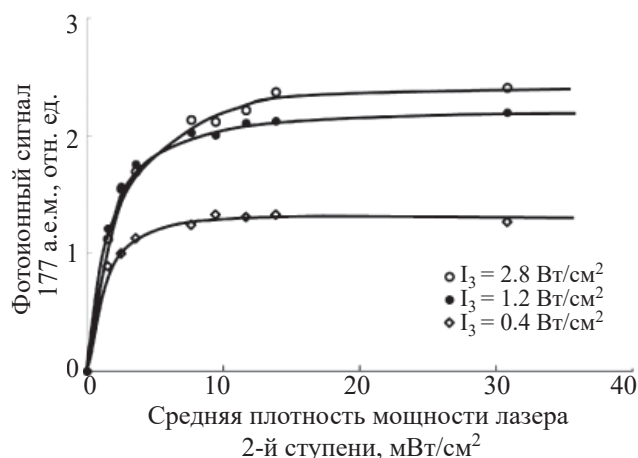


Рис. 3. Зависимость фотоионного сигнала ^{177m}Lu в канале 12–13–13–12 от средней плотности мощности лазера 2-й ступени (средняя плотность мощности лазера 1-й ступени 96 мВт/см²).

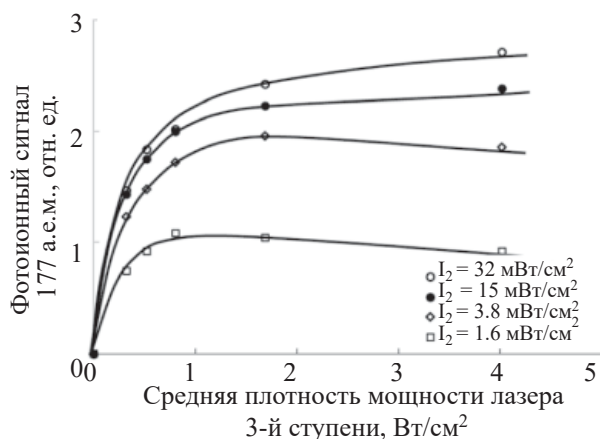


Рис. 4. Зависимость фотоионного сигнала ^{177m}Lu в канале 12–13–13–12 от средней плотности мощности лазера 3-й ступени (средняя плотность мощности лазера 1-й ступени 96 мВт/см²).

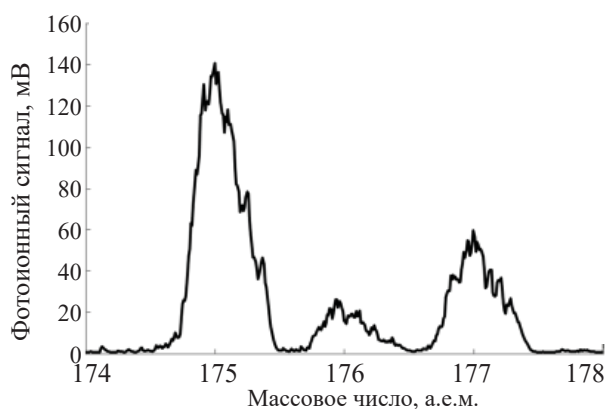


Рис. 5. Масс-спектр фотоионов при ионизации ^{177m}Lu по каналу 12–13–13–12 в условиях светового насыщения по всем ступеням (20 мВт/см², 10 мВт/см², 3 Вт/см²).

с использованием канала 12–13–13–12, составляет $0.77 \cdot 0.26 = 0.2$. При задержке импульсов второй и третьей ступени относительно импульса первой ступени в фотоионы могут быть переведены только те атомы, которые после окончания импульса первой ступени остались в первом возбужденном состоянии $5d6s6p^4F_{5/2}^0$ (время жизни 472 нс). Доля этих атомов соответствует отношению статистических весов верхнего и нижнего состояния и для первого перехода 12–13 равна 0.52. В итоге при использовании канала 12–13–13–12 с задержкой импульсов второй и третьей ступени может быть фотоионизовано 10% атомов изомера ^{177m}Lu .

Уровни насыщения по ступеням возбуждения составили 20 мВт/см², 10 мВт/см² и 3 Вт/см² соответственно. Масс-спектр фотоионов при данных световых условиях представлен на рис. 5. Селективность лазерной фотоионизации S как отношение вероятностей ионизации целевого и нецелевых изотопов можно определить по формуле

$$S = \frac{C_F(1 - C_F)}{C_F(1 - C_P)}, \quad (3)$$

где C_F – содержание целевого изотопа ^{177m}Lu , C_P – концентрация фотоионов ^{177m}Lu . Изотопная концентрация изомера ^{177m}Lu составила $C_P = 25(2)\%$, что соответствует селективности по отношению

к природным изотопам, рассчитанной по формуле (3), $S = 2.1(2) \times 10^5$.

В сигнал масс-спектрометра на массе 177 вносят вклад как фотоионы изомера ^{177m}Lu , на линии поглощения которого настроены лазеры, так и фотоионы ^{177}Lu . Однако вследствие того, что начальное содержание ^{177}Lu на два порядка меньше изомера ^{177m}Lu , вкладом изотопа ^{177}Lu можно пренебречь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально достигнута селективность фотоионизации изомера $S = 2.1 \times 10^5$ в условиях насыщения, соответствующих максимально возможной степени извлечения ^{177m}Lu , которая с учетом задержки лазерных импульсов для канала 12–13–13–12 составляет 10%. При облучении нейтронами природного лютеция максимальная возможная концентрация изомера ^{177m}Lu составляет 2.4×10^{-5} , что при селективности $S = 2.1 \times 10^5$ позволяет достигать концентрации изомера в ансамбле фотоионов 83%. Полученный запас обогащения по изомеру ^{177m}Lu – 83% при требуемых в продукте 0.7–2.5% – представляет собой достаточную основу для развития технологии лазерного выделения изомера ^{177m}Lu из облученной смеси с целью создания автономного внутрибольничного генератора радионуклида ^{177}Lu .

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Арзуманову С.С., Панину Ю.Н., Вязовецкому Ю.В., Курочкину А.В. и Чувилину Д.Ю. за помощь в подготовке образца ^{177m}Lu .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01180П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhardwaj R., Van Der Meer A., Das S.K., De Bruin M., Gascon J., Wolterbeek H.T., Denkova A.G., Serra-Crespo P. // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. P. 1–8.
2. Bhardwaj R., Wolterbeek H.T., Denkova A.G., P. // *EJNMMI Radiopharm. Chem.* 2019. Vol. 4. <https://doi.org/10.1186/s41181-019-0064-5>
3. Bhardwaj R., Ponsard B., Sarilar M., Wolterbeek B., Denkova A., Serra-Crespo P. // *Appl. Radiat. Isot.* 2020. Vol. 156. Paper 108986.
4. Агеева И.В., Дьячков А.Б., Горкунов А.А., Лабозин А.В., Миронов С.М., Панченко В.Я., Фирсов В.А., Цветков Г.О., Цветкова Е.Г. // *Квант. электроника.* 2019. Т. 49. С. 832–838.
5. Дьячков А.Б., Ковалевич С.К., Лабозин А.В., Лабозин В.П., Миронов С.М., Панченко В.Я., Фирсов В.А., Цветков Г.О., Шаталова Г.Г. // *Квант. электроника.* 2012. Т. 42. P. 953–956.
6. Дьячков А.Б., Горкунов А.А., Лабозин А.В., Миронов С.М., Цветков Г.О., Панченко В.Я., Фирсов В.А. // *Оптика и спектроскопия.* 2019. Т. 126. С. 103.
7. Дьячков А.Б., Горкунов А.А., Лабозин А.В., Миронов С.М., Панченко В.Я., Фирсов В.А., Цветков Г.О. // *Квант. электроника.* 2018. Т. 48. P. 1043–1047.
8. Дьячков А.Б., Горкунов А.А., Лабозин А.В., Маковеева К.А., Миронов С.М., Панченко В.Я., Фирсов В.А., Цветков Г.О. // *Оптика и спектроскопия.* 2020. Т. 128. С. 10.
9. Дьячков А.Б., Горкунов А.А., Лабозин А.В., Миронов С.М., Панченко В.Я., Фирсов В.А., Цветков Г.О. // *Квант. электроника.* 2018. Т. 48. С. 75–81.
10. Дьячков А.Б., Горкунов А.А., Лабозин А.В., Миронов С.М., Панченко В.Я., Фирсов В.А., Цветков Г.О. // *ПТЭ.* 2018. С. 81–89.

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ В ВОДЕ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ С ИМИТАТОРАМИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2022 г. С. В. Юдинцев^{а, б, *}, В. А. Петров^а, В. И. Мальковский^а,
С. С. Данилов^б, Е. Е. Осташкина^в

^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

^в Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

² Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр
по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды,
119121, Москва, 7-й Ростовский пер, д. 2/14

* e-mail: yudintsevsv@gmail.com

Поступила в редакцию 13.10.2020, после доработки 27.11.2020, принята к публикации 03.12.2020

Изучено влияние γ -облучения дозой 62 МГр на устойчивость в воде двух типов натрийалюмофосфатных стекол: простого состава (GS), содержащего только элементы каркаса (O, Na, Al, Fe, P), и модифицированного (GM) – с добавками имитаторов компонентов радиоактивных отходов (Cr, Mn, Ni, Ru, La, U). Выщелачивание проводили при 25 и 90°C с заменой воды на 1-е, 3-и, 10-е, 14-е, 21-е и 28-е сутки от начала опыта. Скорость растворения стекол, нормированная по элементам матрицы (Na, Al, Fe, P), после облучения остается неизменной или слабо снижается. Скорость выщелачивания имитаторов радионуклидов в подавляющем большинстве случаев снижается, но для Cr, Ni и La в опытах при 90°C она несколько возрастает. Зависимость интенсивности выщелачивания стекол от температуры описывается формулой Аррениуса. Повышение температуры с 25 до 90°C ведет к увеличению скорости выщелачивания всех элементов из стекломатриц как до, так и после облучения на 0.5–1.5 порядка величины. Для обеих температур экспериментов со временем происходит уменьшение скорости выщелачивания элементов, что объясняется формированием защитного слоя на поверхности образцов.

Ключевые слова: высокорadioактивные отходы, иммобилизация, алюмофосфатные стекла, гамма-облучение, строение, гидrolитическая устойчивость.

DOI: 10.31857/S0033831122010075

ВВЕДЕНИЕ

Для устойчивой работы атомной энергетики необходимо решить проблему обращения с высокорadioактивными отходами (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [1]. В Российской Федерации в год перерабатывается 150–200 т ОЯТ, что составляет примерно четверть от образованного за тот же срок [2]. Превышение генерации ОЯТ над переработкой ведет к его на-

коплению; с учетом данных работы [3] количество ОЯТ в нашей стране в настоящее время можно оценить в 23–24 тыс. т. Переломить ситуацию с накоплением ОЯТ в будущем позволит ввод в эксплуатацию радиохимического завода по переработке ОЯТ ВВЭР-1000 на ГХК в Красноярском крае [4].

При переработке 1 т ОЯТ образуется 13–31 м³ жидких ВАО [5], представляющих собой азотно-кислый раствор с удельной активностью более 10 Ки/л. Во Франции при переработке 1 т ОЯТ лег-

ководных реакторов с выгоранием 33 000 ГВт·сут после упаривания образуется 660 л жидких ВАО [6], которые содержат (грамм оксида на литр раствора): 13 Fe, 0–2 Al, 2.3 Cr, 1.9 Ni, 20 Na, 0–1 Zn, 1.3 P, 52 продукты деления (главные среди них по содержанию – РЗЭ) и 3.8 актиниды (в основном малые – Np, Am и Cm, остаточные количества U и Pu). Сходных значений можно ожидать для состава ВАО, получаемых в России на заводе РТ-1 при регенерации оксидного уранового топлива реакторов ВВЭР по той же технологии ПУРЕКС.

Вследствие высокой активности эти отходы являются источником экологической угрозы для биосферы. В долгосрочном плане их радиоактивность будет преимущественно определяться малыми актинидами и продуктами их распада, из-за чего ВАО остаются опасными в течение многих сотен тысяч лет. С точки зрения экологической безопасности и эффективности наиболее реальной стратегией изоляции ВАО от биосферы является их отверждение и размещение в хранилище на глубине нескольких сотен метров [1–7]. В качестве матрицы ВАО в Российской Федерации преимущественно используются стекла алюмофосфатного состава [1, 2, 6–11], за рубежом – боросиликатные стеклокомпозиции [1, 6, 12–19].

Преимущества В–Si стекол над Na–Al–P матрицами заключаются в возможности включения большего количества отходов, лучшей термической и коррозионной устойчивости. Поэтому со временем предполагается осуществить переход от алюмофосфатных стекол к боросиликатным стекломатрицам ВАО [11, 20]. Достоинства Na–Al–P композиций заключаются в простоте технологии одностадийного остеклования и лучшей растворимости в стекле проблемных компонентов: оксидов Al, Mo и Sr, сульфатной серы. Последние три элемента при остекловании формируют так называемую «желтую фазу» молибдатов и хроматов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов [19], хорошо растворимых в водных средах.

Расплав стекла с компонентами ВАО разливается в стальные контейнеры, которые после выдержки и остывания будут окончательно размещены в подземных выработках. Со временем (через сотни–тысячи лет) хранилище ВАО заполнят подземные воды [1, 2, 20, 21], которые вступят в контакт с остеклованными ВАО после разгерметизации контейнеров.

Основной механизм распространения радиоактивного загрязнения из хранилища ВАО в биосферу – это транспорт радионуклидов подземными водами. Долговечность контейнеров из углеродистой стали не превышает 1000 лет, после чего подземные воды начнут взаимодействовать с отвержденными ВАО. Поэтому чем более устойчива матрица к выщелачиванию, тем меньшее количество радионуклидов поступит в подземные воды и может быть вынесено в биосферу.

В ВАО происходят интенсивные процессы радиоактивного распада, которые продолжаются и после захоронения. Выделяющаяся тепловая энергия приведет к повышению температуры остеклованных отходов и среды ближней зоны хранилища. По имеющимся оценкам [22, 23], температура в хранилище Юкка-Маунтин, США (ОЯТ и остеклованные ВАО) может достигать 250°C. Моделирование тепловых режимов в хранилище показало, что в течение 200 лет после захоронения температура на поверхности контейнеров с остеклованными ВАО может превышать 100°C [21–24]. Наиболее интенсивный разогрев происходит в течение первых сотен лет и связан с процессами β - и γ -распада. Повышенная температура способствует кристаллизации стекломатрицы, а также интенсифицирует ее взаимодействие с подземными водами в случае нарушения целостности контейнеров. Воздействие α -, β - и γ -радиации на В–Si стекла хорошо изучено разными способами [6, 18, 22, 23, 25–32], в отношении Al–P матриц имеются лишь единичные исследования [8, 33, 34]. В настоящей работе анализируется влияние гамма-облучения на устойчивость алюмофосфатных стекол в воде. Вначале опишем процессы радиоактивного распада в остеклованных отходах для оценки их роли в изменении матриц.

Радиоактивный распад в остеклованных отходах. Основные источники радиации в ВАО и содержащих их матрицах – процессы β -распада продуктов деления и α -распад трансурановых актинидов, которые также сопровождаются γ -излучением [18, 22, 23]. Гораздо меньший вклад в радиационные нагрузки вносят процессы спонтанного деления актинидов и альфа-нейтронные реакции. Явления α -распада в ВАО обусловлены в основном малыми актинидами (Np, Am, Cm). В результате образуются две заряженные частицы: α -частица (ион He²⁺) с энергией порядка 4–6 МэВ и тяжелое

Таблица 1. Типы самооблучения боросиликатной стекломатрицы отходов [13, 18]

Источник излучения	Размер дефектов в стекле	Доза облучения, Гр		Число смещений атомов за одно событие распада
		за 10^4 лет	за 10^6 лет	
α -Распад:				
– α -частица	~20 мкм	3×10^9	10^{10}	130 – 200
– ядро отдачи	~30 нм	$\sim 6 \times 10^7$	$\sim 3 \times 10^9$	120 – 2000
β -Распад	~1 мм	$\sim 3 \times 10^9$	$\sim 4 \times 10^9$	0.1–1
γ -Распад	~2 см	$\sim 2 \times 10^9$	$\sim 2 \times 10^9$	$\ll 1$
Реакция (n, α)	~1 м	$\sim 2 \times 10^2$	$\sim 3 \times 10^3$	110–200
Спонтанное деление ядер	~10 мкм	10^3 – 10^4 *	Нет данных	2.5×10^4 – 5×10^5

* За первые 100 лет.

ядро отдачи – ядро материнского радионуклида, потерявшего α -частицу и получившего вследствие закона сохранения импульса энергию порядка 0.1 МэВ. Помимо этого, α -распад сопровождается γ -излучением. Столкновение α -частиц и ядер отдачи с атомами структурных элементов стекла ведет к смещениям последних из исходного положения и, вследствие этого, к изменению строения каркаса матрицы. Хотя α -частица получает гораздо большую энергию, чем ядро отдачи (табл. 1), количество смещений, порожденных последними, существенно выше, чем при столкновении α -частицы с элементами каркаса стекла. Со временем α -частицы превращаются в атомы гелия с появлением пузырьков газовой фазы. Повышение содержания гелия и частичные нарушения структуры приведут к изменению плотности стекла и его устойчивости в воде.

Процесс β -распада происходит в основном в осколочных радионуклидах (продуктах деления), таких как ^{137}Cs и ^{90}Sr . Его воздействие связано со столкновениями β -частиц с элементами матрицы и разрывом связей между ними. Из-за распада продуктов деления (трансмутации) вместо Cs и Sr образуются стабильные изотопы Ba и Zr, причем радиус у Ba^{2+} на 20% меньше, чем у Cs^+ , а у Zr^{4+} – на 29% меньше, чем у Sr^{2+} . Оба эти фактора могут оказать влияние на свойства стекол. Характеристики источников радиации в остеклованных ВАО даны в табл. 1, накопление дозы их самооблучения в высокоактивных отходах оборонного (военного) и гражданского (коммерческого) происхождения со временем показано на рис. 1.

Различие радиационных характеристик оборонных и гражданских отходов (рис. 1) объясняется тем, что в первом случае глубина выгорания ОЯТ в

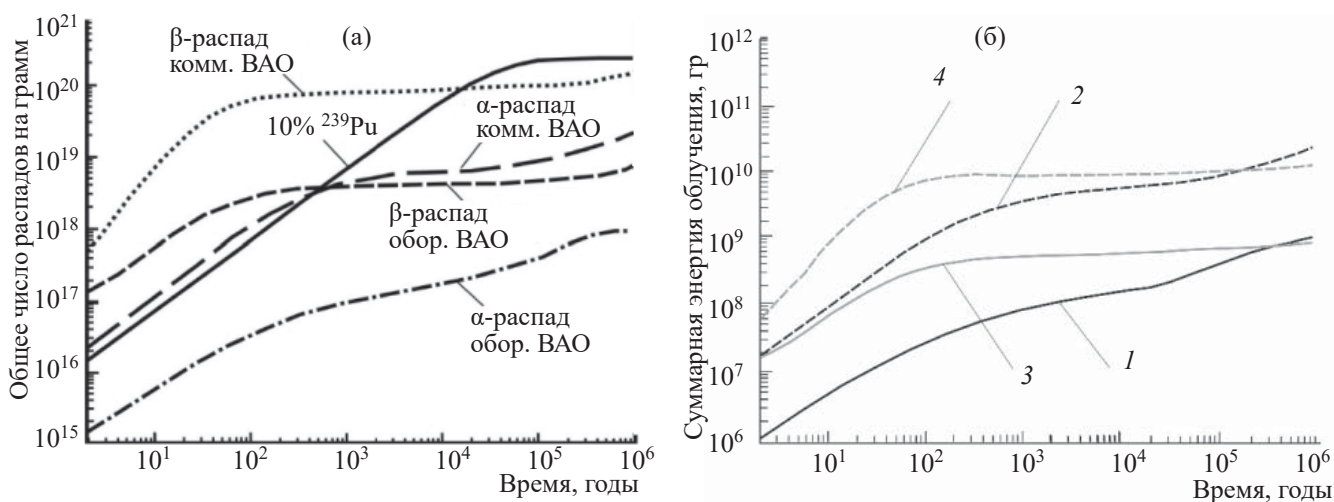


Рис. 1. (а) дозы облучения остеклованных ВАО разного происхождения; (б) общая поглощенная доза для отходов оборонной промышленности (1 – α -излучение, 3 – β -излучение) и коммерческих (гражданских) ВАО от переработки ОЯТ АЭС (2 – α -излучение, 4 – β -излучение), по данным работ [22, 23].

Таблица 2. Состав ОЯТ (г/т) реакторов ВВЭР разного выгорания [35]

Элемент	Выгорание, ГВт·сут/(г U)					
	0.5	4	20	33	40	60
Актиниды, всего	999500	995600	979600	964800	959100	936000
U (все изотопы)	999100	992500	974500	955000	947000	926000
²³⁷ Np	~0.5	22	135	450	650	890
Pu (все изотопы)	400	2600	4990	9100	9975	12990
Am (все изотопы)	–	–	130	325	475	765
Продукты деления	500	4160	20500	35000	42000	64000
в том числе: Zr	75	515	2550	3580	5250	6280
Mo	60	400	2050	3350	4250	5050
Tc	16	110	510	815	1000	1405
Ru	36	200	1200	2165	2800	4155
∑ РЗЭ	~220	1425	7155	11200	14895	23150

десять раз меньше, чем у коммерческих (гражданских) ОЯТ атомных станций. Это связано с более коротким временем его нахождения в реакторе во избежание наработки четных изотопов плутония. В результате оборонные и гражданские ОЯТ различаются по содержанию продуктов деления и актинидов (табл. 2), а также по радиационным характеристикам, которые наследуются в составе ВАО.

Реакции α - и β -распада радионуклидов сопровождаются интенсивным γ -излучением. Помимо этого, γ -излучение является также результатом электронных столкновений при малых энергиях торможения. Доза γ -излучения, которую стекломатрица накопит за 10 тыс. лет, составит 2×10^9 Гр. Подобно β -облучению, γ -облучение ведет к разрыву связи между атомами структурного каркаса стекла, росту неупорядоченности и генерации свободного кислорода. Появление кислородных пузырей отмечено при интенсивности γ -облучения в 2.5×10^4 Гр/ч и суммарной дозе 10^7 Гр [22]. Однако в статье [26] появление кислородных пузырей не отмечалось и при более высоких суммарных дозах γ -облучения. Это различие объяснялось [22] тем, что в работе [26] использовали слишком высокую интенсивность облучения, т.е. условия опыта не соответствовали исследуемому процессу. Как и при β -облучении, катионы переменной валентности подавляют генерацию дефектов и снижают эффект γ -облучения на матрицу.

Еще одно важное последствие радиации, способное повлиять на долговременную безопасность хранилища ВАО, – это радиолиз подземных вод с изменением pH и Eh и усиление их агрессивности

по отношению к металлической упаковке отходов и самой матрице [36, 37].

Во всех тестах со стеклами не было выявлено сколько-нибудь заметных структурных разрушений под действием γ -излучения. Изменения плотности стекла составляли не более 0.5%. Однако эти результаты были получены при исследовании боросиликатных стекол при низких дозах, до 10^7 Гр [22, 38]. Они нуждаются в дополнении применительно к более высоким дозам γ -облучения и по отношению к алюмофосфатным стеклам. Повышенные температуры и воздействие излучения могут повлиять на свойства матрицы ВАО и снизить ее устойчивость в подземных водах. Это приведет к росту поступления радионуклидов из хранилища ВАО в окружающую среду и в итоге уменьшению уровня его безопасности. Данная работа посвящена анализу влияния гамма-облучения и температуры на устойчивость Na–Al–(Fe)–P-стекол в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы стекла двух составов. Первый состав (GS) включает только компоненты матрицы: оксиды натрия, алюминия, железа и фосфора. Выбор такого состава обусловлен имеющимися данными об улучшении термической и гидролитической устойчивости алюмофосфатной стеклокompозиции при частичной замене Al на Fe [39]. В стекло второго состава (GM) введены добавки, имитирующие ВАО, его состав близок к используемому на ПО «Маяк» [8]. Стекла готовили в электропечи

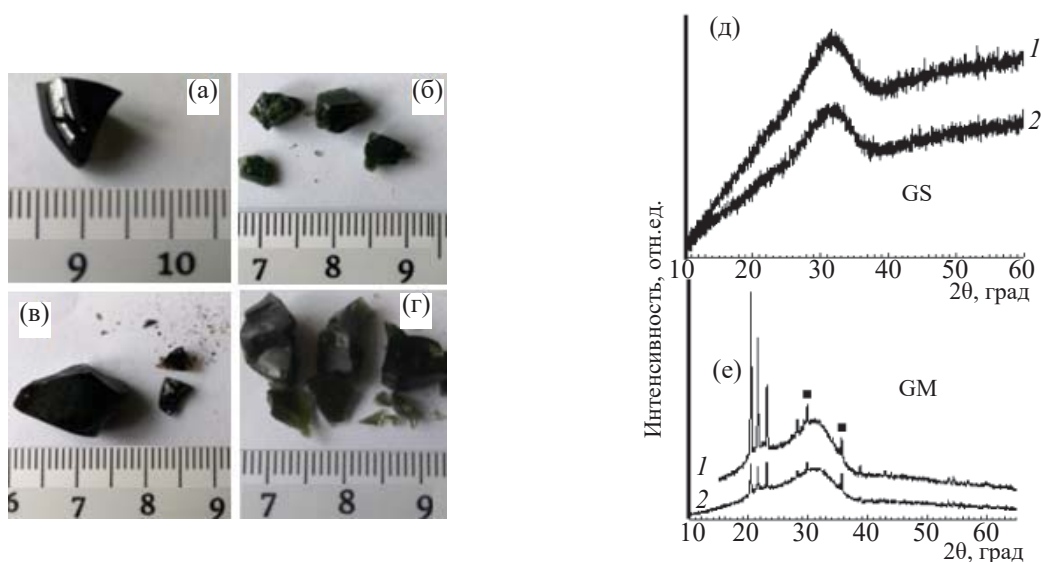


Рис. 2. Фотографии (а–г, деления на линейке – в см) необлученных (а, в) и облученных (б, г) образцов GS (а, б) и GM (в, г) и их рентгенограммы (д, е) до (1) и после (2) облучения. Широкий пик («горб») в области углов 2θ от 25° до 35° отвечает стеклу. Квадратами (е) показаны рефлексы фазы RuO_2 , остальные пики – отражения AlPO_4 .

нагревом исходной шихты со скоростью $10\text{--}30^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 1100°C , при этой температуре их выдерживали 2 ч для гомогенизации расплава, затем расплав закаливали в стекло.

Стекла в течение 9 месяцев подвергали γ -облучению на установке ФГУП «Радон» с источником ^{60}Co типа ГИК-7-2 (число источников 24, общая активность 12300 Ки, или 455.1×10^{12} Бк), мощность экспозиционной дозы в центре камеры $(0.8\text{--}1.0) \times 10^6$ Р/ч. Накопленная доза составила 62×10^6 Гр, что хотя на треть ниже рекомендованной величины 10^8 Гр [8, 40], но выше, чем в других работах по гамма-облучению стекломатриц [22, 36]. Для исследования получены несколько кусочков образцов неправильной формы массой от 1 до 4 г (рис. 2, а–г). При изучении стекол обоих составов методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК спектроскопии и в сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром (СЭМ/ЭДС) различий в их строении до и после облучения не выявлено [33]. Так, на рентгенограмме образца GS как до, так и после облучения фиксируется только широкий пик, отвечающий стеклу (рис. 2, д). По данным РФА (рис. 2, е), в образце GM до и после облучения кроме стекла еще имеются фазы ортофосфата алюминия (AlPO_4) и диоксида рутения (RuO_2).

Это согласуется с утверждением [22] об отсутствии заметного влияния радиации на строение бо-

росиликатных стекол. Их кристаллизация возможна лишь из-за быстрого выделения энергии, запасенной стекломатрицей при облучении, и ее разогрева выше температуры размягчения стекла. Величина запасенной энергии оценивается в $90\text{--}130$ Дж/г [22] при температуре размягчения от $400\text{--}450^\circ\text{C}$ у Al–P стекол до $550\text{--}600^\circ\text{C}$ у B–Si стекломатриц [6, 8, 9, 41].

Устойчивость облученных и необлученных стекол GS и GM определялась по их выщелачиванию в воде. Из-за ограниченного количества материала использовали следующую процедуру экспериментов. После дробления образца с помощью сит отбирали фракцию порошка с размером зерен от 0.07 до 0.16 мм. Поверхность, вычисленная из размера и плотности частиц, равна 200 $\text{см}^2/\text{г}$, отношение объема раствора и площади поверхности равно 3 см. Выщелачивание проводили по ГОСТ 52126-2003 в бидистиллированной воде в автоклавах с тефлоновыми вставками при 25 и 90°C с заменой раствора на 1-е, 3-и, 10-е, 14-е, 21-е и 28-е сутки. Содержания элементов в растворах после опытов определяли методами индуктивно-связанной плазменной и атомно-эмиссионной масс-спектрометрии на приборах iCAP 6500 Duo и X Series2 Thermo Scientific. Пределы обнаружения составляют, мг/кг: 0.05 (Ru, U), 0.02 (P), 0.01 (Na, Ca, Al, Fe) и 0.001 (Mn, Ni, Cr, La), точность определения равна $5\text{--}10$ отн%.

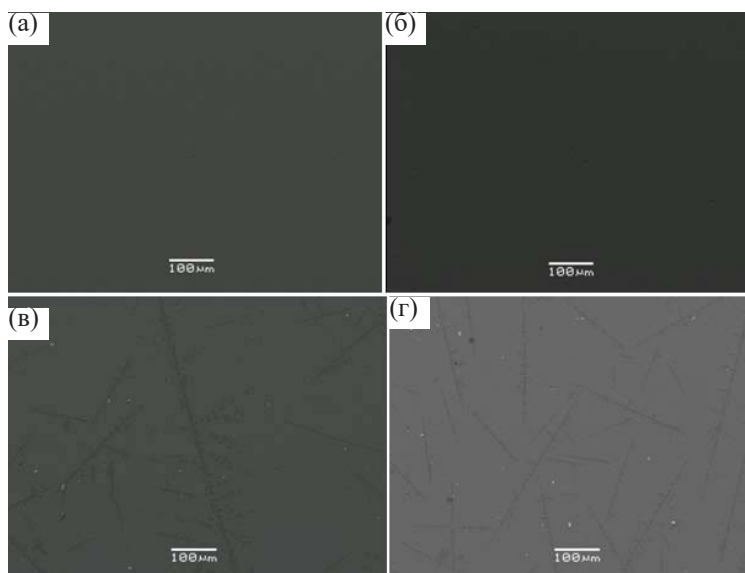


Рис. 3. СЭМ изображения образцов GS (а, б) и GM (г, д): серое – стекло; темные зерна – $AlPO_4$; мелкие светлые частицы – диоксид рутения) до (а, в) и после облучения (г, д).

По этим данным рассчитывали значения скоростей выщелачивания элементов: дифференциальной R_n^i – за конкретный промежуток времени и интегральной V_k^i – суммарно за весь период от начала эксперимента, по следующим общеизвестным формулам:

$$R_n^i = \frac{m_n^i}{M_{0,n}^i S \Delta t_n}, \quad (1)$$

где m_n^i – масса элемента, выщелоченная за n -й интервал времени, г; $M_{0,n}^i$ – массовая концентрация элемента в образце в начале n -го периода г/г; S – площадь поверхности образца, cm^2 ; Δt_n – длительность n -го периода выщелачивания между сменами раствора, сут;

$$V_k^i = \frac{m_k^i}{M_0^i S t_k}, \quad (2)$$

где m_k^i – масса элемента, выщелоченная за k -й интервал времени, г; M_0^i – массовая концентрация элемента в исходном образце, г/г; S – площадь поверхности образца, cm^2 ; t_k – длительность k -го периода выщелачивания от начала выщелачивания, сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА и СЭМ/ЭДС анализа, образец GS состоит только из стекла. Составы фаз приведены в табл. 3, содержание рутения в стекле ниже предела обнаружения. В образце GM кроме стек-

ла имеется до 10 об% фаз ортофосфата алюминия (главная фаза) и диоксида рутения (рис. 3, 4). Первая образует сростки кристаллов, иногда более 300 мкм длиной, вторая – отдельные частицы микронного размера и их агрегаты. Появление фазы RuO_2 обусловлено крайне низкой растворимостью рутения в Na–Al–P расплавах, составляющей тысячные доли мас% [8]. На RuO_2 приходится порядка 99 отн% всего рутения, имеющегося в образце.

Значения дифференциальной и интегральной скоростей выщелачивания до и после облучения

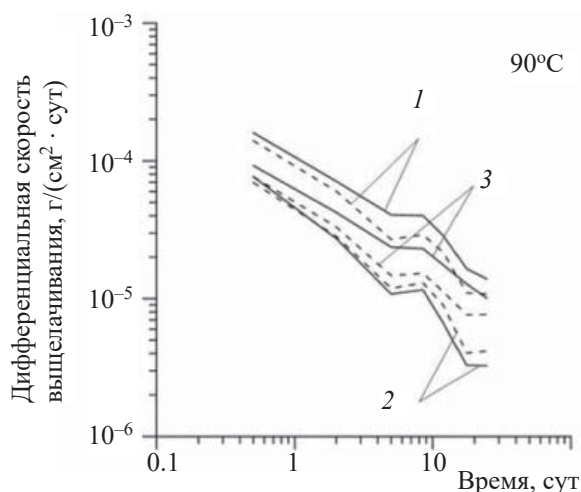


Рис. 5. Изменение со временем дифференциальной скорости выщелачивания элементов из стекла GS (1 – Na, 2 – Al, 3 – P) при 90°C: сплошная линия – исходное стекло, пунктир – после облучения.

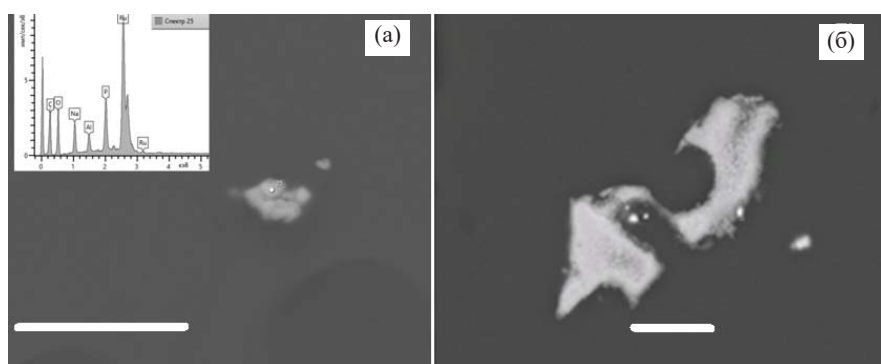


Рис. 4. СЭМ снимки частиц RuO_2 (а, б) и их энергодисперсионный спектр (на врезке). Появление в спектре ряда элементов (Na, Al, P) связано с захватом стекла, С – из-за напыления графитом. Размер метки 10 мкм.

стекло показаны на рис. 5, 6 и сведены в табл. 4–6. Из этих данных следует, что 1) со временем дифференциальная скорость выщелачивания элементов из стекол снижается; 2) с ростом температуры скорость выщелачивания главных элементов матрицы (Na, Al, Fe, P) и имитаторов радионуклидов повышается в 3–30 раз; 3) после облучения скорость выщелачивания элементов из стекол уменьшается на

5–60 отн%. Исключение – Al, Fe, Ca, Cr, Ni и La при 90°C , чьи интегральные скорости выщелачивания несколько возрастают (рис. 7; табл. 5, 6).

В целом значения R_n^i убывают со временем, что согласуется с диффузионными моделями продвижения фронта выщелачивания [42]. На 21-е и 28-е сутки намечается выполаживание кривых, что объясняется формированием измененного поверхност-

Таблица 3. Составы фаз образцов, данные СЭМ/ЭДС (крист. – AlPO_4)^a

Код образца		Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	CaO	NiO	La_2O_3	Cr_2O_3	MnO	UO_2
GS	стекло	22.4	9.3	15.6	51.8	–	–	–	–	–	–
GM	стекло	26.2	15.6	1.3	53.4	0.9	0.4	0.3	0.3	0.3	1.4
	крист.	0.3	41.4	0.2	58.2	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.

^a Прочерк – компонент не вводили, <п.о. – ниже предела обнаружения. В составе образца GS выявлены также 0.5 мас% K_2O и 0.4 мас% SiO_2 (примесные элементы), а в образце GM (валовой состав) имеется 0.5 мас% RuO_2 .

Таблица 4. Дифференциальные скорости выщелачивания ($\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{сут}$) из стекла GS при 90°C ^a

Сутки	Na	Al	Fe	P
1	$2.41 \times 10^{-4}/1.60 \times 10^{-4}$	$1.52 \times 10^{-4}/7.67 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-6}/1.34 \times 10^{-5}$	$1.61 \times 10^{-4}/9.24 \times 10^{-5}$
3	$1.71 \times 10^{-4}/7.10 \times 10^{-5}$	$6.85 \times 10^{-5}/2.73 \times 10^{-5}$	$1.87 \times 10^{-7}/2.47 \times 10^{-6}$	$1.02 \times 10^{-4}/4.22 \times 10^{-5}$
7	$8.03 \times 10^{-5}/4.06 \times 10^{-5}$	$1.76 \times 10^{-5}/1.08 \times 10^{-5}$	$7.96 \times 10^{-8}/7.20 \times 10^{-7}$	$4.69 \times 10^{-5}/2.37 \times 10^{-5}$
10	$9.96 \times 10^{-5}/4.01 \times 10^{-5}$	$1.91 \times 10^{-5}/1.16 \times 10^{-5}$	$1.47 \times 10^{-7}/9.32 \times 10^{-7}$	$5.79 \times 10^{-5}/2.31 \times 10^{-5}$
14	$6.32 \times 10^{-5}/2.85 \times 10^{-5}$	$9.48 \times 10^{-6}/6.60 \times 10^{-6}$	$2.70 \times 10^{-7}/3.93 \times 10^{-7}$	$3.64 \times 10^{-5}/1.75 \times 10^{-5}$
21	$3.18 \times 10^{-5}/1.65 \times 10^{-5}$	$3.68 \times 10^{-6}/3.29 \times 10^{-6}$	$4.87 \times 10^{-8}/2.92 \times 10^{-7}$	$2.47 \times 10^{-5}/1.28 \times 10^{-5}$
28	$2.90 \times 10^{-5}/1.39 \times 10^{-5}$	$3.45 \times 10^{-6}/3.26 \times 10^{-6}$	н. о./ 5.50×10^{-7}	$2.36 \times 10^{-5}/1.01 \times 10^{-5}$

^a В числителе – до облучения стекла, в знаменателе – после облучения; н. о. – не обнаружен; то же в табл. 5.

Таблица 5. Интегральные скорости выщелачивания ($\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{сут}$) из стекла GS при 90°C

Сутки	Na	Al	Fe	P
1	$2.41 \times 10^{-4}/1.60 \times 10^{-4}$	$1.52 \times 10^{-4}/7.67 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-6}/1.34 \times 10^{-5}$	$1.61 \times 10^{-4}/9.24 \times 10^{-5}$
3	$1.94 \times 10^{-4}/1.01 \times 10^{-4}$	$9.64 \times 10^{-5}/4.37 \times 10^{-5}$	$7.09 \times 10^{-7}/6.12 \times 10^{-6}$	$1.22 \times 10^{-4}/5.89 \times 10^{-5}$
7	$1.29 \times 10^{-4}/6.63 \times 10^{-5}$	$5.14 \times 10^{-5}/2.49 \times 10^{-5}$	$3.49 \times 10^{-7}/3.03 \times 10^{-6}$	$7.91 \times 10^{-5}/3.88 \times 10^{-5}$
10	$1.20 \times 10^{-4}/5.84 \times 10^{-5}$	$4.17 \times 10^{-5}/2.09 \times 10^{-5}$	$2.89 \times 10^{-7}/2.40 \times 10^{-6}$	$7.28 \times 10^{-5}/3.41 \times 10^{-5}$
14	$1.04 \times 10^{-4}/4.99 \times 10^{-5}$	$3.25 \times 10^{-5}/1.68 \times 10^{-5}$	$2.83 \times 10^{-7}/1.83 \times 10^{-6}$	$6.24 \times 10^{-5}/2.93 \times 10^{-5}$
21	$7.99 \times 10^{-5}/3.88 \times 10^{-5}$	$2.29 \times 10^{-5}/1.23 \times 10^{-5}$	$2.05 \times 10^{-7}/1.32 \times 10^{-6}$	$4.98 \times 10^{-5}/2.38 \times 10^{-5}$
28	$6.72 \times 10^{-5}/3.25 \times 10^{-5}$	$1.80 \times 10^{-5}/1.01 \times 10^{-5}$	н. о.*/ 1.13×10^{-6}	$4.32 \times 10^{-5}/2.04 \times 10^{-5}$

Таблица 6. Интегральные скорости выщелачивания элементов ($\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{сут}$) из образца ГМ в воде при 25 и 90°C до и после облучения

Условия	t , сут	Na	Al	Fe	P	Ca	Cr	Mn	Ni	La	U
25°C, до облучения	1	2.23×10^{-5}	8.16×10^{-6}	7.37×10^{-6}	1.31×10^{-5}	9.72×10^{-5}	1.14×10^{-6}	7.86×10^{-6}	7.03×10^{-6}	6.25×10^{-6}	1.19×10^{-5}
	3	1.34×10^{-5}	4.64×10^{-6}	3.96×10^{-6}	7.67×10^{-6}	5.09×10^{-5}	7.58×10^{-7}	4.82×10^{-6}	4.21×10^{-6}	2.40×10^{-6}	7.94×10^{-6}
	7	1.08×10^{-5}	3.56×10^{-6}	2.93×10^{-6}	6.30×10^{-6}	2.83×10^{-5}	4.87×10^{-7}	4.90×10^{-6}	4.40×10^{-6}	1.17×10^{-6}	5.10×10^{-6}
	10	1.04×10^{-5}	3.46×10^{-6}	2.86×10^{-6}	6.16×10^{-6}	2.67×10^{-5}	4.55×10^{-7}	6.34×10^{-6}	5.20×10^{-6}	1.48×10^{-6}	4.76×10^{-6}
	14	9.24×10^{-6}	3.13×10^{-6}	2.56×10^{-6}	5.63×10^{-6}	2.75×10^{-5}	4.06×10^{-7}	6.14×10^{-6}	4.91×10^{-6}	1.41×10^{-6}	4.25×10^{-6}
	21	7.78×10^{-6}	2.67×10^{-6}	2.08×10^{-6}	5.13×10^{-6}	1.85×10^{-5}	3.25×10^{-7}	5.84×10^{-6}	4.50×10^{-6}	9.84×10^{-7}	3.40×10^{-6}
	28	6.93×10^{-6}	2.38×10^{-6}	1.80×10^{-6}	4.73×10^{-6}	1.40×10^{-5}	2.84×10^{-7}	5.77×10^{-6}	4.24×10^{-6}	7.73×10^{-7}	2.98×10^{-6}
	25°C, после облучения	1	2.13×10^{-5}	8.53×10^{-6}	7.96×10^{-6}	1.26×10^{-5}	5.56×10^{-5}	1.09×10^{-6}	6.06×10^{-6}	1.04×10^{-5}	2.76×10^{-6}
3	1.29×10^{-5}	5.02×10^{-6}	4.63×10^{-6}	7.75×10^{-6}	5.29×10^{-5}	7.25×10^{-7}	3.88×10^{-6}	3.88×10^{-6}	5.98×10^{-6}	1.09×10^{-6}	6.61×10^{-6}
7	9.57×10^{-6}	3.55×10^{-6}	3.13×10^{-6}	5.83×10^{-6}	2.38×10^{-5}	4.66×10^{-7}	2.73×10^{-6}	2.73×10^{-6}	4.60×10^{-6}	5.43×10^{-7}	4.25×10^{-6}
10	9.02×10^{-6}	3.29×10^{-6}	2.82×10^{-6}	5.57×10^{-6}	1.71×10^{-5}	4.35×10^{-7}	2.85×10^{-6}	2.85×10^{-6}	5.08×10^{-6}	4.32×10^{-7}	3.97×10^{-6}
14	8.32×10^{-6}	2.86×10^{-6}	2.38×10^{-6}	4.95×10^{-6}	1.73×10^{-5}	3.88×10^{-7}	3.03×10^{-6}	3.03×10^{-6}	5.13×10^{-6}	3.46×10^{-7}	3.54×10^{-6}
21	6.62×10^{-6}	2.21×10^{-6}	1.79×10^{-6}	4.19×10^{-6}	1.17×10^{-5}	3.11×10^{-7}	2.55×10^{-6}	2.55×10^{-6}	4.12×10^{-6}	2.55×10^{-7}	2.83×10^{-6}
90°C, до облучения	1	1.57×10^{-4}	6.28×10^{-5}	4.53×10^{-5}	7.98×10^{-5}	5.90×10^{-5}	6.30×10^{-5}	6.98×10^{-5}	5.40×10^{-5}	2.50×10^{-5}	8.07×10^{-5}
	3	9.93×10^{-5}	3.86×10^{-5}	2.43×10^{-5}	5.17×10^{-5}	2.31×10^{-5}	3.83×10^{-5}	3.13×10^{-5}	3.37×10^{-5}	1.42×10^{-5}	5.11×10^{-5}
	7	6.04×10^{-5}	2.29×10^{-5}	1.36×10^{-5}	3.16×10^{-5}	2.88×10^{-5}	2.25×10^{-5}	1.50×10^{-5}	1.99×10^{-5}	7.57×10^{-6}	3.15×10^{-5}
	10	5.47×10^{-5}	1.93×10^{-5}	1.02×10^{-5}	2.78×10^{-5}	6.81×10^{-5}	1.74×10^{-5}	1.24×10^{-5}	1.84×10^{-5}	6.10×10^{-6}	2.74×10^{-5}
	14	3.94×10^{-5}	1.39×10^{-5}	7.44×10^{-6}	2.01×10^{-5}	6.42×10^{-5}	1.25×10^{-5}	9.02×10^{-6}	1.32×10^{-5}	4.42×10^{-6}	2.04×10^{-5}
	21	3.20×10^{-5}	1.05×10^{-5}	5.23×10^{-6}	1.81×10^{-5}	4.28×10^{-5}	8.40×10^{-6}	6.10×10^{-6}	9.43×10^{-6}	2.99×10^{-6}	1.52×10^{-5}
	28	2.76×10^{-5}	8.67×10^{-6}	4.21×10^{-6}	1.62×10^{-5}	3.21×10^{-5}	6.34×10^{-6}	4.64×10^{-6}	7.51×10^{-6}	2.41×10^{-6}	1.25×10^{-5}
	90°C, после облучения	1	1.40×10^{-4}	6.96×10^{-5}	3.85×10^{-5}	7.67×10^{-5}	4.31×10^{-6}	6.26×10^{-5}	3.40×10^{-5}	8.89×10^{-5}	2.89×10^{-5}
3	8.68×10^{-5}	4.21×10^{-5}	2.05×10^{-5}	4.76×10^{-5}	3.36×10^{-4}	3.79×10^{-5}	1.67×10^{-5}	1.67×10^{-5}	5.49×10^{-5}	1.49×10^{-5}	3.89×10^{-5}
7	5.26×10^{-5}	2.48×10^{-5}	1.10×10^{-5}	2.88×10^{-5}	1.48×10^{-4}	2.16×10^{-5}	8.14×10^{-6}	8.14×10^{-6}	3.20×10^{-5}	8.14×10^{-6}	2.38×10^{-5}
10	4.55×10^{-5}	2.13×10^{-5}	8.70×10^{-6}	2.48×10^{-5}	1.04×10^{-4}	1.83×10^{-5}	6.17×10^{-6}	6.17×10^{-6}	2.74×10^{-5}	6.61×10^{-6}	2.06×10^{-5}
14	3.87×10^{-5}	1.77×10^{-5}	6.78×10^{-6}	2.09×10^{-5}	1.01×10^{-4}	1.51×10^{-5}	4.40×10^{-6}	4.40×10^{-6}	2.26×10^{-5}	5.13×10^{-6}	1.73×10^{-5}
21	2.95×10^{-5}	1.32×10^{-5}	4.73×10^{-6}	1.65×10^{-5}	6.73×10^{-5}	1.09×10^{-5}	3.04×10^{-6}	3.04×10^{-6}	1.63×10^{-5}	3.48×10^{-6}	1.25×10^{-5}
28	2.48×10^{-5}	1.09×10^{-5}	3.82×10^{-6}	1.43×10^{-5}	5.06×10^{-5}	8.96×10^{-6}	2.31×10^{-6}	2.31×10^{-6}	1.34×10^{-5}	3.03×10^{-6}	1.02×10^{-5}

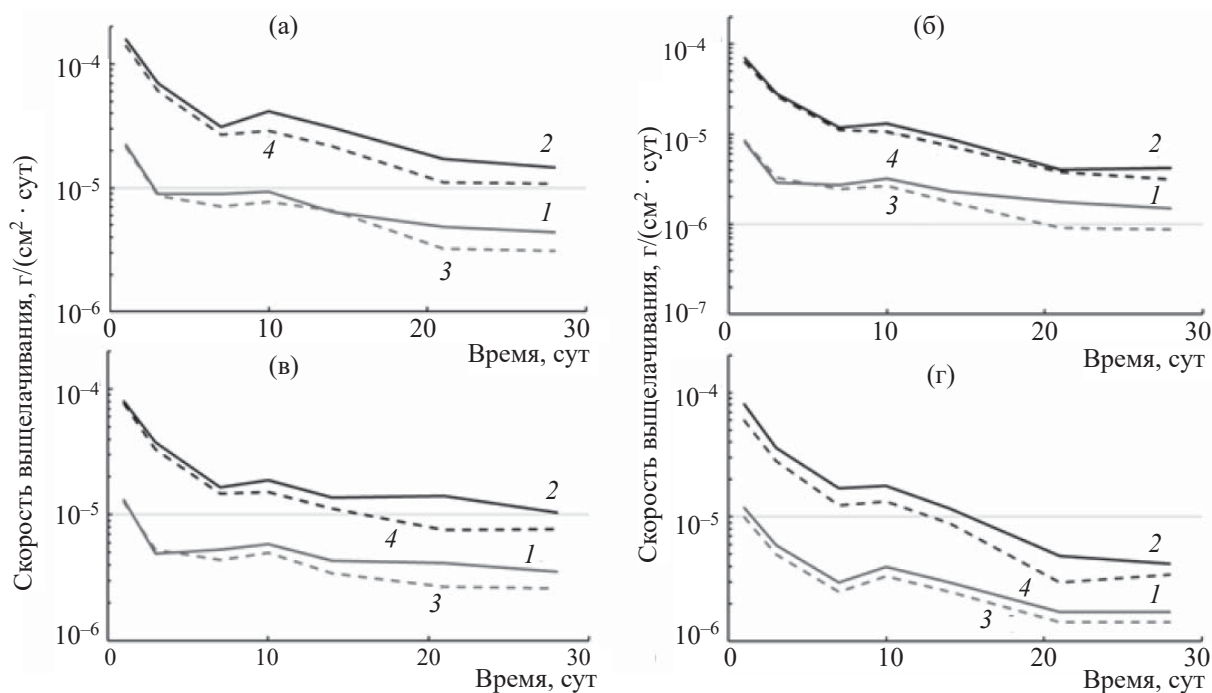


Рис. 6. Изменение со временем дифференциальной скорости выщелачивания Na (а), Al (б), P (в) и U (г) из стекла GM в воде до (1, 2) и после (3, 4) облучения при 25 (1, 3) или 90°C (2, 4).

ного слоя, защищающего стекло от выщелачивания. Эта область получила название гелевый слой [1, 18, 28], она характеризуется низким содержанием щелочных и щелочноземельных элементов, повышенным содержанием алюминия и воды. Скорости выщелачивания основных элементов каркаса матрицы после облучения (пунктирные линии на рис. 5, 6) близки или ниже данных у исходного стекла. При $\tau_i = 8.5$ сут наблюдается локальный максимум. Одно из объяснений – ошибка в определении содержаний элементов в 10-суточном опыте. Похожее отмечалось и при изучении боросиликатных стекол [18, 43], вероятной причиной считается осаждение вторичных фаз, что меняет состав поверхностного слоя стекла [28, 44]. В результате концентрации компонентов в этом слое снижаются, а интенсивность растворения матрицы будет снова возрастать.

Для оценки влияния температуры на скорость растворения стекла используют формулу Аррениуса [6, 28, 45] вида:

$$R_n^i(T) = R_n^\infty \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

где R_n^∞ – нормированная дифференциальная скорость выщелачивания элемента из стекла при $T \rightarrow \infty$, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(кг·моль)). Из значений R_n^i для двух температур T_1 и T_2 можно вычислить энергию активации E_a :

$$E_a = -\frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \left[\frac{R_n^i(T_1)}{R_n^i(T_2)} \right]. \quad (4)$$

Формула (3) получена с помощью аппарата статистической физики для кинетических констант химических реакций. Она справедлива в случае, когда изменяется только температура протекания реакции, а остальные условия остаются неизменными. При ее использовании применительно к растворению стекла необходимо учитывать, что при разных температурах в течение опыта меняется площадь поверхности реакции и толщина поверхностного (гелевого) слоя за фронтом выщелачивания [49]. Если принимать величину E_a как константу аппроксимации, то естественно ожидать, что E_a способна меняться со временем, как отмечено в работе [45].

Величина E_a пропорциональна $\partial \ln(R_n^i) / \partial T$, чем она больше, тем сильнее R_n^i возрастает с темпера-

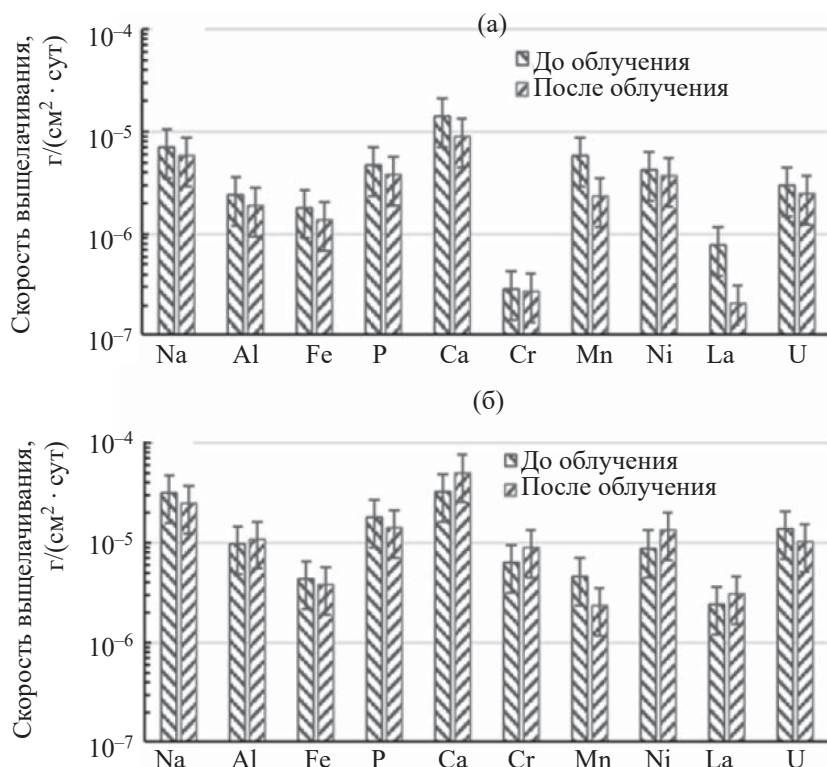


Рис. 7. Интегральные скорости выщелачивания элементов из стекла GM в воде при 25 (а) или 90°C (б) до и после облучения.

турой. По формуле (2) из данных по выщелачиванию при 25 и 90°C образцов стекла GM вычислены значения E_a (рис. 8). В начале опытов ($t < 5$ сут) зависимости $E_a(t)$ для Na, Al и P близки как для облученных, так и необлученных образцов, но затем они расходятся и при $t > 5$ сут – весьма значительно. Это позволяет предположить, что процесс выщелачивания определяется двумя разными механизмами, в начальный период преобладает один из них, а в последующем – другой. На начальном интервале температура одинаково действует на выщелачивание всех трех элементов каркаса матрицы. Поверхностная часть каркаса разрушается, водная фаза не достигает насыщения ни по одному из элементов, сплошной гелевый слой из продуктов выщелачивания стекла еще не сформировался. Первым состояние насыщения раствора достигается по алюминию и начинает формироваться гелевый слой, обогащенный алюминием по сравнению с неизменным стеклом [45, 50]. Изменение формы кривых $E_a(t)$ при $t \cong 5$ сут (рис. 8) позволяет предположить, что процесс формирования сплошного гелевого слоя протекает сравнительно быстро. Кривые 1 (Na) и 3 (P) для необлученных и облучен-

ных стекол на всем временном интервале опытов проходят в относительной близости.

Начальный период соответствует формированию непрерывного гелевого слоя, затем процесс растворения определяет диффузия молекул воды из раствора через гелевый слой, а продуктов растворения в противоположном направлении – от границы стекла и гелевого слоя в раствор [51]. Значения E_a , определенные по Na и P, за исключением короткого начального периода, меняются от 15 до 21 кДж/моль. Они согласуются с величиной $E_a = 17$ кДж/моль в статье [52], но отличаются от значений в 43–83 кДж/моль, полученных в работе [45] для 25 и 90°C. Возможно, это связано с тем, что в экспериментах работы [45] в качестве жидкой фазы использовали не дистиллированную воду, а водный раствор в равновесии с бентонитом.

При $t > 5$ сут кривые 2 (Al), построенные по данным выщелачивания облученных и необлученных образцов, отклоняются от кривых 1 (Na) и 3 (P) и расходятся (рис. 8). Однако характер зависимости $E_a(t)$, полученной при выщелачивании алюминия из облученного образца (пунктирная кривая 2 на рис. 8), сохраняет тот же вид, что и зависимости

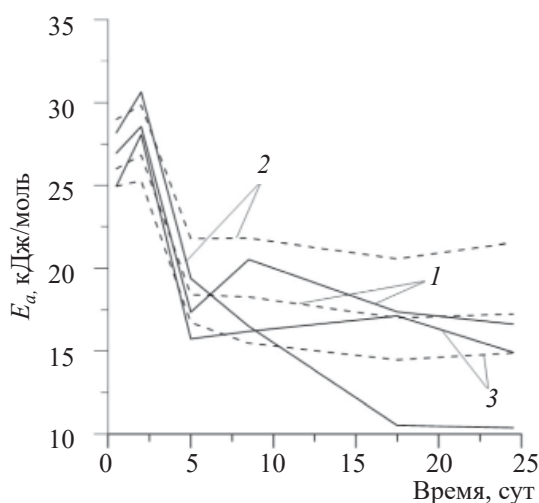


Рис. 8. Значения E_a , вычисленные из данных по выщелачиванию исходного (сплошная линия) и облученного (пунктирная линия) образца GM при 25 и 90°C (1 – Na, 2 – Al, 3 – P).

$E_a(t)$, построенные по данным выщелачивания натрия и фосфора (кривые 1 и 3). Это позволяет предположить, что выщелачивание Al из облученного образца определяет диффузионный перенос ионов Al через гелевый слой, а отличие пунктирной кривой 2 от кривых 1 и 3 обусловлено меньшей подвижностью ионов Al в гелевом слое по сравнению с ионами Na и P. Расхождение кривых 2 при $t > 5$ сут можно объяснить разными формами Al в растворе (ионной или коллоидной) при выщелачивании облученного и необлученного стекла, что требует дополнительной проверки.

Как уже говорилось ранее, открытую площадь поверхности твердой фазы, контактирующей с раствором, рассчитывали исходя из размера и плотности частиц стекла в предположении их сферической формы. Сравнение вычисленной площади поверхности твердой фазы и ее измеренных значений путем адсорбции газа (метод Брунауэра–Эммета–Теллера) показало, что реальная площадь в 2–2.5 раза больше расчетной [53, 54]. Соответственно, реальные скорости выщелачивания элементов из изученных стекломатриц будут меньше на ту же величину.

В одном из немногих исследований влияния радиации на свойства алюмофосфатных стекол их облучали до 100 млн Гр и 2×10^{18} α -расп/см³ [8]. Эти значения близки к дозе облучения, которую реальные остеклованные ВАО получают за 10 000 лет. Изучение образцов методами рентгеноструктурного

анализа, ЯМР и ЭПР не выявило изменений структуры стекла после облучения. После облучения до 100 млн Гр скорость выщелачивания натрия при комнатной температуре в суточном эксперименте растет, а после 30 дней взаимодействия ее значение остается постоянным или незначительно уменьшается, составляя 4×10^{-7} г/(см²·сут). Этот результат согласуется с данными [55] о весьма слабом влиянии γ -облучения дозой до 200 МГр на скорость выщелачивания элементов из боросиликатных стекломатриц в дистиллированной воде при 90°C.

В настоящей работе установлено, что γ -облучение дозой 62 МГр привело к весьма незначительному изменению скоростей выщелачивания, нормализованных по Na и P, для стекол простого (GS) и модифицированного (GM) состава в воде. После облучения стекла простого состава скорость выщелачивания, нормализованная по Al, в течение первых суток энергии активации несколько меньше (не более, чем на 10%), а затем примерно на ту же величину выше, чем у необлученного стекла. Облучение стекла GM привело к снижению скоростей выщелачивания, нормализованных по Na, P и U. После облучения величина скорости выщелачивания стекла GM, нормализованная по Al, в опыте, проведенном при 25°C, в течение первых 5 сут была незначительно (до 10%) выше, а затем – ниже, чем у необлученного стекла, а при 90°C – в течение всего опыта ниже, чем у необлученного стекла.

Скорость выщелачивания зависит от содержания в воде компонентов матрицы. Так, наличие кремнезема в растворе снижает скорость растворения боросиликатного стекла более чем на два порядка [53]. Добавка в бентонитовый буфер крошки неактивного B–Si стекла существенно снизила скорость разрушения и выщелачивание актинидов (Np, Pu, Am) из облученных остеклованных ВАО в натуральных экспериментах [56]. Сходного влияния можно ожидать и при взаимодействии Al–P стекломатрицы отходов с водным раствором, содержащим Al и (или) P.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние γ -облучения дозой 62 млн Гр и повышенных температур (90°C) на гидролитическую устойчивость Na–Al–(Fe)–P стекломатриц

ВАО. Исследованы образцы простого состава (содержат только элементы каркаса матрицы: Na, Al, Fe, P, O и стекла с добавлением имитаторов ВАО (Cr, Mn, Ni, Ru, La, U). Установлено, что γ -облучение не меняет характера зависимости интенсивности выщелачивания стекол в воде, значения которой увеличиваются с ростом температуры и снижаются со временем. После первых 5 сут энергия активации выщелачивания облученных и необлученных стекол обоих составов, определенная по Na и P, составляет 15–21 кДж/моль.

Интегральная скорость растворения стекол, нормированная по элементам матрицы (Na, Al, Fe, P), после облучения остается неизменной или слабо снижается. Скорость выщелачивания имитаторов элементов отходов в подавляющем большинстве случаев снижается, но для Cr, Ni и La в опытах при 90°C она несколько возрастает. Причины этого нам непонятны. Но поскольку различия в скорости выщелачивания до и после выщелачивания в целом несущественны, то это не принципиально. Зависимость интенсивности выщелачивания стекол от температуры описывается формулой Аррениуса. Увеличение температуры с 25 до 90°C ведет к увеличению скорости выщелачивания всех элементов из стекломатрицы на 0.5–1.5 порядка величины. В обоих случаях происходит уменьшение скорости выщелачивания элементов со временем, что объясняется формированием защитного слоя на поверхности образцов стекла.

В работе не анализировалось косвенное воздействие радиации на устойчивость стекломатрицы вследствие изменения свойств подземных вод из-за облучения. Радиолит приведет к появлению свободных радикалов, повышению их кислотности и, тем самым, агрессивности по отношению к отвержденным ВАО. Интенсивный радиолит может иметь место лишь в течение первых сотен лет, когда контейнер сохраняет целостность. Вследствие этого можно ожидать, что радиолит непосредственного влияния на процесс выщелачивания матрицы не окажет. И даже после разгерметизации упаковки с отходами на более ранней стадии он будет быстро подавляться за счет взаимодействия подземных вод с другими инженерными барьерами.

На поведение стекломатрицы повлияет ее кристаллизация со временем в связи с разогревом при распаде короткоживущих радионуклидов. В результате скорость выщелачивания Cs и U из матрицы может вырасти в сотни раз [8, 57, 58]. На выщелачивание Sr и актинидов (Am, Cm) этот процесс не окажет заметного влияния в силу их преимущественного вхождения в фосфат РЗЭ со структурой монацита с очень низкой растворимостью в подземных водах.

Полученные результаты и сделанные на их основе выводы относятся к общему содержанию элементов в растворе, без разделения на растворенную и коллоидную форму. Существенная часть выщелоченных из матрицы элементов, включая имитаторы радионуклидов, может находиться в составе частиц размером несколько микрон и менее [57, 59]. Анализ роли коллоидной формы элементов в выщелатах облученных стекол требует дальнейших исследований.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят О.И. Стефановскую за синтез образцов стекол, Б.С. Никонова и М.С. Никольского – за помощь при изучении СЭМ/ЭДС методом, А.А. Ширяева за их исследование методами РФА и ИК спектроскопии.

Авторы признательны двум рецензентам за замечания, позволившие улучшить статью.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа проведена в соответствии с соглашением между ФГУП «Радон» и ГК «Росатом» и по теме НИР государственного задания ИГЕМ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.: ИГЕМ РАН, 2008. 280 с.
2. Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М.: ИГЕМ РАН. 2017. 384 с.
 3. Dorogov V.I., Ponizov A.V., Khaperskaya A.V. // Rad. Waste. 2017. N 1. P. 66.
 4. Kryukov O.V., Khaperkaya A.V., Dorofeev A.N., Ferapontov A.V., Kudryavtsev E.G., Linge I.I., Utkin S.S., Dorogov V.I., Sharafutdinov R.B., Ponizov A.V., Vasilishin A.L. // Rad. Waste. 2019. N 1. P. 25.
 5. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства ядерного топлива и его радиохимическая переработка. М.: Атомэнергоиздат, 2006. 576 с.
 6. Vernaz E., Gin S., Veyer C. Waste Glass // Comprehensive Nuclear Materials/Eds R. Konings, T. Allen, R. Stoller, S. Yamanaka. Elsevier, 2012. Vol. 5, Ch. 5.18. P. 451.
 7. Laverov N.P., Yudin S.V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I. // Elements. 2016. Vol. 12. P. 253.
 8. Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В., Кушников В.В., Матюнин Ю.И., Полуэктов П.П., Поляков А.С., Тетерин Э.Г. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами/Под ред. А.А. Вашмана и А.С. Полякова. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 172 с.
 9. Sengupta P. // J. Hazard. Mater. 2012. Vol. 235–236. P. 17.
 10. Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В., Колтышев В.К., Корченкин К.К. // Вопр. радиац. безопасности. 2014. № 3. С.17.
 11. Баторшин Г.Ш., Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В., С.В. Кустов // Вопр. радиац. безопасности. 2015. № 1. С. 3.
 12. Hench L.L., Clark D.E., Harker A.B. // J. Mater. Sci. 1986. Vol. 21, N 5. P. 1457.
 13. Lutze W. // Radioactive Waste Forms for the Future/Eds. W. Lutze, R.C. Ewing. Amsterdam: Elsevier, 1988. P. 1.
 14. Nuclear Waste Conditioning. A Nuclear Energy Division Monograph/Ed. J.-F. Parisot. Gif-sur-Yvette: CEA, 2009. 151 p.
 15. Donald I.W. Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic, and Hazardous Wastes. Chichester: Wiley, 2010. 507 p.
 16. Jantzen C.M. // Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies/Ed. M.I. Ojovan. Cambridge, UK: Woodhead, 2011. P. 230.
 17. Carter J.T., Luptak A.J., Gastelum J., Stockman Ch., Miller A. Fuel Cycle Potential Waste Inventory for Disposition. US Department of Energy, 2012. 328 p.
 18. Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuller S. // Radiochim. Acta. 2017. Vol. 105. P. 927.
 19. Short R. // Procedia Mater. Sci. 2014. Vol. 7. P. 93.
 20. Алой А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В. // Радиоакт. отходы. 2018. № 4 (5). С. 67.
 21. Diomidis N., Johnson L.H. // J. Miner. Met. Mater. Soc. 2014. Vol. 66, N 3. P. 461.
 22. Weber W.J., Ewing R.C., Angell C.A. Arnold G.W., Cormack A.N., Delays J.M., Griscom D.L., Hobbs L.W., Navrotsky A., Price D.L., Stoneham A.M., Weinberg M.C. // J. Mater. Res. 1997. Vol. 12. P. 1946.
 23. Weber W.J. // Procedia Mater. Sci. 2014. Vol. 7. P. 237.
 24. Дробышевский Н.И., Мусеенко Е.В., Бутов Р.А., Токарев Ю.Н. // Радиоакт. отходы. 2017. № 1. С. 65.
 25. Bibler N.E. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1981. Vol. 6. P. 681.
 26. Howitt D.G., Chan H.W., DeNatale J.F., Heuer J.P. // J. Am. Cer. Soc. 1991. Vol. 74. P. 1145.
 27. Abdelouas A., Ferrand K., Grambow B., Mennecart T., Fattahi M., Blondiaux G., Houee-Levin G. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2004. Vol. 807. P. 175.
 28. Gin S., Ribet I., Peugeot S., Delays J.-M. // Nuclear Waste Conditioning/Ed. J.-F. Parisot. CEA, 2009. P. 51. Gif-sur-Yvette.
 29. Peugeot S., Cachia J.-N., Jegou C., Deschanel X., Roudil D., Broudic V., Delays J.M., Bart J.-M. // J. Nucl. Mater. 2006. Vol. 354. P. 1.
 30. Peugeot S., Mendoza C., Maugeri E.A., Delays J.M., Caraballo R., Charpentier T., Tribet M., Bouty O., Jégou C. // Procedia Mater. Sci. 2014. Vol. 7. P. 252.
 31. Peugeot S., Tribet M., Mougnaud S., Miro S., Jégou C. // NPJ Mater. Degrad. 2018. Vol. 2. P. 23. <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0044-3>.
 32. Mir A.H., Peugeot S. // J. Nucl. Mater. 2020. Vol. 539. ID 152246.
 33. Luzhetsky A.V., Petrov V.A., Yudin S.V., Malkovsky V.I., Ojovan M.I., Nikolsky M.S., Shiryayev A.A., Danilov S.S., Ostashkina E.E. // Sustainability. 2020. Vol. 12. ID 4137.
 34. Zubezhina B.Y., Burakov B.E., Ojovan M.I. // Challenges. 2020. Vol. 11. N 14.
 35. Зильберман Б.Я. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 1. С. 3.
 36. Burns W., Marsh W., Walters W. // Radiat. Phys. Chem. 1983. Vol. 21. P. 259.

37. Guo X., Gin S., Lei P., Yao T., Liu H., Schreiber D.K., Ngo D., Viswanathan G., Li T., Kim S.H., Vienna J.D., Ryan J.V., Du J., Lian J., Frankel G.S. // *Nature Mater.* 2020. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0742-4>.
38. McGann O.J., Bingham P.A., Hand R.J., Gandy A.S., Kavcic M., Zitnik M., Bucar K., Edge R., Hyatt N.C. // *J. Nucl. Mater.* 2012. Vol. 429. P. 353.
39. Stefanovskii S.V., Stefanovskaya O.I., Semenova D.V., Kadyko M.I., Danilov S.S. // *Glass Ceram.* 2018. Vol. 75, N 3–4. P. 89.
40. ГОСТ Р 50926-96: Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования. М.: Изд-во стандартов, 1996. 5 с.
41. Chouard N., Caurant D., Majerus O., Guezi-Hasni N., Dussossoy J.-L., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.-P. // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 671. P. 84.
42. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 487 с.
43. Frugier P., Chave T., Gin S., Lartigue J.-E. // *J. Nucl. Mater.* 2009. Vol. 392. P. 552.
44. Fournier M., Gin S., Frugier P. // *J. Nucl. Mater.* 2014. Vol. 448. P. 348.
45. Мартынов К.В., Захарова Е.В. // *Вопр. радиац. безопасности.* 2019. № 3. С.23.
46. Xing Shi-Ben, Muller I.S., Pegg I.L. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1994. Vol. 333. P. 549.
47. Ojovan M.I., Pankov A., Lee W.E. // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 358. P. 57.
48. Jollivet P., Angeli F., Cailleteau C., Devreux F., Frugier P., Gin S. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2008. Vol. 354. P. 4952.
49. Zhang H., Corkhill C.L., Heath P.G., Hand R.J., Stennett M.C., Hyatt N.C. // *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 462. P. 321.
50. Krylova N.V., Salamatina R.N., Shavruk V.V., Yuzvikova M.A. // *At. Energy.* 1990. Vol. 69, N 5. P. 946.
51. Ferrand K., Abdelouas A., Grambow B. // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 355. P. 54.
52. Болдырев К.А., Мартынов К.В., Крючков Д.В., Захарова Е.В., Ермолаев В.М. // *Радиохимия.* 2019. Т. 61. № 5. С. 427.
53. Icenhower J.P., Steefel C.I. // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 439. P. 137.
54. Fournier M., Ull A., Nicoleau E., Inagaki Y., Odorico M., Frugier P., Gin S. // *J. Nucl. Mater.* 2016. Vol. 476. P. 140.
55. Rolland S., Tribet M., Jollivet P., Jégou C., Broudic V., Marques C., Ooms H., Toulhoat P. // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 433. P. 382.
56. Valcke E., Lemmens K., Van Iseghem P., Godon N., Jollivet P., Jockwer N., Wieczorek K., Pozo C. // *Proc. REPOSAFE 2007 (Int. Conf. "Radioactive Waste Disposal in Geological Formations". Braunschweig, Germany, May 11, 2007).* 2008. Vol. 1. P. 187.
57. Malkovsky V.I., Yudintsev S.V., Aleksandrova E.V. // *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 508. P. 212.
58. Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Danilov S.S., Kadyko M.I. // *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 9331.
59. Yudintsev S.V., Mal'kovskii V.I., Aleksandrova E. V. // *Radiochemistry.* 2020. Vol. 62. P. 411.

СОРБЦИЯ ^{137}Cs И ^{90}Sr ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2022 г. Э. А. Токарь^{а, в, *}, О. В. Фёдорова^б, А. М. Егорин^{а, в}, И. Г. Тананаев^{а, б}

^а Дальневосточный федеральный университет, 690090, Владивосток, п. Аякс, д. 10

^б Озёрский технологический институт НИЯУ МИФИ, 456783, Озёрск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48

^в Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159"

*e-mail: d.edd@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2020, после доработки 11.03.2021, принята к публикации 16.03.2021

Исследованы сорбционные характеристики сорбентов на основе модифицированных гуминовых кислот, полученных из торфа Гуровского месторождения. Проведен анализ функционального элементного состава, молекулярно-массовых характеристик компонентов сорбентов. Показана зависимость сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr из жидких сред от pH и конкурирующих катионов, присутствующих в различном количестве. Полученные изотермы сорбции позволили рассчитать по уравнению Ленгмюра значения предельной адсорбции; наибольшие значения достигаются на образце ГК-2 (257 мг Cs/г) и ГК-5 (310 мг Sr/г). Установлена зависимость сорбционно-селективных характеристик сорбционных материалов по отношению к цезию и стронцию в зависимости от функционального состава. Полученные в работе результаты позволяют рекомендовать сорбенты на основе гуминовых кислот для извлечения радионуклидов цезия и стронция из широкого спектра жидких сред, в том числе из объектов окружающей среды.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, торф, сорбция, цезий-137, стронций-90.

DOI: 10.31857/S0033831122010087

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в результате реализации ядерных оборонных программ, функционирования предприятий ядерного топливного цикла, а также чрезвычайных ситуаций антропогенные радионуклиды могут поступать в биосферу, в частности, в природные водоемы [1, 2], что создает серьезные радиоэкологические угрозы [3]. Повышенную опасность представляют радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr , образующиеся при делении ядер урана. Помимо относительно большого периода полураспада (30.17 и 28.8 года соответственно) данные нуклиды обладают высокой растворимостью и миграционной способностью [4]. Ввиду указанных причин методы извлечения и концентрирования ^{137}Cs и ^{90}Sr из жидких сред продолжают непрерывно совершенствоваться и развиваться.

Среди множества методов выделения элементов наиболее экономически выгодным и эффективным является сорбционный [5]. Однако к сорбционным материалам предъявляется ряд требований, таких как высокая избирательность и адсорбционная емкость, гидромеханическая и химическая стабильность, а также простота производства при высокой доступности и низкой стоимости исходного сырья. На наш взгляд, вышеперечисленным характеристикам соответствуют природные сорбционные материалы на основе гуминовых кислот (ГК) [6–8], которые по характеристикам не уступают широко известным материалам.

Гуминовые кислоты входят в состав обширного класса природных гуминовых веществ, состоящих из смеси комплексов органических соединений, возникающих при разложении органических остатков растительного и животного происхождения.

Важной особенностью данных материалов является их высокая распространенность; так, например, в минеральных почвах на долю гуминовых веществ приходится до 80–90% [9], в сапропелях – 9–60% [10], в торфах – до 50% [11], в землистых бурых углях – от 0 до 100% [11], в донных отложениях и взвешях морской воды – до 20% [12], в донных отложениях рек и озёр – 60–85% [12]. За счет уникального строения ГК, а именно, наличия гидрофильных и гидрофобных групп, они способны связывать ионы металлов и органические молекулы [13, 14]. Наличие в молекулах ГК широкого спектра кислородсодержащих функциональных групп, таких как карбоксильные, фенольные, алифатические спиртовые, хинонные и др., в сочетании с присутствующими ароматическими фрагментами обуславливает их способность вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи. Благодаря наличию уникальных характеристик ГК используют как сорбционные материалы для извлечения тяжелых металлов, в том числе радионуклидов [7]. В качестве сорбентов ГК могут применяться как в виде исходных соединений, добытых из природного грунта и торфа [15], так и в модифицированных формах [16]. Так, например, оксиметилирование и карбоксилирование улучшают сорбционные характеристики ГК по сравнению с немодифицированными формами [17, 18]. Благодаря уникальному строению и функциональному составу ГК можно использовать для извлечения широкого спектра металлов из природных вод. Так, в работе [16] показано, что модифицирование ГК по методу Кольбе–Шмитта увеличивает количество сорбционных центров ГК, о чем свидетельствует повышение коэффициентов распределения Pu(IV) и U(VI) в 6 раз, Np(V) и Am(III) – в 10 раз при извлечении данных элементов из имитатора грунтовых вод по сравнению с немодифицированными материалами. Формирование дополнительных адсорбционных центров в виде фенольных, карбоксильных и других функциональных групп позволяет использовать данные материалы как для извлечения радиоактивных и тяжелых металлов из природных и технологических жидких сред, так и для создания дешевых и доступных противомиграционных барьеров [17].

Целью настоящей работы является оценка эффективности селективного извлечения радионукли-

дов ^{137}Cs и ^{90}Sr из жидких сред на химически модифицированных ГК Гуровского месторождения, установление зависимости характеристик сорбции от молекулярного состава материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбционных материалов использовали 5 синтетических гранулированных органо-неорганических сорбентов на основе гуминовых кислот (ГК) зернением 0.1–0.2 мм, в функциональном составе которых присутствуют различные функциональные группы: карбоксильные, хинонные, кетонные, фенольные. Данные материалы были разработаны и переданы для работы Платоновым В.В. (Тулский государственный университет). Синтез новых сорбционных материалов на основе гуминовых кислот осуществляли методом оксиметилирования и карбоксилирования [19, 20] мелкой фракции верхового торфа, полученного из Гуровского месторождения (категория C1 + C2), расположенного в Алексинском районе Тульской области. Органическое вещество торфа данного месторождения имеет следующий состав, мас%: С 46.6, Н 2.3, N 2.1, О 48.3, S 0.7. Торф также содержит Na от 0.6 до 1, Mg от 2 до 6, Al от 5 до 10, Fe от 3 до 6 мас%.

Исследование сорбционных характеристик. Сорбцию макроколичества ^{137}Cs и ^{90}Sr на ГК в зависимости от pH среды проводили в статических условиях с соотношением Ж/Т = 500 мл/г в растворах с pH 3–8, устанавливаемым с помощью растворов 0.1 моль/л HCl и NaOH. Перед началом эксперимента в растворы вносили метку ^{137}Cs или ^{90}Sr активностью 10^5 Бк/л. Для достижения химического равновесия перед началом эксперимента навески сорбентов выдерживали 24 ч в рабочих растворах, не содержащих метки радионуклида. Затем сорбент отделяли от первичного раствора и вносили раствор, содержащий метку радионуклида, с последующим перемешиванием на вертикальном шейкере со скоростью 100 об/мин. По окончании перемешивания сорбент отделяли путем фильтрации раствора через фильтр «синяя лента» с последующим определением остаточной активности ^{137}Cs (^{90}Sr) в элюате.

Сорбционно-селективные характеристики сорбентов по отношению к ^{137}Cs и ^{90}Sr определяли в растворах с pH 6 ± 0.2 присутствии катионов

Таблица 1. Химический состав модельных и реальных растворов.

Компонент	Содержание, ммоль/л		
	модельная грунтовая вода	водопроводная вода	речная вода
Na ⁺	3.6	2.6 × 10 ⁻¹	7.6 × 10 ⁻¹
K ⁺	6.2 × 10 ⁻²	2.4 × 10 ⁻²	4.7 × 10 ⁻²
Mg ²⁺	5.0 × 10 ⁻²	5.4 × 10 ⁻²	4.3 × 10 ⁻¹
Ca ²⁺	0.1	0.1	0.6
Al ³⁺	3.4 × 10 ⁻⁴	1.4 × 10 ⁻⁵	1.9 × 10 ⁻³
Fe ²⁺	9.8 × 10 ⁻⁷	3.9 × 10 ⁻³	2.6 × 10 ⁻³
Si	0.3	-	0.3
Cl ⁻	4.0 × 10 ⁻²	-	-
SO ₄ ²⁻	0.1	0.3	-
CO ₃ ²⁻	3.6	2.4	-
Br ⁻	6.3 × 10 ⁻³	-	-
F ⁻	7.7 × 10 ⁻²	-	-
P	2.9 × 10 ⁻²	-	-
N	6.5 × 10 ⁻²	-	-
B	0.2	-	-
pH	8.4	6.7	8.2

Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ в диапазоне концентраций 25–500 мг/л, соотношение Ж/Т = 500 мл/г.

Эффективность извлечения радионуклида (A , %) рассчитывали по уравнению (1), коэффициент распределения (K_p , мл/г) – по уравнению (2):

$$A(\%) = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100, \quad (1)$$

$$K_p = \frac{A_0 - A_1}{A_1} \times \frac{V}{m}, \quad (2)$$

где A_0 – исходная активность раствора (Бк/мл), A_1 – равновесная активность раствора (Бк/мл), V – объем аликвоты раствора (мл), m – масса сорбента (г).

Характер адсорбционного процесса оценивали по изотермам адсорбции, для этого образцы сорбента приводили в контакт при непрерывном перемешивании с серией модельных растворов с различной концентрацией стабильных изотопов Cs или Sr. Длительность перемешивания 48 ч, pH 6 ± 0.2, Ж/Т = 500 мл/г. По окончании эксперимента растворы отделяли от сорбента путем фильтрования на фильтрах марки «синяя лента» с последующим определением остаточной концентрации Cs или Sr и расчетом статической обменной емкости (СОЕ, мг/г) по уравнению (3):

$$\text{СОЕ} = (C_0 - C_1) \times \frac{V}{m}, \quad (3)$$

где C_0 – начальная концентрация стабильного Cs или Sr в растворе (мг/л), C_1 – равновесная концентрация стабильного Cs или Sr в растворе (мг/л).

Полученные данные использовали для расчета изотерм сорбции. Для описания изотерм сорбции использовали стандартное уравнение Ленгмюра (4):

$$K = G_{\max} \times \frac{K_L \times A}{1 + K_L \times A}, \quad (4)$$

где G_{\max} – значение предельной сорбции (мг/г), A – равновесная концентрация Cs или Sr в растворе (мг/л), K_L – константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию связи адсорбент–адсорбат (л/г). Обработку данных проводили с использованием программы SciDavis.

Для оценки возможности сорбции радионуклидов из природных вод с применением полученных материалов использовали водопроводную воду, речную воду, а также имитатор грунтовых вод, состав которого приведен в табл. 1.

Оборудование и материалы. Активность ¹³⁷Cs в растворе определяли с помощью γ -спектрометра сцинтилляционного типа «Прогресс-гамма». Содержание ⁹⁰Sr в модельном растворе определяли с использованием низкофонового радиометра УМФ-2000 (НПП «Доза»).

Морфологию образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Carl Zeiss CrossBeam the XB 1540 (Германия), оснащенного блоком энергодисперсного микроанализа Bruker. Ускоряющее напряжение ионной пушки 15 кВ для обратно рассеянных (отраженных) электронов; пространственное разрешение при сканировании ионным пучком 50 нм.

Концентрацию стабильного Cs и Sr в модельном растворе определяли с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой модели PlasmaQuant MS Elite.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярные массы ядер ГК составляют от 5 до 1000 кДа, что позволяет определить эти вещества как наноструктурированные объекты [18]. ГК, как класс высокомолекулярных соединений, не об-

Таблица 2. Элементно-молекулярные характеристики ГК

Образец	Масса, а.е.м.	Элементный состав, мас%	Функциональный состав, ^a ммоль/г					Н/С	О/С
			ФГ	КрГ	ХГ	КГ	иодное число, г/100 г		
ГК-1	1458	С (63.4), Н (6.8), N (5.1), O + S (24.7)	12.5	4.8	8.4	1.3	2.2	1.28	0.29
ГК-2	1672	С (71.0), Н (5.3), N (3.6), O + S (19.1)	5.1	3.9	5.1	2.0	0.9	0.89	0.20
ГК-3	1489	С (51.4), Н (5.3), N (3.6), O + S (39.7)	6.5	4.5	3.2	2.4	0.9	1.23	0.60
ГК-4	1603	С (49.1), Н(5.0), N (2.4), O + S (43.5)	3.2	3.2	2.5	2.2	1.1	1.21	0.66
ГК-5	1343	С (56.3), Н (6.2), N (3.0), O + S (34.4)	3.7	3.8	2.7	2.7	1.3	1.31	0.46

^a Группы: ФГ – фенольные, КрГ – карбоксильные, ХГ – хиноидные, КГ – кетонные

ладают определенной формулой, однако входящие в их состав семихиноны позволяют участвовать в различных окислительно-восстановительных процессах [18]. Вследствие наличия азот-, углерод-, водород- и кислородсодержащих функциональных групп (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, аминогруппы) адсорбционная емкость ГК по отношению к катионам тяжелых металлов может достигать 1 ммоль/г вследствие образования прочных комплексов.

Для оценки химических и сорбционных свойств ГК был проанализирован элементный и функциональный состав, а также установлена молекулярная масса соединений. Результаты представлены в табл. 2.

На основании данных по массовому содержанию элементов были рассчитаны атомные соотношения Н/С, О/С, позволяющие оценить структуру полимера, содержание ненасыщенных фрагментов и кислородсодержащих функциональных групп. В образцах ГК-1, ГК-3, ГК-4 и ГК-5 величина Н/С колеблется от 1.21 до 1.31 (табл. 2). Это свидетель-

ствует о том, что в структуре гуминовых кислот ароматические фрагменты присутствуют в большем количестве, чем алифатические с линейным строением [18], в отличие от образца ГК-2.

Анализ функционального состава материалов (табл. 2) показывает наличие большего количества активных кислых групп фенольных и карбоксильных гидроксидов в образцах ГК-3, ГК-4, ГК-5, что свидетельствует о преобладающем ионообменном механизме сорбции щелочных и щелочноземельных металлов, количество которых, возможно, будет стехиометрически соответствовать суммарному содержанию данных функциональных групп. Наличие в образцах ГК-1 и ГК-2 преимущественно фенольных и хиноидных групп свидетельствует о возможности извлечения металлов как путем ионного обмена, так и за счет окислительно-восстановительной реакции, что может расширить область применения данных материалов [18].

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения поверхности исследуемых материалов. Можно отметить, что, за исключением ГК-1, поверхность исход-

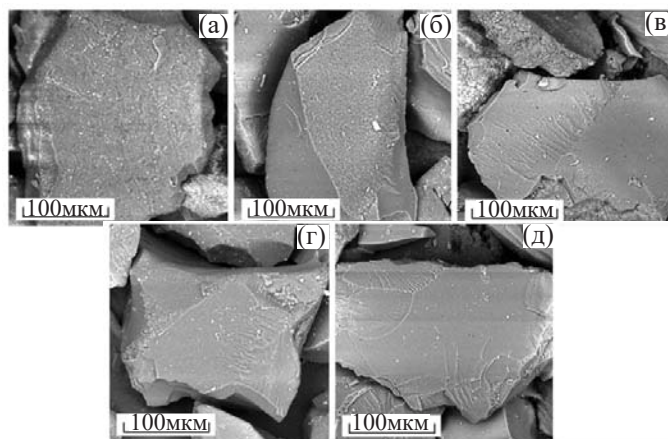


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов: (а) ГК-1, (б) ГК-2, (в) ГК-3, (г) ГК-4, (д) ГК-5.

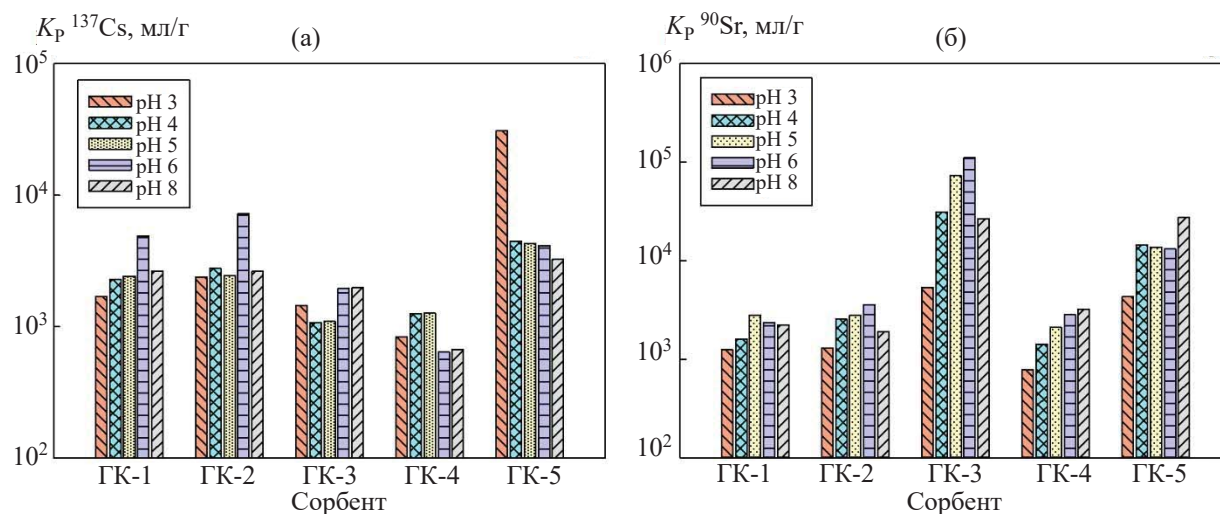


Рис. 2. Сорбционно-селективные характеристики сорбентов по отношению к микроконцентрациям ^{137}Cs (а) и ^{90}Sr (б) при различных значениях pH раствора.

ных образцов гладкая, содержащая незначительные вкрапления частиц, предположительно пыли. Образцы ГК-2 и ГК-3 на изломе имеет заметную рыхлую структуру в отличие от частиц сорбентов ГК-4 и ГК-5.

Результаты оценки сорбционно-селективных характеристик сорбентов по отношению к ^{137}Cs и ^{90}Sr приведены на рис. 2. В целом наибольшие значения K_d ^{137}Cs были получены на сорбентах ГК 1, ГК 2, ГК 5 (рис. 2, а). Стоит отметить, что образец ГК-5 также характеризуется наилучшими сорбционно-селективными характеристиками в диапазоне pH 3–8. Причиной пониженной эффективности сорбента ГК-4, вероятно, является особенность функционального состава. В частности, в ГК-4 в отличие от других образцов содержится наименьшее количество функциональных групп кислотного характера – карбоксильных и фенольных гидроксидов, отвечающих за протекание ионного обмена, а также

кетонных групп, способствующих комплексообразованию.

Эффективность извлечения и коэффициент распределения ^{90}Sr ожидаемо растут с увеличением pH растворов (рис. 2, б), что связано с уменьшением концентрации катиона H_3O^+ , негативно влияющего на адсорбцию ионов Sr^{2+} [21, 22]. Это обусловлено тем, что при низких значениях pH поверхность адсорбента тесно связана с ионами гидроксония, а силы отталкивания ограничивают приближение ионов Sr^{2+} . По мере увеличения pH помимо снижения концентрации H_3O^+ может происходить частичное депротонирование карбоксильных и альдегидных групп, что приводит к образованию отрицательного заряда поверхности сорбента. Отсутствие аналогичного эффекта для цезия, вероятнее всего, связано с разностью величины положительного заряда и радиуса катиона. Сорбенты ГК-3 и ГК-5 характеризуются наилучшими сорбционно-селективными характеристиками.

Таблица 3. Параметры уравнения Ленгмюра, рассчитанные путем нелинейной регрессии экспериментальных значений

Элемент	Параметры	ГК-1	ГК-2	ГК-3	ГК-4	ГК-5
Cs	G_{\max}	190 ± 10	260 ± 16	70 ± 5	80 ± 5	190 ± 12
	K_L	0.41 ± 0.05	0.43 ± 0.05	0.4 ± 0.1	0.88 ± 0.12	0.5 ± 0.1
	R^2	0.99	0.98	0.99	0.98	0.99
Sr	G_{\max}	100 ± 10	150 ± 12	300 ± 20	110 ± 13	310 ± 24
	K_L	0.97 ± 0.17	0.66 ± 0.10	0.64 ± 0.11	0.95 ± 0.15	0.6 ± 0.1
	R^2	0.99	0.98	0.97	0.97	0.99

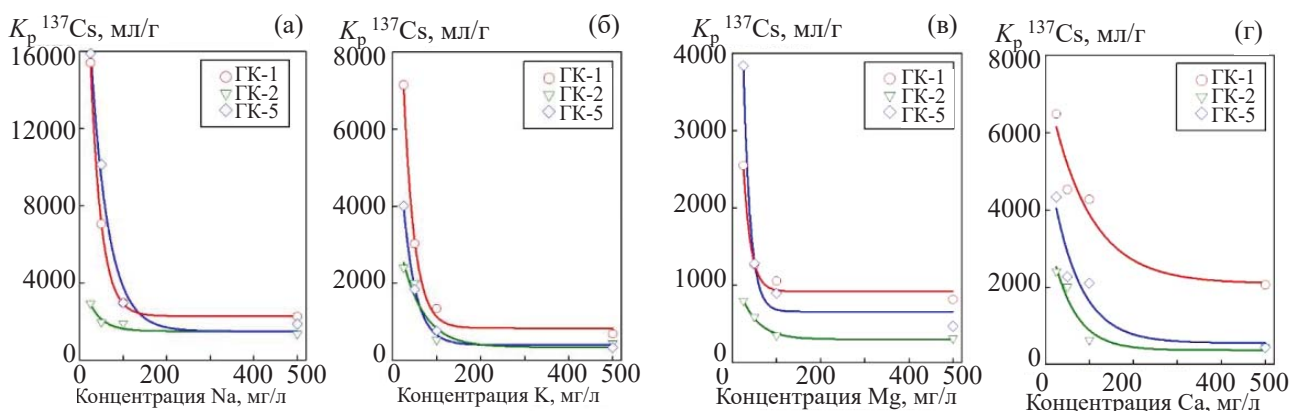


Рис. 3. Зависимость K_p ^{137}Cs от концентрации катионов Na^+ (а), K^+ (б), Mg^{2+} (в), Ca^{2+} (г).

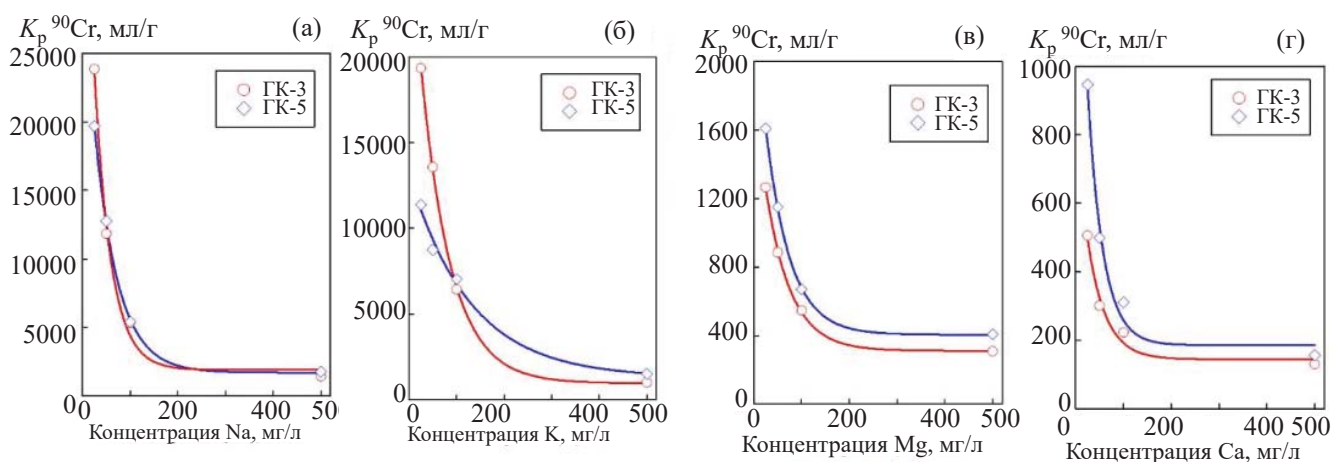


Рис. 4. Зависимость K_p ^{90}Sr от концентрации катионов Na^+ (а), K^+ (б), Mg^{2+} (в), Ca^{2+} (г).

Механическая стабильность гранул сорбента сохраняется в диапазоне pH 2–9. Вне указанного диапазона происходит частичное растворение сорбентов и механическое разрушение гранул с последующим диспергированием. В табл. 3 приведены рассчитанные по изотермам сорбции значения предельной сорбции и константы адсорбционного равновесия; значения коэффициента корреляции для всех экспериментальных значений превышают 0.95. Наибольшее значение предельной адсорбции цезия получено на сорбентах ГК-1, ГК-2 и ГК-5, стронция – на ГК-3 и ГК-5, что также связано с особенностью функциональных групп. Вероятно, адсорбция Cs поверхностью ГК-1, ГК-2 и ГК-5 протекает с участием гидроксильных и карбоксильных групп, содержание которых в структуре данных сорбентов превышает содержание кетонных групп (табл. 2), а также за счет ван-дер-ваальсовых сил. Имеет место ионный обмен и, в меньшей степени,

комплексообразование. В образце ГК-5 примерно одинаковое содержание функциональных групп способствует высоким значениям сорбционной емкости как по Cs, так и по Sr. Учитывая полученные результаты, оценку влияния катионов на сорбционно-селективные характеристики проводили с образцами сорбентов ГК-1, ГК-2 и ГК-5 в растворах с pH 6 (рис. 3).

В присутствии ионов Na^+ и K^+ в диапазоне концентраций 25–100 мг/л наилучшие значения K_p ^{137}Cs были получены на сорбентах ГК-1 и ГК-5. Ожидается, что калий, имея близкие с цезием катионные радиусы, в большей степени, чем натрий, влияет на эффективность извлечения радионуклида, однако значения K_p в указанном диапазоне концентраций превышают 10^3 мл/г. Дальнейшее увеличение концентрации ионов Na^+ или K^+ делает извлечение цезия малоэффективным. Было обнаружено, что ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} даже в большей

Таблица 4. Коэффициенты распределения радионуклидов при их сорбции из водопроводной, речной и имитатора грунтовой воды различными ГК

Образец	$K_p \times 10^{-3}, \text{см}^3/\text{г}$					
	^{137}Cs			^{90}Sr		
	водопроводная вода	речная вода	имитатор грунтовых вод	водопроводная вода	речная вода	имитатор грунтовых вод
ГК-1	4.3	76.2	19.5	–	–	–
ГК-2	3.1	2.9	9.5	–	–	–
ГК-3	–	–	–	7.3	2.0	1.2
ГК-5	25.9	24.0	18.3	8.7	2.2	1.2

степени, чем K^+ , оказывают негативное влияние на адсорбцию ^{137}Cs . Данный факт может свидетельствовать о том, что адсорбция на ГК в большей степени определяется электростатическим эффектом, который, в свою очередь, определяется величиной заряда и его плотностью. Таким образом, адсорбция многозарядных катионов, имеющих малый радиус, будет более предпочтительна по сравнению с однозарядными. Негативное влияние катионов на адсорбцию цезия снижается в следующем ряду: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Следует отметить, что образец ГК-2 наименее эффективен в сравнении с ГК-1 и ГК-5, что, вероятно, связано с низким содержанием фенольных и карбоксильных функциональных групп в молекулярной структуре адсорбента.

Оценку влияния конкурирующих катионов на сорбцию ^{90}Sr проводили только для образцов ГК-3 и ГК-5 в растворах с pH 6 (рис. 4). Согласно полученным результатам, с ростом концентрации конкурирующих ионов Na^+ и K^+ в диапазоне 25–100 мг/л значения K_p ^{90}Sr пропорционально снижаются в 2–4 раза, при этом превышают 5×10^3 мл/г. Однако ввиду близости химических свойств катионы щелочноземельных металлов, особенно Ca^{2+} , значительно снижают эффективность извлечения ^{90}Sr . По сравнению с адсорбцией цезия негативное влияние на адсорбцию стронция выглядит несколько иначе: $\text{Ca}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. В присутствии Ca^{2+} значение K_p не превышает 10^3 мл/г.

Для оценки возможности практического применения ГК была оценена эффективность извлечения ^{137}Cs и ^{90}Sr из водопроводной и речной воды, а также из раствора-имитатора грунтовых вод (табл. 4).

Показано, что образцы ГК-1 обладают наилучшими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию в речной воде, что, ве-

роятно, связано с наличием в структуре преимущественно фенольных и хинонных функциональных групп. Однако в водопроводной воде происходит резкое снижение K_p ^{137}Cs , что может быть связано с пептизацией сорбента, что подтверждается морфологией сорбента (рис. 1, а) имеющего рыхлую структуру. В отличие от ГК-1 сорбент ГК-5 имеет плотную структуру, что положительно сказывается на величине K_p ^{137}Cs в водопроводной воде, поэтому данный материал в наибольшей степени подходит для очистки слабоминерализованных сред.

При переходе от водопроводной воды к речной и грунтовой K_p ^{90}Sr заметно снижается, что связано с присутствием ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} . Несмотря на это, сорбционно-селективные характеристики сохраняются на высоком уровне (K_p ^{90}Sr более 10^3 мл/г), что позволяет рекомендовать данные материалы как дешевые и доступные сорбенты для очистки слабоминерализованных жидких сред.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены сорбционные характеристики сорбентов на основе гуминовых кислот различного состава по отношению к ионам цезия и стронция. Показана зависимость эффективности извлечения радионуклидов от функционального состава ГК. Установлено, что наибольшие значения коэффициентов распределения Cs и Sr достигаются с использованием сорбентов на основе гуминовых кислот, в составе которых преобладают карбоксильные, фенольные и хинонные функциональные группы. Наибольшее конкурирующее воздействие при сорбции Cs и Sr оказывают ионы щелочноземельных металлов Ca^{2+} и Mg^{2+} . При сорбции радионуклидов из модельных и реальных растворов различного типа коэффици-

енты распределения ^{137}Cs и ^{90}Sr составили 10^3 – 10^5 и 10^3 – 10^4 см³/г соответственно, на основании чего полученные материалы можно рекомендовать для применения в целях извлечения радионуклидов из объектов окружающей среды.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00119-а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buessler K., Aoyamaet M., Fukasawa M. // Environ. Sci. Technol. 2011. Vol. 45, N 23. P. 9931.
2. Farid O., Shih K., Lee W.E., Yamana H. Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up. Philadelphia: Woodhead, 2013.
3. Мясоедов Б.Ф., Никашина В.А. // ЖРХО им. Д.И. Менделеева. 2005. Т. 49, № 2. С. 64.
4. Новиков А.П., Калмыков С.Н., Ткачёв В.В. // ЖРХО им. Д.И. Менделеева. 2005. Т. 49, № 2. С. 119.
5. Parupov E.K., Trukhin I.S., Mayorov V.Y., Patrusheva O. V., Vostroknutov A. A., Avramenko V.A. // Dokl. Phys. Chem. 2017. Vol. 473. P. 61. <https://doi.org/10.1134/S0012501617040030>
6. Avramenko V., Bratskaya S., Zhelezov V., Sheveleva I., Voitenko O., Sergienko V. // Hazard. Mater. 2011. Vol. 186, N 2. P. 1343. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.009>
7. Волков И.В., Поляков Е.В. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 2. С. 93. <https://doi.org/10.31857/S003383112002001X>
8. Shvykin A.Y., Platonov V.V., Proskuryakov V.A., Chilachava K.B., Podshibyakin S.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2006. Vol. 79, N 10. P. 1576. <https://doi.org/10.1134/S107042720610003X>
9. Александрова Л.Н. // Зап. ЛСХИ. 1970. Т. 142. С. 180.
10. Александрова Л.И. // Зап. ЛСХИ. 1975. Т. 169. С. 70.
11. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей. М.: Госгортехиздат, 1960.
12. Thurman E.M. // Organic Geochemistry of Natural Waters. Developments in Biogeochemistry. 1985. Vol. 2. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5095-5_2
13. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: Высш. шк., 2005.
14. Перминова И.В. Дисс. ... д.х.н. М.: МГУ, 2000. С. 360.
15. Celebi O., Kilikli A., Erten H.N. // Hazard. Mater. 2009. Vol. 168, N 2. P. 695. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.090>
16. Malikov D.A., Goryacheva T.A., Novikov A.P., Platonov V. V., Treityak R.Z. // Geochem. Int. 2012. Vol. 50. P. 1032. <https://doi.org/10.1134/S001670291212004X>
17. Платонов В.В., Калмыков С.Н., Писляк В.Г., Тананавев И.Г. // Вестн. ДВО РАН. 2016. № 3. С. 72–79.
18. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: МГУ, 1974.
19. Платонов В.В., Елисеев Д.Н., Трейтяк Р.З., Швыкин А.Ю., Хадарцев А.А., Хрупачев А.Г. // Вестн. новых мед. технологий. 2011. Т. 28, № 4. С. 35. <https://doi.org/10.24411/2075-4094-2019-16502>
20. Платонов В.В. // Вестн. новых мед. технологий. 2010. Т. 27, № 4. С. 9–11.
21. Gezici O., Kara H., Ersöz M., Abali Y. // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 292. P. 381. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.009>
22. Baker H., Khalili F. // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 516. P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.03.068>

ДИФфуЗИЯ $^{239,240}\text{Pu}$ ГЛОБАЛЬНЫХ ВЫПАДЕНИЙ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОЕМОВ

© 2022 г. Н. А. Бакунов, Д. Ю. Большианов, С. А. Правкин*, А. С. Макаров

*Арктический и антарктический научно-исследовательский институт,
199397, Санкт-Петербург, ул. Беринга, д. 38
e-mail: *s.pravkin@aari.ru*

Поступила в редакцию 29.12.2020, после доработки 19.10.2021, принята к публикации 26.10.2021

Вид профиля $^{239,240}\text{Pu}$ глобальных выпадений в донных отложениях (ДО) водоемов, наличие градиента концентрации между слоями ДО и медленная миграция плутония позволяли допустить его перенос в толщу грунта по механизму диффузии. Результаты послойного анализа уровней $^{239,240}\text{Pu}$ в кернах ДО стали объектом исследования, позволившего определить механизм миграции $^{239,240}\text{Pu}$ и численные характеристики его переноса в толщу ДО. Низкие температуры дна и придонных вод изучаемых водоемов замедляли диффузию $^{239,240}\text{Pu}$. Коэффициенты диффузии (D) при миграции $^{239,240}\text{Pu}$ увеличивались от приповерхностного слоя ДО (0–2 см) в глубь грунта в диапазоне $n \cdot (10^{-9} - 10^{-8}) \text{ см}^2/\text{с}$. $^{239,240}\text{Pu}$ мигрировал в толщу ДО Ладожского озера на глубину 8–12 см. Диффузия $^{239,240}\text{Pu}$ (1964–1992 гг.) в ДО залива Цивольки Карского моря характеризовалась близкими значениями D : $(3.4 - 4.6) \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. За ~28 лет миграции не произошло значительной дезактивации поверхностного слоя 0–1 см грунта от $^{239,240}\text{Pu}$. В нем находилось 28% общего содержания $^{239,240}\text{Pu}$ в керне. Низкие температуры дна и придонных вод залива (–1.0 и –1.2°C) замедляли дезактивацию грунта от $^{239,240}\text{Pu}$. Выполнен прогноз миграции $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО залива Цивольки на экспозицию 5 и 60 лет.

Ключевые слова: плутоний-239,240, миграция, водоемы, донные отложения, коэффициент диффузии.

DOI: 10.31857/S0033831122010099

Все изотопы искусственного элемента Pu радиоактивны и обладают высокой токсичностью [1]. Периоды полураспада T ^{239}Pu и ^{240}Pu равны 2.4×10^4 и 6.5×10^3 лет соответственно. В лито- и гидросфере Земли, за исключением локальных районов, плутоний представлен радионуклидами $^{239,240}\text{Pu}$ глобальных выпадений [1–3]. Кумулятивный запас $^{239,240}\text{Pu}$ в лито- и гидросфере Земли сформировался к 1963–1965 гг., так как более поздние ядерные испытания Франции и Китая в атмосфере (1964–1980 гг.) были по мощности на порядок меньше проведенных США и СССР (США и СССР суммарно 400.1 против 30.8 Мт Франции и Китая) [4].

Большая продолжительность жизни $^{239,240}\text{Pu}$ создает радиологические проблемы с безопасностью хранения отходов, содержащих $^{239,240}\text{Pu}$, и с последствиями аварийных ситуаций с выходом плутония в окружающую среду [1–3, 5]. Ближняя зона ЧАЭС после аварии 1986 г. стала непригодной

для проживания населения по показаниям радиационной безопасности.

В радиологических исследованиях основное количество работ посвящено радионуклидам иода, стронция, цезия из-за большего их вовлечения в биогеохимические циклы миграции и в пищевую цепь человека. $^{239,240}\text{Pu}$ не является водным мигрантом. В водной среде у $^{239,240}\text{Pu}$ в отличие от радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs нет химических аналогов – неизотопных носителей радионуклида, способствующих удержанию плутония в водной фазе водоемов. Поэтому плутоний быстрее, чем ^{90}Sr и ^{137}Cs , мигрировал из поверхностных вод океана в грунты дна [1, 2]. Грунты водоемов стали вековым депо радионуклидов плутония и источником загрязнения придонных вод и организмов биоты. Крайняя ограниченность числа публикаций [5–12], посвященных изучению миграции $^{239,240}\text{Pu}$ в толщу донных отложений, затрудняет оценки состояния их

загрязнения и изменений в таковом с течением времени. Имеющиеся публикации [3, 9–12] чаще всего характеризуют загрязнение плутонием поверхностного слоя (0–2 см) грунтов на даты мониторинга. Вопросы количественной оценки миграции $^{239,240}\text{Pu}$ в системе вода–дно и механизмов переноса $^{239,240}\text{Pu}$ в толщу донных отложений остаются недостаточно изученными. Высокая токсичность плутония и большое время жизни – тысячи лет – априорно определяют актуальность изучения закономерностей его поведения в водной среде в целях получения эмпирических данных, необходимых для радиологических прогнозов и обоснования контрмер на загрязненных водоемах.

Задача исследования состояла в изучении распределения $^{239,240}\text{Pu}$ глобальных выпадений в профиле донных отложениях водоемов с целью определения количественной характеристики скорости миграции $^{239,240}\text{Pu}$ в грунтах дна. В методологии исследования миграция $^{239,240}\text{Pu}$ в толщу грунтов дна рассматривалась как медленный диффузионный процесс. В ядрах (~0–14 см) донных отложений [5–8] основной запас $^{239,240}\text{Pu}$ находился в верхней части ядра. Низкая линейная скорость миграции $^{239,240}\text{Pu}$ – менее 0.3 см/год – в ДО Ладожского озера и Белого моря за экспозицию 45 и 30 лет позволила исключить конвективный перенос из предполагаемого механизма миграции плутония в толщу ДО. Объектом исследования стали колонки грунтов из пресноводных и морских водоемов, содержащих $^{239,240}\text{Pu}$ глобальных выпадений.

Материал и методика исследования. Для исследования брали колонки донных отложений из пресноводных озер [6, 7], Белого моря [8] и залива архипелага Новая Земля [5, 10–12]. $^{239,240}\text{Pu}$ в донных отложениях определяли после радиохимического анализа с последующим измерением препаратов $^{239,240}\text{Pu}$ на α -спектрометре. Определения $^{239,240}\text{Pu}$ в грунтах северных морей, выполненные разными организациями [5, 8, 9, 12], показали при сверке данных [3] близкие уровни $^{239,240}\text{Pu}$ в объектах контроля. В грунтах из Ладожского озера $^{239,240}\text{Pu}$ определяли в НПО «Тайфун» с использованием лицензированной методики [13]. Время измерения препаратов $^{239,240}\text{Pu}$ в грунтах Ладожского озера достигало 99 ч. Относительная ошибка измерения $^{239,240}\text{Pu}$ в образцах ДО изучаемых водоемов не превышала 40%.

Профили уровней $^{239,240}\text{Pu}$ в грунтах пресноводных и морских водоемов при многолетней миграции радионуклида характеризовались трендом снижения концентрации от верхних слоев ядра к нижним [5–8]. В условиях низкой скорости миграции $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО менее 0.3 мм/год и значительном градиенте концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ между слоями ядра диффузия рассматривалась в качестве основного механизма переноса радионуклида в толщу донного грунта. Коэффициенты диффузии D $^{239,240}\text{Pu}$ в грунтах рассчитывали [14] с использованием выражения

$$D = b / [(\ln \varepsilon) \cdot 4t], \quad (1)$$

где $b = (x_2)^2 - (x_1)^2$; $\varepsilon = C_1/C_2$; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; x_1 и x_2 – произвольно взятые слои профиля концентраций $^{239,240}\text{Pu}$ с отметками слоя, см; C_1 и C_2 – концентрации $^{239,240}\text{Pu}$, соответствующие слоям x_1 и x_2 ; t – время миграции, с. С целью характеристики диффузии на всем пути миграции $^{239,240}\text{Pu}$ индивидуальные значения D для слоев грунта усредняли.

К датам мониторинга время миграции глобального $^{239,240}\text{Pu}$ в грунтах водоемов изменялось от ~28 до 44 лет. Для короткой экспозиции 5 лет была выполнена реконструкция миграции плутония в грунт морского залива с использованием коэффициента диффузии, что позволило сравнить распределение запаса плутония в грунте при миграции 5 и 28 лет. Реконструкцию уровней $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО проводили с привлечением известного решения уравнения второго закона Фика для диффузии из бесконечно тонкого слоя

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{(\pi Dt)}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (2)$$

где C – концентрация $^{239,240}\text{Pu}$ в слое x , Бк/кг; Q – концентрация $^{239,240}\text{Pu}$ в грунте на t_0 ; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; t – время миграции, с; x – расстояние, пройденное $^{239,240}\text{Pu}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены профили уровней глобального $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО пресных и морских водоемов [5–8], сложившиеся за ~28–44 лет его

Таблица 1. Значения коэффициентов диффузии $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО, рассчитанные по данным работ [5–7, 10, 12]

Номер станции, (колонка, см)	Верхний слой, см	$^{239,240}\text{Pu}$, Бк/кг (верхний слой)	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$
Ладожское озеро, 2009 [7]			
56 (12)	0–2	4.2	$(6.8 \pm 6.5) \times 10^{-9}$
86 (11)	0–2	1.65	$(1.1 \pm 1.7) \times 10^{-8}$
Оз. Горное, п-ов Таймыр, 1996 [6]			
(4)	0–2	0.88	$(1.5 \pm 0.4) \times 10^{-9}$
Белое море, 1994 [8]			
22 (15)	0–2	3.3	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-8}$
32 (10)	0–2	2.6	$(6.9 \pm 3.5) \times 10^{-9}$
Залив Цивольки архипелага Новая Земля, 1993 [5, 10, 12]			
1a (10)	0–2	2.5	$(3.4 \pm 2.1) \times 10^{-9}$
3 (8)	0–2	1.4	$(4.5 \pm 2.9) \times 10^{-9}$
4б (8)	0–2	0.7	$(4.6 \pm 2.9) \times 10^{-9}$

миграции в грунтах дна. Независимо от среды (пресные, морские воды) в профиле грунтов отчетливо прослеживается тренд снижения уровней $^{239,240}\text{Pu}$ от поверхностного слоя керна к нижележащим слоям. Грунты с Ладожского озера [7] и Белого моря [8] имели более высокое загрязнение $^{239,240}\text{Pu}$, чем грунты залива Цивольки архипелага Новая Земля [5, 10, 12]. Миграция $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО водоемов на глубину 8–12 см протекала в условиях отсутствия резкой смены иловых отложений на

другой тип грунта (глина, песок). Поэтому тренд уровней $^{239,240}\text{Pu}$ в профиле ДО не нарушался.

Коэффициенты диффузии $^{239,240}\text{Pu}$ в грунтах водоемов приведены в табл. 1. Обозначение станций, районов наблюдений, уровней $^{239,240}\text{Pu}$ в верхнем слое грунта водоемов соответствуют первоисточникам [5–8, 10, 12], а коэффициент диффузии D $^{239,240}\text{Pu}$ рассчитан авторами статьи.

Уровни глобального $^{239,240}\text{Pu}$ в поверхностном слое донных отложений водоемов изменялись от 0.39 до 4.2 Бк/кг сухой массы. В кернах с Ладожского озера (станция 56) уровни $^{239,240}\text{Pu}$ в слоях 0–2, 2–4, 4–6, 6–8, 8–10 и 10–12 см составили 4.2, 1.5, 0.32, 0.080, 0.054 и 0.031 Бк/кг соответственно [7]. Для этих уровней $^{239,240}\text{Pu}$ рассчитанные по уравнению (1) коэффициенты диффузии изменялись от 1.4×10^{-9} до 1.3×10^{-8} при среднем $(6.8 \pm 6.5) \times 10^{-9}$. Экстремумы коэффициента D относятся к слоям 0–2 и 10–12 см соответственно. Линейная скорость миграции $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО Ладоги не превысила 0.3 см/год. Запас $^{239,240}\text{Pu}$ в верхнем слое грунта 0–2 см от общего в кернах составил ~68% при экспозиции 44 года. $^{239,240}\text{Pu}$ мигрировал в грунт при низкой температуре дна 3–4°C, свойственной глубоким районам Ладожского озера. Коэффициенты D для других водоемов определяли аналогично.

Коэффициенты диффузии $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО арктического оз. Горное из Центрального Таймыра [6] составили $(1.0–1.9) \times 10^{-9}$ при среднем $(1.5 \pm 0.4) \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. Диффузия $^{239,240}\text{Pu}$ в грунте оз. Горное незначительно отличалась от Ладожского

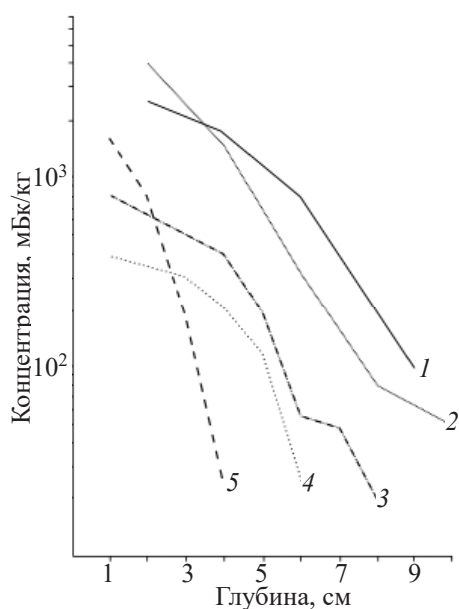


Рис. 1. Профили $^{239,240}\text{Pu}$ в донных отложениях Ладожского озера и морских водоемах. 1 – Белое море, станция 32 [8]; 2 – Ладожское озеро [7]; 3, 4 – залив Цивольки, Карское море [5, 10], станции 3 и 4а; 5 – станция 3 залива с временем миграции 5 лет (данные расчета).

озера для слоя 0–4 см ($D = (1.6 \pm 0.3) \times 10^{-9}$ см²/с). В озерах Таймыра летние температуры придонных вод не выше 3°C [15]. Низкие среднегодовые температуры придонных вод и грунтов дна озер замедляли миграцию $^{239,240}\text{Pu}$. В модельных опытах с грунтами водоемов [16] повышение температуры на 10°C при прочих равных условиях (влажность, состав грунта) сопровождалось 2–3-кратным увеличением коэффициента диффузии радионуклидов. Низкие температуры дна глубоких озер замедляют скорость химических реакций и обмена ионов в системе грунт–поровые растворы.

Диффузия $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО арктических морей протекает при крайне низкой температуре и высоком содержании солей поровых растворов. В Белом море [8] колонки 22 и 32 взяты с глубин 290 и 127 м, где в грунтах дна доминируют алевритовые илы с примесью глины и песчаных фракций. Коэффициент диффузии $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО Кандалакшского залива (станция 22) в 3 раза выше коэффициента, рассчитанного для грунта из центральной части Белого моря. В поверхностном слое грунта 0–2 см станций 22 и 32 коэффициенты диффузии $^{239,240}\text{Pu}$ составили 2.0×10^{-8} и 5.8×10^{-9} см²/с соответственно. Эти величины D $^{239,240}\text{Pu}$ в грунтах моря больше коэффициента D для верхнего слоя ДО (1.4×10^{-9} см²/с) из Ладожского озера. Между сравниваемыми объектами нет значительных различий по температуре дна и придонных вод. По-видимому, более высокие коэффициенты D в донных отложениях Белого моря по сравнению с Ладогой обусловлены свойствами морских грунтов и миграцией $^{239,240}\text{Pu}$ при иной минерализации поровых растворов. Илы обладают свойствами коллоидной системы, в которой на вещественный состав влияют условия формирования илов. Органическая компонента илов состоит из высоко- и низкомолекулярных соединений, которых обладают неодинаковой способностью к поглощению ионов химических элементов. По-видимому, различия в свойствах илов и минерализации вод обусловили меньшую скорость диффузии $^{239,240}\text{Pu}$ в алевритовых илах Ладоги, чем в грунтах Белого моря.

В Карском море выполнены наблюдения за содержанием $^{239,240}\text{Pu}$ в поверхностном слое (0–2 см) донных отложений [9], что позволяет оценить вариабельность уровней $^{239,240}\text{Pu}$ в грунтах дна.

Диапазон $^{239,240}\text{Pu}$ по 22 наблюдениям составил 0.6–12.4 Бк/кг сухой массы. Основной массив данных (55%) приходится на интервал 0.6–1.2 Бк/кг. Его экстремумы стали ориентиром ожидаемых уровней $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО заливов Карского моря архипелага Новая Земля. Конспективно остановимся на характеристике залива Цивольки, мониторинг которого проводился в 1992–1994 гг. На дне залива радиоактивные отходы РАО содержат 1579 ТБк радиоактивности [3, 17]. Защитные барьеры у объектов с РАО не вечны. С их разрушением неизбежны утечки радионуклидов в воду и грунты залива.

Анализ содержания $^{239,240}\text{Pu}$ в колонках донного грунта и воде залива Цивольки [5, 10, 11] показал, что загрязнение этих сред $^{239,240}\text{Pu}$ можно рассматривать как обусловленное $^{239,240}\text{Pu}$ глобальных выпадений. Даже максимальное содержание $^{239,240}\text{Pu}$ (390–1020 мБк/кг) в поверхностном слое ДО станций залива Цивольки ниже среднего 3.36 Бк/кг для грунта 0–2 см с Карского моря [9] и уровней $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО Белого моря и Ладожского озера (табл. 1).

В головной части залива Цивольки сформировались глинистые отложения из-за привноса тонкодисперсных взвесей от тающего ледника Серп и Молот. Есть глинистые отложения в средней части залива, но глубже 40 м находятся илы. В летний период 2000 г. [18] температура придонных вод залива не превышала –1.1 и –1.2°C. Пункты наблюдений в заливе Цивольки [4, 10, 11] располагались следующим образом: станция 1а – в головной части залива, станция 3 – близко к выходу, 4а – на выходе из залива. Запас $^{239,240}\text{Pu}$ в грунтах залива сформировался к 1963–1965 гг. до захоронения в нем объектов с РАО. После 1964 г. ядерные испытания в атмосфере Франции и Китая [4] по мощности составили менее 8% от суммарной мощности испытаний США и СССР. Эти выпадения не определяли запас плутония в северном полушарии. В расчетах коэффициентов диффузии экспозиция $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО залива принята 28 годам, осредненное значение D составило $(4.2 \pm 0.7) \times 10^{-9}$ см²/с. В профиле ДО коэффициенты D плутония увеличивались с глубиной керна. Коэффициенты D в грунтах залива (табл. 1) привлекались к реконструкции загрязнения $^{239,240}\text{Pu}$ донных отложений при 5- и 60-летней экспозиции радионуклида на дне водоема. Цель реконструкции

Таблица 2. Распределение $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО залива Цивольки: опыт и расчет при $D = n \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ и времени миграции 28 лет

Слой грунта, см	Станция 1а			Станция 3		
	опыт [5, 10], мБк/кг	расчет, $D = 3.4 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$		опыт [5, 10], мБк/кг	расчет, $D = 4.5 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$	
		мБк/кг	% запаса		мБк/кг	мБк/кг
0–1	1024	1497	32.0	820	758	28.1
1–2	1582	1267	27.1	610	668	24.8
2–3	1328	908	19.4	517	518	19.2
3–4	249	551	11.8	422	355	13.2
4–5	280	283	6.0	202	214	7.9
5–6	136	123	2.6	55	114	4.2
6–7	31	45	1.0	48	53	2.0
7–8	9	14	0.3	20	22	0.8
8–9	20	4				
9–10	20	1				

сводилась к количественной оценке естественной дезактивации поверхностного слоя грунта залива от $^{239,240}\text{Pu}$ к обозначенным датам его экспозиции – 5 и 60 лет. Этому этапу работы предшествовала проверка согласия между расчетной оценкой уровней $^{239,240}\text{Pu}$ в слоях керна по уравнению (2) и опытом (табл. 2) на время миграции 28 лет.

Данные послойного расчета $^{239,240}\text{Pu}$ в кернах станций из головной части залива (станция 1а) и на выходе из него (станция 3) согласуются с опытом (табл. 2). По-видимому, диффузия $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО на глубину 8–10 см осуществлялась в относительно однородных условиях среды, исключающих резкие изменения коэффициентов D $^{239,240}\text{Pu}$. В слое ДО 0–1 см станций 1а и 3 после 28 лет миграции оставалось ~32 и 28% $^{239,240}\text{Pu}$ от запаса в кернах. В слое 0–5 см значение запаса ~95%. Замедление миграции $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО станции 1а ожидалось, так как ее донные отложения обогащены тонкодисперсной фракцией взвесей, поступающих с ложа тающего ледника Серп и Молот.

В табл. 3 приведены данные ожидаемого распределения $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО станции 3 при экспозиции радионуклида 5 и 60 лет. Глубина миграции $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО за 5 лет не превысила 6 см (рис. 1), около 60% плутония осталась в поверхностном слое керна 0–1 см. Пятилетнего срока диффузии $^{239,240}\text{Pu}$ с $D = n \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ оказалось недостаточно для значительной дезактивации поверхностного слоя ДО станции 3. По данным расчета, в ДО станции 3 на экспозицию 60 лет (1964–2024 гг.) в слое 0–1 см останется

Таблица 3. Изменение запаса $^{239,240}\text{Pu}$ в профиле ДО залива Цивольки: прогноз на время миграции 5 и 60 лет

Станция 3, слой. см	Экспозиция 1964–1969 гг.		Экспозиция 1964–2024 гг.	
	мБк/кг	% запаса	мБк/кг	% запаса
0–1	1655	61.4	518	19.2
1–2	814	30.2	488	18.1
2–3	197	7.3	434	16.2
3–4	24	0.9	364	13.5
4–5	1.4	0.1	287	10.6
5–6	0.04		214	7.9
6–7			150	5.6
7–8			99	3.7
8–9			62	2.3
9–10			36	1.3

19% от общего содержания плутония в кернах. Концентрация $^{239,240}\text{Pu}$ в этом слое составит 518 мБк/кг. Глубина миграции $^{239,240}\text{Pu}$ в грунт превысит 12 см. Распределение $^{239,240}\text{Pu}$ в профиле ДО (табл. 3) отличается от наблюдаемого экспериментально (табл. 2) с временем миграции 28 лет. При 60-летней экспозиции $^{239,240}\text{Pu}$ между слоями ДО (табл. 3) сохранялся градиент концентрации плутония, но эти изменения концентрации были выражены более слабо, чем при экспозиции 28 лет. В расчетах миграции $^{239,240}\text{Pu}$ на срок 60 лет использовали значение коэффициента диффузии D , найденного для 28-летней миграции. Правомерно для 60-летней экспозиции ожидать несколько большей потери $^{239,240}\text{Pu}$ из верхнего слоя ДО по сравнению с

расчетной величиной (19%) из-за тенденции увеличения значений D $^{239,240}\text{Pu}$ с глубиной грунта.

Другие механизмы (седиментация, бифуркация), способные повлиять на формирование профиля $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО залива Цивольки, не могут реализовываться из-за отсутствия соответствующих условий. Низкая температура вод -1°C ограничивает развитие в заливе бентоса, роющее действие которого приводит к перемещению радионуклидов из поверхностного слоя грунта в глубь ДО; коэффициент бифуркации (cm^2/c) снижается с глубиной грунта из-за уменьшения численности организмов бентоса. Коэффициент диффузии (cm^2/c) $^{239,240}\text{Pu}$ увеличивался с глубиной ДО от $n \times 10^{-9}$ до $n \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{c}$.

Седиментация в заливе зависит от поступления в залив взвешенных веществ с побережья. Залив в течение 10 месяцев закрыт льдом. При седиментации в заливе со скоростью менее $0.3 \text{ mm}/\text{год}$ за 28 лет над слоем грунта с $^{239,240}\text{Pu}$ очень медленно наращивался новый слой ДО. По этой причине подповерхностный максимум концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ в профиле ДО еще не успел к дате наблюдений 1992 г. сформироваться.

Коэффициенты D $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО залива Цивольки будут востребованы при анализе радиоактивного загрязнения $^{239,240}\text{Pu}$ других заливов архипелага Новая Земля – Степового, Абросимова, Ога, на дне которых размещены объекты, содержащие РАО. Содержание $^{239,240}\text{Pu}$ в илах Ладожского озера, глубина миграции в грунт и коэффициенты диффузии служат ориентиром поведения $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО глубоководных озер Алтая, Сибири и Камчатки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Глобальный $^{239,240}\text{Pu}$ за $\sim 30\text{--}44$ лет мигрировал в ДО северных водоемов на глубину $10\text{--}12 \text{ cm}$ по механизму диффузии с коэффициентами $n \cdot (10^{-8}\text{--}10^{-9}) \text{ cm}^2/\text{c}$ при низкой ($3\text{--}4^\circ\text{C}$) и ультранизкой (-1.0°C) температуре вод. В Ладожском озере при среднем коэффициенте диффузии $8.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{c}$ $^{239,240}\text{Pu}$ медленно в течение 44 лет мигрировал в толщу ДО; в верхнем слое грунта $0\text{--}2 \text{ cm}$ оставалось $\sim 68\%$ Pu от содержания в керне. По-видимому, в Ладоге при рН придонных вод теплого сезона 6.9--

7.8 наблюдается купирование подвижных форм $^{239,240}\text{Pu}$ в илах озера.

Диффузия $^{239,240}\text{Pu}$ в илах Белого моря и залива Цивольки Карского моря (архипелаг Новая Земля) осуществлялась в условия низкой температуры и высокой минерализации поровых растворов. Естественная дезактивация верхнего слоя илов в заливе Цивольки протекала медленно; через ~ 28 лет после загрязнения грунта в слое $0\text{--}1 \text{ cm}$ оставалось $28\text{--}32\%$ от запаса в керне. Коэффициенты диффузии $^{239,240}\text{Pu}$ в донных отложениях увеличивались от верхнего слоя керна к глубже лежащим слоям. Коэффициенты D $^{239,240}\text{Pu}$ в илах будут востребованы в моделях радиологической оценки состояния загрязненных водоемов и прогнозах его миграции при утечке из радиоактивных отходов, захороненных на морском дне.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трансурановые элементы в окружающей среде // Под ред. У.С. Хенсона. М.: Энергоатомиздат, 1985. 344 с.
2. Громов В.В., Москвин А.И., Сапожников Ю.А. Техногенная радиоактивность Мирового океана. М.: Атомэнергоиздат, 1985. 272 с.
3. Strand P. Radioactive Contamination in the Arctic Seas // Marine Pollution: Proc. Symp. Held in Monaco, 5–9 October 1998: IAEA TECDOC-1094. Vienna: IAEA, 1999. P. 690.
4. Логачев В.А., Логачева Л.А. Оценка радиационных последствий ядерных испытаний, проведенных на полигонах мира // Труды междунар. конф. "Радиоактивность при ядерных взрывах и авариях", Москва, 24–26 апреля 2000 г. СПб., 2000. Т. 1. С. 218–230.
5. Foin L., Nikitin A. The Joint Norwegian-Russian Expedition to the Dumpsites for Radioactive Waste in the Open Kara Sea, the Tsvolki Fiord and Stepovogo Fiord. Sept.–Oct. 1993: Report from the Expedition on Board R/V Victor Buinitskiy, with Some Preliminary Results. October 3, 1993. 37 p.

6. Кузнецов В.Ю., Большианов Д.Ю., Струков В.И. // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 2. С. 180–184.
7. Большианов Д.Ю., Бакунов Н.А., Макаров А.С. // Литология и полезные ископаемые. 2014. № 2. С. 178–185.
8. Rissanen K., Ikaheimonen T. K., Nielson S.P. et al. // Third Int. Conf. on Environmental Radioactivity in the Arctic. Tromse, Norway, June 1–5, 1997. Vol. 2. P. 222–224.
9. Горяченкова Т.Ф., Емельянов В.В., Казинская И.Е., Барсукова К.В., Степанец О.В., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2000. Т. 42, № 3. С. 264–267.
10. Матишов Г.Г., Матишов Д.Г., Щипа Е., Риссанен К. Радионуклиды в экосистеме региона Баренцева и Карского морей. Апатиты: Изд-во Кольского НЦ, 1994. 238 с.
11. Никитин А.И. Натурные исследования последствий сброса и захоронения радиоактивных отходов в моря северного и дальневосточного регионов Российской Федерации: Автореф. дис. ... д.географ.н. Обнинск, 2009. 49 с.
12. A Survey of Artificial Radionuclides in the Kara Sea. Results from the Russian-Norwegian 1992 Expedition to the Barents and Kara Seas. Joint Russian-Norwegian Expert Group for Investigation of Radioactive Contamination of the Northern Seas. Moscow: Rosgidromet, 1993. 20 p.
13. Методика определения содержания плутония-239,240 в пробах и материалах окружающей среды с радиохимической концентрацией на альфа-спектрометре (МВИ.01-5/95). Обнинск: НПО «Тайфун», 1995.
14. Поляков Ю.А. Радиоэкология и дезактивация почв. М.: Атомиздат, 1970. 303 с.
15. География озер Таймыра // Под ред. В.Н. Адаменко, А.Н. Егорова. Л.: Наука, 1985. 221 с.
16. Сафронова Н.Г., Питкянен Г.Б., Погодин Р.И. // Проблемы радиоэкологии водоемов-охладителей атомных электростанций. Свердловск: УрО АН СССР, 1978. С. 95–98.
17. Сивинцев Ю.В., Вакуловский С.М., Васильев А.П. и др. Техногенные радионуклиды в морях, омывающих Россию: Белая книга 2000 г. М.: ИздАт, 2005. 625 с.
18. Чава А.И., Удалов А.А., Веденин А.А. и др. // Океанология. 2017. Т. 57, № 1. С. 160–170.

К 85-летию академика РАЕН Москвина Леонида Николаевича



12 декабря 2021 года исполнилось 85 лет Заслуженному деятелю науки Российской Федерации Леониду Николаевичу Москвину.

Л.Н. Москвин – крупный российский ученый в области радиохимии и аналитической химии. Ранние работы Леонида Николаевича послужили основой для разработки методов экспрессного радиохимического анализа, в которых была реализована идея совмещения операций выделения (разделения) и измерения радионуклидов. Для обеспечения контроля радионуклидного состава газоаэрозольных выбросов атомных станций Л.Н. Москвиным был предложен расчетно-экспериментальный реперный метод контроля, позволивший существенно расширить круг определяемых радионуклидов, снизить пределы их обнаружения и решить проблему создания автоматизированных систем радиационного контроля на АЭС. Особое внимание Л.Н. Москвин уделял и уделяет исследованиям и разработке хроматографических и мембранных методов разделения. В этом направлении итогом

исследований явилась непрерывная двухмерная хроматография для выделения радионуклидов из водных и газовых сред. Велика роль Л.Н. Москвина по обоснованию возможности осуществления процесса жидкостно-газовой хроматографии, нашедшей широкое применение при определении газов, растворенных в воде. В конце 1980-х гг. под научно-техническим руководством Л.Н. Москвина начались исследования по оценке возможностей ионной хроматографии для аналитического контроля высокочистых технологических сред ЯЭУ, которые завершились созданием отечественного специализированного ионного хроматографа «Стайер». Еще одним аналитическим направлением, развиваемым под руководством Л.Н. Москвина, явился проточно-инжекционный анализ. Значителен вклад выдающегося ученого и в развитие методологии контроля герметичности оболочек тепловыделяющих элементов, технологий дезактивации и переработки жидких радиоактивных отходов на ЯЭУ.

Леонид Николаевич Москвин родился 12 декабря 1936 г. в Ленинграде. Осенью 1941 года со старшим братом и матерью 5-летний Ленья был эвакуирован из блокадного Ленинграда в Поволжье. Отец погиб на фронте. По возвращении из эвакуации закончил среднюю школу №82 и в 1954 г. поступил в Ленинградский государственный университет. Замечательные педагоги кафедры радиохимии (А.Н. Мурин, Б.К. Преображенский, Б.Г. Лурье и др.) пробудили у студента Москвина интерес к учебе и научному творчеству. После окончания в 1959 г. университета Леонид Николаевич выбрал работу в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина АН СССР, где и проработал 10 лет в лаборатории, возглавляемой известным физиком-ядерщиком, членом-корреспондентом АН СССР Б.С. Дзепеловым. Здесь же в 1966 г. он защитил кандидатскую диссертацию по специальности «радиохимия».

Свое дальнейшее развитие научная деятельность Л.Н. Москвина получила уже в Научно-исследовательском технологическом институте им. А.П. Александрова, куда Леонид Николаевич перешел на работу в 1969 г. В течение 23 лет он возглавлял сначала радиохимическую лабораторию, далее сектор, а затем отдел химико-технологических и материаловедческих исследований. Под руководством Л.Н. Москвина отдел быстро вышел за рамки решения институтских проблем на межотраслевой уровень. Важными научно-производственными работами специалистов института под руководством Л.Н. Москвина совместно со специалистами ВМФ под руководством В.К. Булыгина явились работы по ликвидации ядерных и радиационных аварий на базах Северного и Тихоокеанского флотов, за которые участники были удостоены высоких правительственных наград и премий Правительства.

Благодаря активной стимулирующей научно-педагогической деятельности Л.Н. Москвина в отделе впервые в истории НИТИ начались защиты диссертаций. Сам Леонид Николаевич защитил докторскую диссертацию в 1976 г. на специализированном Совете при ИАЭ им. И.В. Курчатова по специальности «радиохимия», руководимом академиком В.А. Легасовым.

В связи с избранием Л.Н. Москвина в 1993 г. заведующим кафедрой аналитической химии СПбГУ он перешел на постоянную работу в университет, однако до сих пор является научным руководителем многих направлений работы отдела в НИТИ, проводимых его учениками. Только в НИТИ под научным руководством Л.Н. Москвина подготовлено 25 кандидатов и 5 докторов наук.

Леонид Николаевич Москвин удостоен звания «Заслуженный деятель науки Российской Федерации», он лауреат Премии Правительства РФ в области науки и техники, премии им. В.Г. Хлопина РАН. Он награжден орденами «Знак почета» (1979 г.), «Трудового Красного Знамени» (1990 г.), «Александра Невского» (2013 г.), нагрудным знаком «Росатом» «75 лет атомной отрасли» (2020 г.), является почетным профессором СПбГУ. В настоящее время Леонид Николаевич творчески сочетает преподавательскую деятельность в СПбГУ и научно-практическую в НИТИ. Именно с деятельностью в этих организациях связана вся сознательная жизнь и творческие достижения Леонида Николаевича. Он – автор и соавтор 6 монографий, опубликовал более 900 научных трудов, включая более 80 патентов и изобретений.

Редколлегия и редакция журнала «Радиохимия», научные коллеги, ученики и друзья желают Леониду Николаевичу крепкого здоровья, творческого долголетия и новых научных достижений.