СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 2, 2022

Изотопы тербия в ядерной медицине: наработка, выделение и применение <i>А. Г. Казаков</i>	103
Роль фитопланктона в самоочищении водоемов с радионуклидным загрязнением А. В. Сафонов, А. В. Огнистая, К. А. Болдырев, Д. А. Зеленина, Л. Г. Бондарева, И. Г. Тананаев	120
Структура спектров РФЭС кристаллической пленки ThO ₂ А. Е. Путков, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, Ю. А. Тетерин, М. В. Рыжков, К. Е. Иванов, С. Н. Калмыков, В. Г. Петров	133
Изучение кинетики восстановления Np(V) карбогидразидом, катализируемого Tc(VII), в присутствии U(VI) К. Н. Двоеглазов, Е. Ю. Павлюкевич, Е. Д. Филимонова, В. Н. Алексеенко	143
Физико-химические формы иода в теплоносителе первого контура ЯЭУ с аммиачным водно-химическим режимом Л. Н. Москвин, В. Н. Епимахов, С. Н. Орлов, С. Г. Мысик, Р. В. Фоменков, Л. С. Подицибякин	150
Камнелитые матрицы на основе сплава базальта с урансодержащим силикагелем В. В. Кулемин, К. В. Мартынов, Е. П. Красавина, И. А. Румер, С. А. Кулюхин	150
Влияние строения БИС-карбамоилметилфосфиноксидов на экстракцию РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов в присутствии ионной жидкости <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, А. Н. Яркевич</i>	164
Сорбция актинидов в различных степенях окисления на ТОДГА-содержащем ТВЭКСЕ из азотнокислых, солянокислых и хлорнокислых сред В. В. Милютин, А. М. Федосеев, В. П. Шилов, Н. А. Некрасова	172
Разработка сорбционной технологии селективного выделения плутония и америция из среднеактивных азотнокислых отходов химико-металлургического производства Е. В. Лызлова, А. В. Глухова, А. В. Конников, К. О. Дюг	177
Кинетика сорбции ⁶⁰ Со композитным сорбентом Термоксид 35 в присутствии гуминовых кислот <i>Е. В. Поляков, Е. И. Денисов, И. В. Волков</i>	184
Сорбция Cs(I) на глинах месторождений Марковское (Беларусь) и 10-й хутор (Хакасия, Россия) А. А. Баклай, Н. А. Маковская, Т. Г. Леонтьева, Д. А. Кузьмук, Л. Н. Москальчук	193

УДК 53.06+54.052+615.038

ИЗОТОПЫ ТЕРБИЯ В ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЕ: НАРАБОТКА, ВЫДЕЛЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

© 2022 г.А.Г.Казаков

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19 e-mail: adeptak92@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2021, после доработки 22.04.2021, принята к публикации 29.04.2021

Тербий имеет четыре короткоживущих радиоактивных изотопа с массовыми числами 149, 152, 155 и 161, являющихся перспективными для применения в различных областях ядерной медицины, однако данная тема на сегодняшний день находится на этапе исследований. В настоящее время активно изучаются условия наработки данных изотопов, выделения без носителя из облученных мишеней, а также проводятся доклинические и клинические испытания радиофармпрепаратов на основе данных нуклидов. Результаты соответствующих работ систематизированы в представленном обзоре, что позволяет определить основные достижения и направления исследований изотопов тербия на сегодняшний день.

Ключевые слова: изотопы тербия, ядерная медицина, наработка, разделение, радиофармпрепараты. **DOI:** 10.31857/S0033831122020010, **EDN:** ECPEZM

ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие ядерной медицины создает предпосылки для поиска способов получения и применения все новых радионуклидов. В настоящее время десятки изотопов являются перспективными для визуализации и/или терапии, однако для большинства из них остается открытым вопрос оптимального получения и выделения [1]. Элемент Ть уникален тем, что имеет четыре короткоживущих изотопа, ядерно-физические характеристики которых позволяют применять их в различных терапии и диагностики (табл. 1). областях Так, ¹⁴⁹Тb – единственный среди лантанидов радионуклид для альфа-терапии, уникальность которого для ядерной медицины состоит в том, что данный изотоп также испускает позитроны, и распределение его соединений в организме может быть визуализировано методом позитронноэмиссионной томографии (ПЭТ) [2]. ¹⁵²Тb испускает позитроны, что обеспечивает возможность его применения в ПЭТ. В отличие от используемых в настоящее время ПЭТ-радионуклидов с $T_{1/2}$ не более 70 мин, ¹⁵²Тb распадается значительно медленнее, что существенно облегчает его транспортировку от места получения к клиникам [3]. При этом ¹⁵²Tb также может быть использован для оценки биораспределения как самих изотопов Tb, так и изотопов других лантанидов. ¹⁵⁵Tb испускает низкоэнергетические γ -кванты, что предполагает его эффективное применение в однофотонной эмиссионной компьютерной томографии (ОФЭКТ) без создания значительных дозовых нагрузок для пациента [4]. Наконец, ¹⁶¹Tb рассматривается как более эффективная альтернатива широко применяемому в бета-терапии ¹⁷⁷Lu благодаря дополнительному испусканию Оже-электронов и электронов конверсии [5].

Таким образом, изотопы Тb имеют большой потенциал применения, однако одобренные для применения в медицине радиофармпрепараты (РФП), содержащие данные изотопы, на сегодняшний день отсутствуют и соответствующие разработки находятся в настоящее время на стадии НИР. В настоящем обзоре рассмотрены результаты исследований по наработке перечисленных

КАЗАКОВ

		1 1			1	1
Нуклид	Вид распада, выход на распад, %	T _{1/2}	<i>E</i> _α , МэВ	<i>E</i> _β (ср), МэВ	Наиболее интенсивные ү-линии, кэВ (р, %)	Применение
¹⁴⁹ Tb	$α$ (17), $β^+$ (7)	4.1 ч	3.97	0.73	165 (26) 352 (29)	α-Терапия, ПЭТ
¹⁵² Tb	$\beta^{+}(17)$	17.5 ч	Нет	1.08	344 (65)	ПЭТ
¹⁵⁵ Tb	ЭЗ (100)	5.3 сут	Нет	Нет	87 (32) 105 (25)	ОФЭКТ
¹⁶¹ Tb	β ⁻ (100)	6.9 сут	Нет	0.15	26 (23) 49 (17)	β⁻- или Оже-терапия, ОФЭКТ

Таблица 1. Ядерно-физические характеристики медицинских изотопов тербия и области их применения

нуклидов, способам выделения их из облученных мишеней и созданию РФП на их основе.

НАРАБОТКА ИЗОТОПОВ ТЕРБИЯ НА УСКОРИТЕЛЯХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ И В РЕАКТОРАХ

Для изотопов тербия, исходя из их положения на нуклидной карте, возможна наработка как на ускорителях заряженных частиц, так и в реакторах (для ¹⁶¹Tb). Ниже систематизированы результаты исследований по изучению сечений и выходов ядерных реакций образования ^{149,152,155,161}Tb, полученные при использовании мишеней различного элементного состава.

¹⁴⁹**Тb.** Ядро нейтронно-дефицитного ¹⁴⁹Тb находится далеко от линии стабильности, что является основной трудностью при его наработке.



Рис. 1. Разработанные методы получения ¹⁴⁹Tb для ядерной медицины. Черным цветом выделены клетки с изотопами естественной смеси соответствующего элемента.

Реакция	Обогащение мишени	Энергия частиц, МэВ	Образующиеся другие изотопы Тb	Максимум сечения и/или выход	Ссылки
197 Au + p	Моноизотоп	600–3000	Присутствуют, количество не	 1.8 мбарн при 1750 МэВ 	[6]
			обсуждается		
		200–450		0.8 мбарн при 434 МэВ	[8]
$^{nat}Ta + p$	Нет	300-1700	Изобары, количество не	20 мбарн при 1100 МэВ	[12]
151- 2			обсуждается		
151 Eu + 5 He	97.5% ¹⁵¹ Eu	70→40	$A_{\rm Tb-151} = (6.5 - 12)A_{\rm Tb-149}$	150 МБк/мкА	[18]
		50 10	$A_{\text{Tb-150}} = (2.6-5)A_{\text{Tb-149}}$	100 5 45165	51.03
		70→12	^{130,131} 1b	100 мбарн при 47 МэВ	[19]
15201	20 (0/ 1520 1	((150-152-71	(230 MDK/MKA)	[20]
$r^{2}Ga + p$	30.0% ³² Gd	00→30	100 102 1 B	250 MOAPH IIPH 45 MI3B;	[20]
				2000 WDK/(MKA 4) ДЛЯ 100%-ного ¹⁵² Gd	
	Нет	68→58	^{150–153} Tb	7 мбарн при 68 МэВ	[21]
	1101	00 000	10	, mouph tiple of thisD	[21]
$^{142}Nd + ^{12}C$	Нет	120	Не обсуждается	2.2 MБк/(мкА·ч)	[22]
	Нет	100	¹⁵² Tb	8.9 МБк/мкА	[23]
1410 120					
$^{141}Pr + ^{12}C$	Моноизотоп	66	Не обсуждается	2.7 МБк/мкА	
		71.5	4 = 0.084	86 KEK/(MKA .11)	[24]
		/1.5	$A_{Tb-151} = 0.00A_{Tb-149}$	OU KDN (MKA 4)	[27]
		79→44	^{150,151} Tb	27 мбарн при 62 МэВ	[25]

Таблица 2. Изученные экспериментально методы наработки ¹⁴⁹Тb

Изученные методы получения ¹⁴⁹Tb без носителя систематизированы в табл. 2 и проиллюстрированы на рис. 1.

Впервые наработка ¹⁴⁹Ть изучалась в 1960-х гг., когда широко исследовались ядерные свойства α-излучающих лантанидов, получение которых простыми способами затруднительно или невозможно. Для этого использовали реакцию скалывания – облучение мишеней протонами, ускоренными до единиц или десятков ГэВ, при котором происходит вылет из ядра мишени множества нуклонов и образуется большое количество изотопов с массовыми числами меньше, чем у материала мишени. Так, в ряде работ изучалось образование ¹⁴⁹Tb (или его материнского ¹⁴⁹Dy с $T_{1/2}$ около 4 мин) при облучении протонами фольг из моноизотопного ¹⁹⁷Au [6–10]. Экспериментальное функций возбуждения определение реакции 197 Au(*p*,spall) при энергиях протонов от 0.6 до 30 ГэВ показало, что максимум сечения находится в области энергии 1.7–1.8 ГэВ и составляет около 1.8 мбарн [6]. Было установлено, что в данных условиях

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

также образуются короткоживущие α-излучатели 150,151 Dy с $T_{1/2}$ 7 и 19 мин соответственно, распадающиеся в ^{150,151} Tb [7]. Позже были также исследованы функции возбуждения в области 0.2-0.45 ГэВ, максимум сечения составил 0.84 мбарн при 434 МэВ [8]. Несмотря на возможность наработки необходимых количеств ¹⁴⁹Тb таким методом, оставался открытым вопрос отделения его от других образующихся изотопов Тb и ядер других элементов. Проблема была позже решена путем масс-сепарации продуктов облучения после наработки. Так, в 1967 г. в CERN (Швейцария) запущена установка ISOLDE (Isotope Separator On Line DEvice), в конструкции которой реализована данная идея [11]. Пучок протонов энергии 1–1.4 ГэВ направлялся на мишень из Та фольги, которую после облучения нагревали и выдерживали при 2200°С, проводя ионизацию поверхности с помощью лазера. Изотопы в ионном состоянии разгонялись до 60 кэВ, разделялись с использованием масссепарации, после чего целевой нуклид отделяли от изобаров и дочерних продуктов радиохимическими

методами. Облучение на ISOLDE может быть использовано в том числе для получения лостаточных для провеления мелицинских процедур количеств конкретного изотопа после его отделения (соответствующим единицам ГБк). В работе [11] выход ¹⁴⁹Тb при облучении Та-мишени на ISOLDE составил 3.5 МБк/(мкА·ч), при этом было показано, что большая часть ¹⁴⁹Тb образуется при распаде ¹⁴⁹Dy. Изучены кумулятивные сечения реакций образования ¹⁴⁹Тb при облучении Та протонами энергии 0.3-1.7 ГэВ [12], показана сходимость данных с сечениями реакций при облучении ¹⁹⁷Au, проведенных в тех же условиях [6]. На сегодняшний день во всех опубликованных локлинических и клинических исслелованиях ¹⁴⁹Tb был получен именно данным методом на ISOLDE [13–17].

Еще одним методом наработки ¹⁴⁹Tb является облучение Еи-мишеней ядрами ³Не [18, 19]. Так, в работе [18] облучали обогащенные на 97.5% толстые мишени из ¹⁵¹Eu₂O₃ ядрами ³Не с энергией от 40 до 70 МэВ при среднем токе 0.1-0.2 мкА, определяя выходы изотопов Тb при насыщении. Для ¹⁴⁹Тb такой выход составил от ~3 МБк/мкА при 40 МэВ до 100 МБк/мкА при 70 МэВ. Однако, в каждом случае нарабатывались ядра ^{150–152}Tb с $T_{1/2}$, равным или большим, чем у ¹⁴⁹Tb, активность каждого из которых была от 0.8 до 12 раз больше, чем у ¹⁴⁹Тb. Таким образом, получение целевого изотопа с высокой радионуклидной чистотой в изученных условиях было невозможно, однако через 20 мин после облучения активность ¹⁴⁹Тb составила несколько МБк, поэтому такой метод получения может быть применен для обеспечения доклинических исследований. Позже сечения реакций ¹⁵¹Eu(³He,*xn*)^{149–152}Tb были определены экспериментально при облучении стопки фольг из 97.5%-ного ¹⁵¹Еи при энергии 70→12 МэВ [19]. Максимум сечения реакции образования ¹⁴⁹Тb находился при 47 МэВ и составил чуть менее 100 мбарн, что, по оценкам авторов, позволит наработать до 230 МБк/мкА. Диапазон энергий для получения ¹⁴⁹Tb с минимальным содержанием других ядер Tb составил от 40 до 70 МэВ, однако во всем диапазоне изученных энергий радионуклидная чистота была недостаточна для медицинского применения.

¹⁴⁹Тb по реакции 152 Gd(p,4n) Получение исследовано в работе [20], в которой стопку гадолиниевых фольг, обогащенных по ¹⁵²Gd (30.6%), облучали протонами энергии $66 \rightarrow 30$ МэВ. Определено, что максимум сечения достигается при 45 МэВ и составляет 250 мбарн, а максимальный выход для обогащенной на 100% мишени, по расчетам авторов, составил 2600 МБк/(мкА·ч). Однако примерно при этой же энергии находится и максимум сечения реакции 155 Gd $(p,4n)^{152}$ Tb, составляющего около 800 мбарн. Так как ¹⁵⁵Gd неизбежно будет присутствовать в мишени в случае ее обогащения менее чем на 100%, то ¹⁴⁹Tb будет иметь невысокую радионуклидную чистоту. В то же время даже в случае максимально обогащенной мишени при облучении образуются в заметных количествах ядра ¹⁵⁰Tb и ¹⁵¹Tb с $T_{1/2} = 3.7$ и 17.6 ч соответственно, а высокая стоимость обогащения Gd мишени негативно влияет на перспективность данного метода для практики. В недавней работе [21] путем облучения стопки ^{nat}Gd фольг (гадолиния естественного изотопного состава) определены сечения реакции ${}^{152}\text{Gd}(p,4n){}^{149}\text{Tb}$ при энергиях до 70 МэВ, которые в диапазоне 60-70 МэВ составили лишь от 1 до 8 мбарн. В результате получение ¹⁴⁹Тb с высокой радионуклидной чистотой и достаточной активностью таким методом затруднительно.

На мощных ускорителях заряженных частиц возможна наработка ¹⁴⁹Тb при облучении мишеней из Nd или Pr ядрами ¹²С. Так, в работе [22] исследовали получение целевого нуклида, облучая тонкую мишень из ^{nat}Nd₂O₃ (12 мг/см²) при энергии 108 МэВ, наработанная активность ¹⁴⁹Тb составила чуть менее 3 МБк. В этом случае ¹⁴⁹Ть образуется по реакции 142 Nd(12 C,5*n*) 149 Dy $\rightarrow {}^{149}$ Tb, при этом содержание ¹⁴²Nd в природной смеси изотопов составляет 27.2%. В то же время в ^{nat}Nd также имеются шесть более тяжелых изотопов, из которых в условиях облучения образуются ядра ¹⁵⁰Dy и ¹⁵¹Dy, быстро распадающиеся в ¹⁵⁰Tb и ¹⁵¹Tb. В этой работе также дана оценка условий наработки необходимых для медицины количеств, согласно которой возможно получить 15-30 ГБк целевого нуклида на углеродном пучке с энергией 120 МэВ при токе 50-100 мкА за 10 ч, облучая толстую минешь из обогащенного ¹⁴²Nd (97%). Отношение активностей изотопов ^{150,151}Тb к активности ¹⁴⁹Тb в работе не изучалось.

^{149,152}Tb наработка Одновременная лля дальнейшего мечения антител путем бомбардировки ядрами ¹²С тонких мишеней из металлических Nd и Pr исследована в работе [23]. В последнем случае на моноизотопном ^{nat}Pr нарабатывается ¹⁴⁹Tb по реакции 141 Pr(12 C,4n). Nd мишени были облучены при 100 МэВ, а Pr мишени – при 66 МэВ. При этом в первом случае выход ¹⁴⁹Тb при насыщении составил 8.9 МБк/мкА, во втором – 2.7 МБк/мкА, т.е., несмотря на моноизотопный материал мишени, выход оказался в 3.5 раза меньше, чем в случае облучения Nd. В каждом случае показана возможность одновременной наработки ¹⁵²Тb вместе с ¹⁴⁹Тb для применения в качестве тераностической пары, однако активность образующихся ^{150,151} Tb в работе не определялась.

¹⁴⁹Tb Получение облучении при Pr исследовалось также в работах [24, 25]. В первом случае [24] энергия ядер ¹²С составила 71.5 МэВ, и выход целевого изотопа при облучении тонкой Pr фольги в течение 9.3 ч составил 86 кБк/(мкА·ч). При этом суммарная активность примесей ^{150,151}Tb была равна половине от наработанной активности ¹⁴⁹Тb. Согласно оценке авторов, для наработки клинической дозы ¹⁴⁹Tb необходимо облучать такую же мишень в течение 1 ч при токе 1 мА. В работе [25] экспериментально определяли сечения реакций образования ^{149–151} Tb, облучая Pr₆O₁₁, запечатанный в конверт из алюминиевой фольги, пучками ядер ¹²С при энергии 79→44 МэВ. Авторы указывают на однозначную непригодность изученного метода для производства ¹⁴⁹Тb для медицинского применения из-за наличия значительной активности ^{150,151}Tb при энергиях до 70 МэВ. При дальнейшем увеличении энергии ионов возможно получение целевого изотопа в отсутствие других нуклидов Тb, но в этом случае максимальное сечение реакции его образования составляет лишь 12 мбарн.

На основании полученных результатов (табл. 2) можно заключить, что, несмотря на существование различных путей получения ¹⁴⁹Tb, для всех них требуются мощные ускорители, количество которых в мире мало. Основной проблемой изученных методов являются образование при облучении ^{150,151}Tb с соизмеримыми или большими $T_{1/2}$ и в ряде случаев низкие сечения основной ядерной реакции образования ¹⁴⁹Tb. Таким образом, использование ISOLDE до настоящего времени

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

остается единственным методом получения ¹⁴⁹Tb с высокой радионуклидной чистотой, однако единственная установка в мире, очевидно, не сможет удовлетворить мировой спрос на данный изотоп.

¹⁵²**Tb.** Ядро ¹⁵²**Tb** находится ближе к линии стабильности, чем ¹⁴⁹**Tb**, но, как и в случае последнего, при наработке неизбежно возникает проблема радионуклидной чистоты, так как соседние ядра ^{151,153}**Tb** обладают $T_{1/2}$ 17.6 ч и 2.3 сут соответственно. Существование данных ядер делает необходимым точный подбор энергии облучения. На сегодняшний день изучено несколько способов наработки ¹⁵²**Tb** (рис. 2, табл. 3).

Получение изотопов при облучении Тана ISOLDE является одним из методов получения в том числе и ¹⁵²Tb [26], и во всех представленных работах по применению данного изотопа используется именно этот метод [16, 26–30].

В работах [20, 31–33] изучена наработка¹⁵²Тb при облучении протонами Gd мишеней (естественного изотопного состава или обогашенных) по реакциям 152 Gd(*p*,*n*)¹⁵²Tb и 155 Gd(*p*,4*n*)¹⁵²Tb. Первая реакция могла бы быть оптимальным способом получения ¹⁵²Тb, но недостатком ее использования является содержание ¹⁵²Gd в природной смеси, составляющее лишь 0.2%, в то время как содержание ¹⁵⁵Gd – 14.8%. Сечения реакций ^{nat}Gd с протонами в интервале 7-66 МэВ с шагом 1-2 МэВ исследовались в работе [31]. На основе экспериментальных данных показано, что максимум кумулятивного сечения достигает 100 мбарн при 35 МэВ и сохраняется до 66 МэВ. Однако при дальнейшем расчете сечений реакций образования продуктов облучения в исследованном диапазоне энергий установлено, что невозможно получить продукт с необходимой радионуклидной чистотой даже для мишени из 100%-ного ¹⁵⁵Gd. Таким образом, продемонстрирована невозможность использования ^{nat}Gd-мишеней для наработки ¹⁵²Tb для медицины. Дальнейшее экспериментальное исследование функций возбуждения реакции 155 Gd(p,4n) 152 Tb при 66→32 МэВ показало, что максимум ее сечения находится при 39 МэВ и составляет 900 мбарн [20], в то же время образование нежелательных ядер Ть не изучалось. В работе [32] изучались сечения реакции ${}^{152}\text{Gd}(p,n){}^{152}\text{Tb}$ при малых энергиях (до 8 МэВ), при этом было установлено, что при 5 МэВ



Рис. 2. Разработанные методы получения ¹⁵²Tb для ядерной медицины. Черным цветом выделены клетки с изотопами естественной смеси соответствующего элемента.

сечение не превышает 1 мбарн, а при дальнейшем увеличении энергии начинается образование 153 Tb. Кёстер с соавт. [33] изучали радионуклидный состав облученных при 8 и 12 МэВ мишеней из 99.9%ного 152 Gd, показав, что при 12 МэВ единственной примесью является 153 Tb, активность которого не превышает 1% от активности 152 Tb. Согласно полученным ранее функциям возбуждения данной реакции, при 10 и 11 МэВ содержание 153 Tb будет еще меньше. Таким образом, метод является перспективным, однако в данном случае стоимость обогащения мишени будет оказывать влияние на стоимость полученного 152 Tb.

Наработка ¹⁵²Тb возможна также при облучении Dy мишеней по реакции ¹⁵⁶Dy(*p*,2*p*3*n*)¹⁵²Tb. В работе [34] изучены ее функции возбуждения при энергии до 65 МэВ. Из-за очень низкого содержания ¹⁵⁶Dy в естественной смеси изотопов (0.06%) максимум сечения составляет лишь 1 мбарн. В дополнение к этому, во всем изученном диапазоне энергии нарабатываются другие ядра Tb, и, таким образом, метод не представляет интереса для практики.

Как и в случае ¹⁴⁹Tb, ¹⁵²Tb можно получать с использованием пучков тяжелых ионов (12С или ¹⁶О) [23, 35, 36]. Так, в работе [23] дана оценка отношения активности ¹⁵²Тb к ¹⁴⁹Тb при облучении ^{nat}Nd ядрами ¹²С. Основными реакциями являются 144 Nd(12 C,4n) 143 Nd(12 C,5*n*), И 145 Nd(12 C,3*n*), ведущие к образованию 152 Dy (T_{1/2} = 2,4 ч), который распадается в целевой ¹⁵²Tb. Кумулятивный выход ¹⁵²Dy составил 22 МБк/(мкА·ч). Найак с соавт. получали ¹⁵²Тb при облучении ^{nat}La₂O₃ (99.9% ¹³⁹La) ядрами кислорода энергии 85 МэВ [35]. Основная реакция – 139 La(16 O,3*n*) 152 Tb, при этом установлено, что на момент конца облучения активность ¹⁵²Tb составила 15 кБк, а активность ¹⁵¹Тb в 2.5 раза больше. Наработка ¹⁵²Тb при облучении ^{nat}CeO₂ ядрами ¹⁶О энергии 80 МэВ изучена в работе [36]. Метод потенциально может быть применен для получения ¹⁵²Tb, но требует подробного

ИЗОТОПЫ ТЕРБИЯ В ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЕ

Реакция	Обогащение мишени	Энергия частиц, МэВ	Образующиеся другие изотопы Тb	Максимум сечения и/или выход	Ссылки
$^{nat}Ta + p$	Нет	1000-1400	Изобары, количество не обсуждается	Нет данных	[26]
152 Gd + <i>p</i>	Нет	7–66	^{151,153–156,160} Tb	100 мбарн при 35–66 МэВ	[31]
	30.6% ¹⁵² Gd	1-8	Отсутствуют до 5 МэВ	100 мбарн при 8 МэВ; 0.1 мбарн при 5.5 МэВ	[32]
	99.9% ¹⁵² Gd	8и12	$A_{\text{Tb-153}} = 0.01 A_{\text{Tb-152}}$ при 12 МэВ	Нет данных	[33]
155 Gd + p	99.9% ¹⁵⁵ Gd	62→30	Нет данных	900 мбарн при 39 МэВ	[20]
nat Dy + p	Нет	7–65	$A_{\rm Tb-153-156} \ge 5A_{\rm Tb-152}$	1 мбарн при 65 МэВ	[34]
$^{nat}Nd + {}^{12}C$	Нет	100	¹⁴⁹ Tb	22 МБк/(мкА·ч) для ¹⁵² Dy	[23]
$^{139}La + {}^{16}O$	Моноизотоп	85	$A_{\text{Tb-151}} = 2.5A_{\text{Tb-152}}$	33 кБк/(мкА·ч)	[35]
$^{nat}Ce + {}^{16}O$	Нет	80	^{151,153} Dy, ^{151,153} Tb	Нет данных	[36]

Таблица 3. Экспериментально изученные методы наработки ¹⁵²Tb

исследования функций возбуждения для получения продукта с высокой радионуклидной чистотой.

Описанные выше методы наработки систематизированы в табл. 3, из данных которой видно, что оптимальными методами являются использование ISOLDE и облучение обогащенных на 100% мишеней из ¹⁵²Gd протонами при энергии чуть менее 12 МэВ. К их достоинствам можно отнести возможность наработки достаточных количеств ¹⁵²Тb при облучении, но методы также имеют свои недостатки: как было описано выше, ISOLDE – единственная в мире установка, а обогащение Gd мишени существенно повышает стоимость облучения. Методы облучения лантанидов тяжелыми ионами с целью получения ¹⁵²Ть требуют редких мощных ускорителей и долгого облучения.

¹⁵⁵ Тb. ¹⁵⁵ Тb находится ближе к линии стабильности на нуклидной карте, чем ^{149,152} Тb, но его соседние ядра ^{154,156} Тb ($T_{1/2}$ 21 ч и 5.4 сут соответственно) тоже являются радиоактивными и создают проблемы при наработке. В случае ¹⁵⁴ Тb можно дождаться его полного распада для получения ¹⁵⁵ Tb с высокой радионуклидной чистотой, но образования ¹⁵⁶ Tb необходимо избегать. Изученные методы наработки ¹⁵⁵ Tb представлены на рис. 3 и в табл. 4.

Прежде всего стоит отметить, что, как и другие изотопы тербия, ¹⁵⁵Тb может быть легко наработан с использованием протонов высокой энергии на ISOLDE [37].

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

Изучена наработка ¹⁵⁵Тb при облучении Gd мишеней α-частицами, протонами или дейтронами по реакциям $^{nat}Gd(\alpha, pxn)$, $^{nat}Gd(p, xn)$ и $^{nat}Gd(d, xn)$ [31, 38, 39]. При этом содержание каждого из изотопов Gd с массовыми числами 155-158 и 160 в естественной смеси изотопов составляет от 15 до 25%. Очевидно, что в случае таких мишеней велико количествообразующихся примесей, особенно¹⁵⁶Tb. В работе [38] исследованы функции возбуждения реакции ^{nat}Gd(α ,*pxn*) при энергии 80 \rightarrow 14 МэВ. Установлено, что максимальное кумулятивное сечение образования ¹⁵⁵Тb наблюдается при энергиях больше 70 МэВ и составляет 300 мбарн. Во всем исследованном диапазоне энергий в продуктах облучения присутствуют также ядра ^{153,156,158–160}Тb. Наработка ¹⁵⁵Тb при облучении ^{nat}Gd протонами энергии 66→7 МэВ исследована в работе [31]. Функция возбуждения имеет два пика при 21 и 37 МэВ (около 200 мбарн при каждой энергии). Согласно выполненным на основе экспериментов расчетам, при облучении мишени из 100%-ного ¹⁵⁵Gd при энергии 11 МэВ выход ¹⁵⁵Тb на толстой мишени будет составлять 5.6 МБк/(мкА·ч), при этом другие изотопы Тb будут отсутствовать. Однако такое обогащение мишени на практике трудно реализовать, и по этой причине метод не нашел применения. В работе [39] исследованы сечения реакций образования изотопов Тb при облучении ^{nat}Gd дейтронами энергии 21→4 МэВ. Максимум сечения составил 270 мбарн при 21 МэВ, однако, чтобы получить ¹⁵⁵Тb в отсутствие других изотопов Тb, в случае облучения Gd дейтронами тоже необходима

Реакция	Обогащение мишени	Энергия частиц, МэВ	Образующиеся другие изотопы Тb	Максимум сечения и/или выход	Ссылки
$^{nat}Ta + p$	Нет	1400	Изобары, количество	Нет данных	[37]
			не обсуждается		
$^{nat}Gd + p$		66→7	Изотопы Тв в большом количестве	200 мбарн при 21 и 37 МэВ	[31]
^{nat} Gd + d		21→4		270 мбарн при 21 МэВ	[39]
$^{nat}Gd+\alpha$		80→14		300 мбарн при 70–80 МэВ	[38]
^{nat} Dy + p		4–64		50 мбарн при 65 МэВ	[41] [34] [43]
^{nat} Dy $+ d$		50→3		5 мбарн при 50 МэВ	[42]
$^{nat}Dy+\alpha$		87→7	Изотопы Tb, <i>А</i> каждого из них не более 0.01 <i>А</i> ть 155	34 мбарн при 87 МэВ	[40]
$^{159}\text{Tb} + p$	Моноизотоп	66→8	157 Tb, количество не обсуждается	520 мбарн при 48 МэВ	[20]
$^{153}\text{Eu} + \alpha$	Нет	27	153 Gd, 153,154,154m2,156 Tb,	3 кБк/(мкА·ч)	[44]
¹⁴⁸ Nd + ¹⁶ O	100% ¹⁴⁸ Nd	100→67	$A = (0.02 - 1.3)A_{\text{Tb-155}}$ Не обсуждаются	1000 мбарн при 100 МэВ	[46]

Таблица 4. Исследованные методы наработки ¹⁵⁵Tb

мишень из 100%-ного ¹⁵⁵Gd. В результате всех приведенных исследований становится очевидно, что без 100%-ного обогащения мишени получение ¹⁵⁵Tb с использованием Gd мишеней является непригодным для ядерной медицины.

Получение ¹⁵⁵Тb при облучении Dy мишеней α-частицами, протонами и дейтронами исследовано в работах [34, 40-43]. Так, Гейосо с соавт. [40] изучали сечения реакций образования ядер Tb при облучении ^{nat}Dy α-частицами энергии 87→7 МэВ. Максимум сечения составил 34 мбарн при 87 МэВ, при этом сечение образования других изотопов было на два порядка ниже. Выход ¹⁵⁵Тb в данных условиях составил 50 МБк/(мкА·ч), что является перспективным результатом, но исследованный метод требует мощных ускорителей. В работе [41] представлены экспериментально определенные сечения реакция взаимодействия ^{nat}Dy с протонами энергии 36→4 МэВ. Основным каналом наработки ¹⁵⁵Тbвэтомслучаеявляетсяреакция 156 Dy $(p,2n)^{155}$ Ho, после которой ¹⁵⁵Но последовательно распадается в ¹⁵⁵Dy и ¹⁵⁵Tb с *T*_{1/2} 48 мин и 10 ч. Заметно меньший вклад в получение целевого ядра вносит канал ^{nat}Dy $(p,pxn)^{155}$ Dy \rightarrow^{155} Tb. Кумулятивное сечение образования ¹⁵⁵Tb имеет максимум в 1 мбарн при 36 МэВ, и такое низкое значение связано прежде

всего с низким содержанием ¹⁵⁶Dy в ^{nat}Dy. Позже теми же авторами были изучены сечения при 65 \rightarrow 36 МэВ, при этом показано, что сечение достигает 50 мбарн при 65 МэВ [34]. Шахид с соавт. получили близкие значения сечений, облучая ^{nat}Dy протонами с энергией 45 \rightarrow 4 МэВ [43]. Сечения реакций ^{nat}Dy(d,x)¹⁵⁵Tb изучены при энергии 50 \rightarrow 3 МэВ, показано, что сечение образования ¹⁵⁵Tb составляет 5 мбарн при 50 МэВ [42]. В результате при облучении ^{nat}Dy α -частицами, протонами и дейтронами радионуклидная чистота целевого изотопа и сечения реакций являются слишком низкими для дальнейшего применения ¹⁵⁵Tb в медицине.

Изучены функции возбуждения реакции ¹⁵⁹Tb(p,5n)¹⁵⁵Dy при 66 \rightarrow 8 МэВ, после прохождения которой ¹⁵⁵Dy распадается в ¹⁵⁵Tb [20]. Максимум сечения составляет 520 мбарн при 48 МэВ. Метод получения ¹⁵⁵Tb при облучении ¹⁵⁹Tb перспективен, так как при отделении наработанного ¹⁵⁵Dy от макроколичеств облученного Tb и его полном распаде возможно получение ¹⁵⁵Tb без носителя. Необходимо учитывать, что при оптимальной энергии облучения единственным радиоактивным изотопом Tb, образующимся после распада изотопов Dy вместе с ¹⁵⁵Tb, является ¹⁵⁷Tb с $T_{1/2}$

Реакция	Обогащение мишени	Поток или энергия частиц	Образующиеся другие изотопы Тb	Выход или удельная активность	Ссылки
160 Gd + <i>n</i>	98.2% ¹⁶⁰ Gd	$10^{14} n/(cm^2 \cdot c)$	$A_{\rm Tb-160} = 3 \times 10^{-5} A_{\rm Tb-161}$	4.03 ТБк/мг	[49]
		$10^{15} n/(cm^2 \cdot c)$		4.2 ТБк/мг	
$^{nat}Gd + d$	Нет	60→7 МэВ	$A_{\rm Tb-160} = (0.7 - 2)A_{\rm Tb-161}$	3.5 MБк/(мкА·ч)	[51]
nat Dy + p		65→7 МэВ	^{151–156} Тв в больших количествах	3 МБк/(мкА·ч)	[34]
$^{nat}Dy+\alpha$		87→7 МэВ	^{155,156,160} Тb в больших количествах	0.1 МБк/(мкА·ч)	[40]

Таблица 5. Исследованные методы наработки ¹⁶¹Тb

99 лет. Присутствие долгоживущего изотопа крайне нежелательно, однако сечение реакции образования ¹⁵⁷Dy в четыре раза ниже, и, как следствие, активность ¹⁵⁷Tb может оказаться незначительной и приемлемой для применения ¹⁵⁵Tb в медицине.

Показано, что ¹⁵⁵Tb образуется также при облучении ^{nat}Eu₂O₃ α -частицами энергии 27 МэВ по реакции ¹⁵³Eu(α ,2n) [44], при этом выход ¹⁵⁵Tb составляет 3 кБк/(мкА·ч). Вероятно, при исследовании функций возбуждения возможно

подобрать более подходящую энергию пучка, при которой наработанная активность соседних ядер ^{154,156}Tb будет пренебрежимо мала.

Исследовано получение ¹⁵⁵Тb при взаимодействии ¹⁴⁸Nd с ядрами ¹⁶О при энергии 100→67 МэВ [45, 46]. Установлено, что максимум сечения реакции образования ¹⁵⁵Tb составил 1000 мбарн при 100 МэВ, но наработка других ядер Tb в работе не обсуждается.



Рис. 3. Разработанные методы получения ¹⁵⁵Tb для ядерной медицины. Черным цветом выделены клетки с изотопами естественной смеси соответствующего элемента.

¹⁶⁰ Dy	¹⁶¹ Dy	¹⁶² Dy	¹⁶³ Dy	¹⁶⁴ Dy
2.3 %	18.9 %	25.6 %	24.9 %	28.3 %
¹⁵⁹ Tb	¹⁶⁰ Тb	¹⁶¹ Тb	¹⁶² Тb	¹⁶³ Тb
100 %	72.3 сут	6.9 сут	7.8 мин	19.5 мин
¹⁵⁸ Gd	¹⁵⁹ Gd	¹⁶⁰ Gd	¹⁶¹ Gd	¹⁶² Gd
24.8 %	18.5 ч	21.9 %	3.7 мин	8.2 мин

(1) 160 Gd(n,γ) 161 Gd \rightarrow 161 Tb

(2)
160
Gd(*d*,*n*

(2) 160 Gd(*d*,*n*) (3) nat Dy(*p*,X) и nat Dy(α ,X)

Рис. 4. Разработанные методы получения ¹⁶¹Тb для ядерной медицины. Черным цветом выделены клетки с изотопами естественной смеси соответствующего элемента

При рассмотрении изученных данных (табл. 4) видно, что основная проблема получения ¹⁵⁵Tb – большое количество изотопов в природных смесях материала мишеней. Перспективным методом является использование ISOLDE (таким методом ¹⁵⁵Тb был получен во всех опубликованных in vivo экспериментах с ним [16, 47, 48]), а также облучение моноизотопного ¹⁵⁹Tb и обогащенных мишеней из ¹⁵⁵Gd. Таким образом, отсутствие простых методов получения и необходимость использования ускорителей с высокой энергией или дорогих мишеней сдерживает производство ¹⁵⁵Tb для ядерной медицины.

¹⁶¹Тb. ¹⁶¹Тb находится на нуклидной карте близко к линии стабильности, что позволяет получать его с помощью легко реализуемых реакций (рис. 4). Изученные методы наработки ¹⁶¹Тb приведены в табл. 5.

Основным способом наработки ¹⁶¹Тb является облучение ¹⁶⁰Gd нейтронами, при этом образуется 161 Gd с $T_{1/2}$ = 3.7 мин, распадающийся в 161 Tb. Сечение захвата тепловых нейтронов для ¹⁶⁰Gd составляет около 1500 мбарн. Содержание ¹⁶⁰Gd в ^{nat}Gd около 22%, поэтому во избежание образования других ядер Gd при облучении (прежде всего ¹⁵⁹Gd, который будет распадаться в стабильный ¹⁵⁹Тb и снижать удельную активность) необходимо использовать обогащенные мишени по ¹⁶⁰Gd. Так, в работе [49] получали ¹⁶¹Тb облучением ¹⁶⁰Gd, обогащенной мишени из 98.2%-ного содержащей не более 0.4% каждого из других

изотопов Gd. В результате облучения потоком нейтронов 10^{14} см⁻² · с⁻¹ в течение 2 недель, а затем – 8×10^{14} см⁻²·с⁻¹ в течение 1 недели активность ¹⁶¹Ть на момент конца облучения составила 15 ГБк. Также экспериментально показана возможность наработки ¹⁶¹Тb с использованием в качестве источника нейтронов реакции ${}^{9}\text{Be} + p$ при 18 МэВ, проведенной на циклотроне [50].

получению ¹⁶¹Tb Альтернативой с использованием нейтронов может выступать циклотрона, котором применение на возможно получение ¹⁶¹Tb по двум реакциям: ${}^{160}\text{Gd}(d,p){}^{161}\text{Gd} \rightarrow {}^{161}\text{Tb}$ и ${}^{160}\text{Gd}(d,n){}^{161}\text{Tb}$. В этом случае также необходимо высокое обогащение мишени по ¹⁶⁰Gd. В работе [51] исследовались кумулятивные сечения образования ¹⁶¹Тb по указанным реакциям при энергии дейтронов 50→5 МэВ. Установлено, что максимум сечения составляет 300 мбарн при энергии дейтронов 10 МэВ, но в изученных условиях облучений всегда дополнительно образуется ¹⁶⁰Tb с $T_{1/2}$ 72 сут по реакции 160 Gd(d,2n) 160 Tb. При этом сечение реакции образования ¹⁶⁰Тb во всем изученном диапазоне составляет от 70 до 200% от кумулятивного сечения образования ¹⁶¹ Тb. Таким образом, авторами сделан вывод о непригодности такого метода наработки ¹⁶¹Тb для ядерной медицины.

Вработах [34,40] изучена наработка медицинских изотопов Tb (в том числе ¹⁶¹Tb) при облучении ^{nat}Dy протонами и α-частицами. Как и в случае ^{152,155}Tb, такой метод неприемлем для ядерной медицины по причине большого количества ядер Тb в продуктах облучения и низких сечений.

Таким образом, из рассмотренных данных (табл. 5) видно, что единственный адекватный метод получения ¹⁶¹Тb для ядерной медицины – использование реактора или других источников нейтронов. Другие изученные методы имеют недостатки, делающие применение данных методов невозможным.

В целом из рассмотренных в данном разделе методов наработки изотопов Тb для ядерной медицины можно сделать следующие заключения. Наработка¹⁴⁹Тbсвысокой радионуклидной чистотой возможна в настоящее время только на ISOLDE. Реакция скалывания также является оптимальным способом получения ^{152,155}Тb, при этом для обоих данных изотопов возможна наработка из обогащенных на 100% Gd мишеней на компактных циклотронах. ¹⁵⁵Tb с высокой чистотой также может быть получен по реакции ¹⁵⁹Tb(p,5n)¹⁵⁹Dy \rightarrow ¹⁵⁵Tb, которая требует более мощных циклотронов, но не требует обогащения мишеней. Единственным оптимальным способом получения ¹⁶¹Tb является облучение Gd мишеней в реакторе. Таким образом, среди четырех изотопов Tb на сегодняшний день получение ^{149,152,155}Tb существенно сдерживается трудностями их наработки, и лишь для ¹⁶¹Tb такие проблемы отсутствуют.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ТЕРБИЯ БЕЗ НОСИТЕЛЯ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ОБЛУЧЕННЫХ МИШЕНЕЙ

Необходимые ядерной для медицины изотопы без носителя должны быть выделены ИЗ облученных мишеней с максимальными выходами и высокой степенью очистки. При этом особенностью выделения является то, что целевой изотоп в ультрамалых количествах должен быть отделен от макроколичеств мишени. При этом существующие методы разделения, макроколичеств, например, Gd и Tb не могут быть применены в медицине для выделения Тb без дополнительного изучения возможности разделить с помощью таких методов макроколичества Gd (материала мишени) и микроколичества Tb (медицинского изотопа). В связи с этим в данном обзоре рассмотрены работы, в которых проводили разделение макроколичеств материала мишени и микроколичеств наработанного Tb, а также, в случае их присутствия, микроколичеств изотопов других элементов. В литературе описано отделение Ть от изобаров, образующихся при получении на ISOLDE, соседних лантанидов (Eu, Gd) а также Nd, Pr, La и Ce при получении целевых изотопов Tb на ускорителях с высокой энергией.

В случаях наработки ¹⁴⁹Tb на ISOLDE требуется дальнейшая очистка от дочерних ¹⁴⁹Gd и ¹⁴⁵Eu и от ¹³³Ce и ¹³³La, образовавшихся из изобаров – ионов ¹³³CeO⁺ и ¹³³LaO⁺ массой 149 а.е.м. [13–17]. Разделение проводят обычно на катионообменной смоле Aminex A5, в качестве элюента выступает α-гидроксиизобутановая кислота (α-HIBA). Сначала

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

элюируется Tb(III) раствором 0.25 М α-HIBA, затем последовательно другие лантаниды раствором 0.5 М α-НІВА. Очистка ¹⁵²Ть от изобаров возможна таким же методом. В недавней работе [37] ¹⁵⁵Tb был выделен из продуктов облучения Та-мишени на ISOLDE, при этом в случае масс-сепарации вместе с ¹⁵⁵Тb выделяется ¹³⁹СеО⁺. На первой стадии разделения в этой работе использовали анионообменную смолу AG1 для удаления фрагментов Au и Zn – материалов подложки. На второй стадии применяли экстракционнохроматографические сорбенты TEVA или UTEVA (основа – четвертичные аммониевые соли и дипентилпентилфосфонат соответственно), позволившие выделить ¹⁵⁵Тb в среде 8 М HNO₃. Выход целевого изотопа за всю процедуру очистки составил 95%, радионуклидная чистота – более 99.9%.

Получение ¹⁶¹Тb предполагает его выделение из облученного Gd₂O₃; методы такого разделения представлены в работых [49, 52-54]. Одним из методов разделения является катионообменная хроматография на сорбенте Aminex A6 [49]. Облученную мишень, содержащую¹⁶¹Тb и следовые количества наработанного Dy, растворяли в HNO₃, упаривали раствор досуха, растворяли в растворе NH₄Cl с pH 3, после чего Gd, Dy и ¹⁶¹Tb сорбировали на колонке. Затем раздельно элюировали Dy(III) и Tb(III) 0.13 М раствором α-HIBA с pH 4.5 и Gd(III) – 0.5 М раствором α-HIBA. Дальше проводили очистку фракций, содержащих ТЬ, на катионообменной смоле AG 50W-X8, после которой получали Tb(III) в солянокислом растворе. В работе [52] исследовалось отделение ¹⁶¹Тb от макроколичеств Gd методом экстракционной хроматографии на сорбенте LN resin (основа – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, Д2ЭГФК). При изучении коэффициентов распределения Gd(III) и Tb(III) на данном сорбенте было установлено, что максимальное различие в коэффициентах наблюдается в растворах 0.7-0.8 М HNO₃ [52]. Авторы продемонстрировали возможность количественного разделения путем последовательного элюирования Gd(III) в 0.8 М НNO₃ и Tb(III) в 3 М НNO₃ Позже тем же коллективом авторов [53] показано, что в случае облученной мишени массой 100 мг наблюдалось заметное снижение выхода Тb(III) по сравнению с тестовыми экспериментами. Таким образом,

в оптимальных условиях разделения возможен выход ¹⁶¹Tb не более 61%. В работе [54] показана возможность получения ¹⁶¹Tb, выделенного из 5 мг Gd₂O₃ описанным выше методом, с радионуклидной и радиохимической чистотой >99%.

Как указано выше, ^{149,152,155}Tb могут быть получены облучением мишеней из Eu α -частицами или ядрами ³He, при этом образуются следовые количества изотопов Gd. Для выделения изотопов Tb предложен двухстадийный метод разделения, включающий отделение основной массы Eu путем его восстановления в растворе до Eu(II) и осаждения в форме нерастворимого EuSO₄ [44]. Дальнейшее разделение оставшегося Eu и микроколичеств наработанных Gd и Tb проведено методом экстракционной хроматографии с использованием LN resin. Выход Tb за две стадии разделения без учета распада составил 90%, время разделения не превышало 2 ч, коэффициент разделения Eu/Tb – 5 × 10⁵.

Выделение Тb из облученных Pr мишеней с выходом 99% описано в работе [15]. Для отделения Тb от материала мишени и следовых количеств Gd использовали несколько актов экстракции и реэкстракции раствором Д2ЭГФК в циклогексане.

Метод выделения изотопов Tb из облученной Nd мишени предложен в работе [22]. Мишень растворяли в 2 MHCl, переносили раствор на колонку с катионообменной смолой Dowex 50, элюировали Tb(III) раствором 0.35 M α -HIBA, при этом выход составил не менее 90%. В другой работе Nd мишень растворяли в 6 M HNO₃, упаривали раствор досуха, растворяли в 0.16 M α -HIBA, элюировали через катионообменную смолу Aminex A5 [23]. В процессе разделения с колонки последовательно элюировались Nd(III), Dy(III), Tb(III), Gd(III). Затем Tb фракции упаривали, прокаливали осадок при температуре 450°C для разложения α -HIBA, выход за все стадии разделения составил 96%.

Для разделения макроколичеств La и микроколичеств Tb был успешно применен метод экстракции [35]. С помощью многократной экстракции Tb раствором Д2ЭГФК из 0.1 М HCl и реэкстракции в 1 М HCl было достигнуто количественное выделение Tb.

При получении изотопов Тb путем облучения Семишеней тяжелыми ионами нарабатывались также ^{151–153}Dy [36]. Тb выделяли методом многократной экстракции–реэкстракции раствором Д2ЭГФК, его выход при этом составил 60%.

Изученные методы разделения систематизированы в табл. 6. Из данных таблицы видно, что для всех методов наработки изотопов Тb, несмотря на сложность задачи выделения изотопов Тb, включающей их отделение от большой массы лантанидов (материала мишеней) и изотопов других образующихся при наработке лантанидов, разработаны методы, обеспечивающие количественное выделение изотопов Тb и высокую степень очистки. Чаще всего при этом используются ионообменная хроматография с раствором α-HIBA в качестве элюента или экстракционная хроматография с сорбентом на основе Д2ЭГФК. Стоит отметить, что единственным исключением является выделение ¹⁶¹Тb из облученного Gd, где при увеличении массы мишени наблюдается снижение выхода.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИЗОТОПОВ ТЕРБИЯ В ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЕ

На сегодняшний день исследования по применению изотопов Tb в ядерной медицине включают в себя описание *in vitro* и *in vivo* экспериментов, контроль качества и клинические исследования, и полученные данные систематизированы в работах [2–5, 55, 56], основанных на использовании отдельных изотопов Tb. В настоящем же обзоре рассмотрены основные достижения проведенных экспериментов по наработке, выделению и применению всех изотопов Tb, что дает возможность провести сравнение достигнутых на сегодняшний день успехов в наработке и выделении изотопов Tb с успехами в их применении. Кроме того, перечислены использованные в работах хелаторы и условия связывания изотопов Tb с ними.

¹⁴⁹Тb показал эффективность против лейкемических клеток *in vitro* при мечении данным изотопом моноклонального антитела WM-53 [13]. В работе [14] проводили сравнение цитотоксичности меченного ¹⁴⁹Тb и ²¹³Вi моноклонального антитела d9, при этом было установлено, что эффект от а-излучения ¹⁴⁹Тb ниже при той же активности ²¹³Вi, но больший $T_{1/2}$ позволяет проводить более точный контроль качества РФП на основе

Материал мишени	Другие элементы без носителя	Изотопы Tb, которые можно выделить	Метод разделения	Выход, %	Ссылки
Ta	Gd, Eu, Ce, La	¹⁴⁹ Tb	Масс-сепарация, затем	~50	[15]
	Ce	^{152,155} Tb	ионообменная хроматография	95	[37]
Gd	Dy	¹⁶¹ Tb	Ионообменная хроматография	90	[49]
	-		Экстракционная хроматография	100 (5 мг)	[52, 54]
Eu	Gd	^{149,152,155} Tb	Осаждение, затем экстракционная хроматография	61 (100 мг) 90	[53] [44]
Pr	Gd	¹⁴⁹ Tb	Экстракция	99	[15]
Nd	_	^{149,152,155} Tb	Ионообменная хроматография	90	[22]
	Dy, Gd			96	[23]
La	_	¹⁵² Tb	Экстракция	100	[35]
Ce	Dy			60	[36]

Таблица 6. Методы выделения изотопов тербия без носителя из различных облученных мишеней

¹⁴⁹Тb. Продемонстрирована *in vivo* возможность уничтожения конъюгатом ¹⁴⁹Тb с моноклональным антителом Rituximab одиночных лейкемических клеток [15]. Изучено *in vivo* биораспределение и терапевтический эффект противолейкемического конъюгата cm09, меченного каждым из четырех изотопов тербия, показавших и положительный терапевтический эффект (в случае ¹⁴⁹Тb и ¹⁶¹Тb), и возможность визуализации опухолей методами ПЭТ (¹⁵²Тb) и ОФЭКТ (^{155,161}Тb) [16]. Умбрихт с соавт. [17], используя мышиную модель, показали возможность применения конъюгата ¹⁴⁹Tb-PSMA-617 как для терапии нейроэндокринных опухолей, так и для их визуализации методом ПЭТ.

В недавних исследованиях были проведены доклинические испытания меченного комплексом ¹⁵²Tb-DOTANOC (структурные формулы описанных в данном разделе хелаторов представлены на рис. 5) соматостатинового рецептора [28]. В результате эксперимента было показано, что качество ПЭТвизуализации с использованием ¹⁵²Тb не уступает ОФЭКТ-визуализации с использованием того же соединения, меченного ¹⁷⁷Lu, и, следовательно, комплекс ¹⁵²Тb может быть применен для оценки распределения терапевтического изотопа ¹⁷⁷Lu. Недавно впервые были проведены клинические комплекса ¹⁵²Tb-DOTATOC, исследования показавшие возможность визуализации нейроэндокринных новообразований, В том числе метастазов малого размера [27].

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

Продемонстрирована возможность визуализации биораспределения комплекса ¹⁵²Tb методом ПЭТ, результаты которой сходятся с данными *ex vivo*, что позволит вычислять дозовую нагрузку, создаваемую данным изотопом для каждого органа [29]. В работе [30] проведены доклинические и клинические исследования, в ходе которых была успешно визуализирована аденокарциома простаты с использованием конъюгата ¹⁵²Tb-PSMA-617.

В работе [47] продемонстрирована возможность визуализации опухолей мышей с использованием ¹⁵⁵Tb, связанного с четырьмя различными биоконъюгатами. Джейкобссон с соавт. изучили биораспределение пористых кремниевых наночастиц, связанных с ¹⁵⁵Tb и покрытых мембранами эритроцитов, в организме мышей и показали, что такие конъюгаты могут быть в дальнейшем использованы в медицине с применением всех четырех изотопов Tb [48].

В исследовании [49] продемонстрирована in vivo возможность получения ОФЭКТ-изображений ¹⁶¹Tb-DOTATATE, использованием с более качественных в сравнении с ¹⁷⁷Lu-DOTATATE. Грюнберг с соавт. в *in vitro* и *in vivo* исследованиях установили [57], что некоторые конъюгаты на основе ¹⁶¹Тb могут эффективнее, чем конъюгаты на основе ¹⁷⁷Lu, уничтожать и визуализировать новообразования, содержащие характерный для многих опухолей белок L1CAM. Показано in vitro и *in vivo*, что ¹⁶¹Тb в составе конъюгата сm09 также эффективнее уничтожает раковые клетки двух выбранных линий [58]. В результате *in vivo* экспериментов установлено [59], что применение ¹⁶¹Тb-ст09 не создает дополнительной дозовой нагрузки для почек в сравнении с ¹⁷⁷Lu-cm09, несмотря на испускание электронов конверсии и Оже-электронов. Применение ¹⁶¹Tb-PSMA-617 in vitro и in vivo против опухолей простаты показало преимущества перед ¹⁷⁷Lu-PSMA-617 [60]. В работе [61] предложены новые комплексы, меченные ¹⁶¹Тb, для потенциального применения в ядерной медицине. Marin с соавт. установили клинические протоколы лля оптимальной визуализации поведения ¹⁶¹Ть методом ОФЭКТ [62].

В перечисленных выше работах для хелатирования изотопов Тb использовали широко применяемые в РФП на основе лантанидов хелаторы DOTA, DTPA и производные DOTA (рис. 5). Известной проблемой связывания лантанилов с



DOTA (1,4,7,10-tetraazacyclododecanetetraacetic acid)



DTPA (diethylenetriaminepentaacetic acid)

соединениями данного типа является медленная кинетика комплексообразования, которая в случае использования быстро распадающихся изотопов является серьезным недостатком. Как правило, для быстрого и количественного связывания лантанидов с DOTA используют растворы с рН 4-6, которые нагревают почти до температуры их кипения [5]. В работе [2] ¹⁴⁹Ть связывали с DOTA в растворе L-лактата с pH 4.7 при 95°C, при этом количественное связывание лостигалось за 10 мин. В другой методике количественное мечение было проведено в тех же условиях за 15 мин из раствора α-HIBA. в котором выделяли ¹⁴⁹Tb [16]. В случае связывания ¹⁶¹ Тb, который распадается значительно медленнее, мечение проводили в течение 1 ч при слабом нагревании (при 37°С) из ацетатного буфера [57]. В работе [13] ¹⁴⁹Ть связывали с циклическим ангидридом DTPA в растворе ацетатного буфера с рН 7 за 30 мин. Связывание изотопов Tb с DOTANOC, DOTATOC и DOTATATE проволили при 95°С из



DOTATATE (DOTA-(Tyr³)-octreotate)

Рис. 5. Использованные в работах хелаторы для связывания изотопов Тb.

ИЗОТОПЫ ТЕРБИЯ В ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЕ

	1		
Изотоп	Оптимальные метолы наработки из изученных	Выделение из облученной	Стадия исследований по
11501011	Оптимальные методы наработки из изученных	мишени	применению
¹⁴⁹ Tb	Ta(<i>p</i> ,spall)	Изучено	Доклинические
¹⁵² Tb	Ta(p ,spall), ¹⁵² Gd(p , n)	Изучено	Клинические
¹⁵⁵ Tb	Ta(<i>p</i> ,spall), 155 Gd(<i>p</i> , <i>n</i>), 159 Tb(<i>p</i> ,5 <i>n</i>) 159 Dy $\rightarrow {}^{155}$ Tb	Изучено	Доклинические
¹⁶¹ Tb	160 Gd $(n,\gamma)^{161}$ Gd \rightarrow^{161} Tb	Изучено	Доклинические

Таблица 7. Современное состояние исследований, связанных с изотопами 149,152,155,161 Тb

растворов α-HIBA или ацетатного буфера в течение 15–40 мин [27, 28, 49]. С одной стороны, схожесть химических свойств лантанидов позволяет хелатировать Tb уже известными соединениями, но с другой – необходимость нагревания при синтезе комплексов создает предпосылки для исследований, направленных на поиск новых хелаторов, лишенных такого недостатка, что особенно актуально в случае ¹⁴⁹Tb с его $T_{1/2} = 4$ ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре представлены результаты исследований по наработке, выделению и применению четырех изотопов Tb, перспективных для использования в ядерной медицине; данные систематизированы в табл. 7.

Показано, что изученные методы наработки изотопов ^{149,152,155} Тb в отличие от методов наработки ¹⁶¹ Тb имеют трудности, поэтому разработка новых методов и оптимизация изученных является актуальной задачей.

Для каждого из изученных радионуклидов Tb существуют методы выделения из соответствующих облученных мишеней без носителя.

Сегодня широко изучается применение ^{149,152,161}Тb. в то время как сведения об исследованиях с ¹⁵⁵Тb ограничены. Показано, что ¹⁴⁹Ть перспективен для таргетной альфа-терапии, в том числе предложено его тераностическое применение, основанное на испускании им позитронов. ¹⁵²Тb перспективен для ПЭТ, что подтверждается недавними клиническими исследованиями РФП на его основе. Наконец, ¹⁶¹Tb по результатам многих исследований является лучшей альтернативой ¹⁷⁷Lu, который также нарабатывают в реакторе. Для связывания изотопов Тb использовали широко применяемые в РФП на основе лантанидов хелаторы, которые образуют с ними устойчивые комплексы, но комплексообразование характеризуется медленной кинетикой. Предположительно, одним из новых направлений исследований с изотопами Tb станет поиск хелатора, лишенного таких недостатков.

В заключение можно отметить, что, хотя коммерческое производство изотопов тербия к настоящему времени не налажено и только одна установка в мире может производить ^{149,152,155} Tb, все изученные изотопы обладают большим потенциалом применения в медицине, и, несомненно, будут появляться все новые исследования, нацеленные на создание соответствующих РФП.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит академика Б.Ф. Мясоедова и С.Е. Винокурова (лаборатория радиохимии ГЕОХИ РАН) за полезные комментарии к работе.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-13-50166.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Blower P.J.* // Dalton Trans. 2015. Vol. 44, N 11. P. 4819–4844.
- Müller C., Reber J., Haller S., Dorrer H., Köster U., Johnston K., Zhernosekov K., Türler A., Schibliet R. // Pharmaceuticals. 2014. Vol. 7, N 3. P. 353–365.

- Uusijärvi H., Bernhardt P., Rosch F., Helmut R., Maecke H.R., Forssell-Aronsson E. // J. Nucl. Med. 2006. Vol. 47, N 5. P. 807–814.
- Müller C., Domnanich K.A., Umbricht C.A., van der Meulen N.P. // Br. J. Radiol. 2018. Vol. 91, N 1091. ID 20180074.
- Talip Z., Favaretto C, Geistlich S., van der Meulen N.P. // Molecules. 2020. Vol. 25, N 4. P. 966.
- Franz E.M., Friedlander G. // Nucl. Phys. 1966. Vol. 76. P. 123–128.
- Charalambus S. // Nucl. Phys., Sect. A. 1967. Vol. 94, N 1. P. 26–32.
- Heydegger H.R. // Nucl. Phys., Sect. A. 1972. Vol. 196.
 P. 156–160.
- Stehney A.F., Steinberg E.P. // Nucl. Instrum. Meth. 1968. Vol. 59, N 1. P. 102–108.
- 10. Steinberg E.P., Stehney A.F., Stearns C., Spaletto I. // Nucl. Phys. A. 1968. Vol. 113, N 2. P. 265–271.
- 11. Köster U., Fedoseyev V.N., Andrevev A.N., Cederkäll Bergmann U.C., Catherall *R*., J., Dietrich M., De Witte H., Fedorov D.V., Fraile L., Franchoo S., Fynbo H., Georg U., Giles T., Gorska M., Hannawald M., Huyse M., Joinet A., Jonsson O.C., Kratz K.L., Kruglov K., Lau Ch., Lettry J., Mishin V.I., Oinonen M., Partes K., Peräjärvi K., Pfeiffer B., Ravn H.L., Seliverstov M.D., Thirolf P., Van de Vel K., Van Duppen P., Van Roosbroeck J., Weissman L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. At. 2003. Vol. 204. P. 347-352.
- Verhoeven H., Cocolios T.E., Dockx K., Farooq-Smith G.J., Felden O., Formento-Cavaier R., Gebel R., Köster U., Neumaier B., Scholten B., Spahn I., Spellerberg S., Stamati M.E., Stegemann S. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 2020. Vol. 463. January. P. 327–329.
- 13. Abbas Rizvi S.M., Henniker A.J., Goozee G., Allen B.J. // Leuk. Res. 2002. Vol. 26, N 1. P. 37–43.
- Miederer M., Seidl C., Beyer G.-J., Charlton D.E., Vranješ-Durić S., Comor J.J., Huber R., Nikula T., Apostolidis C., Schuhmacher C., Becker K.-F., Senekowitsch-Schmidtke R. // Radiat. Res. 2003. Vol. 159, N 5. P. 612–620.
- Beyer G.-J., Miederer, M., Vranješ-Durić S., Čomor J.J., Künzi G., Hartley O., Senekowitsch-Schmidtke R., Soloviev D., Buchegger F. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2004. Vol. 31. N 4, P. 547–554.
- Müller C., Zhernosekov K., Köster U., Johnston K., Dorrer H., Hohn A., Van Der Walt N.T., Türler A., Schibli R. // J. Nucl. Med. 2012. Vol. 53. N 12, P. 1951– 1959.
- Umbricht C.A., Köster U., Bernhardt P., Gracheva N., Johnston K., Schibli R., van der Meulen N.P., Müller C. // Sci. Rep. 2019. Vol. 9, N 1. P. 1–10.

- Zagryadskii V.A., Latushkin S.T., Malamut T.Y., Novikov V.I., Ogloblin A.A., Unezhev V.N., Chuvilin D.Y. // At. Energy. 2017. Vol. 123, N 1. P. 55– 58.
- 19. Moiseeva A.N., Aliev *R*.*A*.. Unezhev V.N., Zagrvadskiv V.A., Latushkin S.T., Aksenov N.V., Gustova N.S.. Voronuk *M*.*G*., Starodub G.Y.. Ogloblin A.A. // Sci. Rep. 2020. Vol. 10, N 1. P. 1-7.
- Steyn G.F., Vermeulen C., Szelecsényi F., Kovács Z., Hohn A., van der Meulen N.P., Schibli R., van der Walt T.N. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. At. 2014. Vol. 319. P. 128–140.
- Formento-Cavaier R., Haddad F., Alliot C., Sounalet T., Zahi I. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. At. 2020. Vol. 478. June. P. 174–181.
- Zaitseva N.G., Dmitriev S.N., Maslov O.D., Molokanova L.G., Starodub G.Y., Shishkin S.V., Shishkina T.V., Beyer G.J. // Czechoslov. J. Phys. 2003. Vol. 53. N S1. P. A455–A458.
- Sarkar S., Allen B.J., Iman S., Gouzee G., Leigh J., Meriaty H. // Second Int. Conf. on Isotopes. Sydney, 1997. P. 104.
- 24. *Maiti M., Lahiri S., Tomar B.S.* // Radiochim. Acta. 2011. Vol. 99, N 9. P. 527–534.
- Maiti M. // Phys. Rev. C: Nucl. Phys. 2011. Vol. 84, N 4. P. 1–7.
- Allen B.J., Goozee G., Sarkar S., Beyer G.J., Morel C., Byrne A.P. // Appl. Radiat. Isot. 2001. Vol. 54. N 1. P. 53–58.
- Baum R.P., Singh A., Benešová M., Vermeulen C., Gnesin S., Köster U., Johnston K., Müller D., Senftleben S., Kulkarni H.R., Türler A., Schibli R., Prior J.O., Van Der Meulen N.P., Müller C. // Dalton Trans. 2017. Vol. 46, N 42. P. 14638–14646.
- Müller C., Vermeulen C., Johnston K., Köster U., Schmid R., Türler A., van der Meulen N.P. // EJNMMI Res. 2016. Vol. 6. N 1.
- Cicone F., Gnesin S., Denoël T., Stora T., van der Meulen N.P., Müller C., Vermeulen C., Benešová M., Köster U., Johnston K., Amato E., Auditore L., Coukos G., Stabin M., Schaefer N., Viertl D., Prior J.O. // EJNMMI Res. 2019. Vol. 9. ID 53.
- Müller C., Singh A., Umbricht C.A., Kulkarni H.R., Johnston K., Benešová M., Senfileben S., Müller D., Vermeulen C., Schibli R., Köster U., van der Meulen N.P., Baum R.P. // EJNMMI Res. 2019. Vol. 9, N 1. P. 1–10.
- Vermeulen C., Steyn G.F., Szelecsényi F., Kovács Z., Suzuki K., Nagatsu K., Fukumura T., Hohn A., van der walt T.N. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. At. 2012. Vol. 275. P. 24–32.
- Güray R.T., Özkan N., Yalçln C., Rauscher T., Gyürky G., Farkas J., Fülöp Z., Halász Z., Somorjai E. // Phys. Rev. C: Nucl. Phys. 2015. Vol. 91, N 5. P. 1–9.

- Köster U., Assmann W., Bacri C.-O., Faestermann T., Garrett P., Gernhäuser R., Tomandl I. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. At. 2020. Vol. 463. February. P. 111–114.
- Tárkányi F., Ditrói F., Takács S., Hermanne A., Ignatyuk A.V. // Appl. Radiat. Isot. 2015. Vol. 98. P. 87– 95.
- Nayak D., Lahiri S., Ramaswami A., Manohar S.B., Das N.R. // Appl. Radiat. Isot. 1999. Vol. 51. N 6. P. 631–636.
- Lahiri S., Nayak D., Das S.K., Ramaswami A., Manohor S.B., Das N.R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1999. Vol. 241, N 1. P. 201–206.
- Webster B., Ivanov P., Russell B., Collins S., Stora T., Ramos J.P., Köster U., Robinson A.P., Read D. // Sci. Rep. 2019. Vol. 9, N 1. P. 10884–10893.
- Gayoso R.E., Sonzogni A.A., Nassiff S.J. // Radiochim. Acta. 1996. Vol. 72, N 2. P. 55–60.
- Szelecsényi F., Kovács Z., Nagatsu K., Zhang M.R., Suzuki K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 307, N 3. P. 1877–1881.
- Gayoso R.E., Barral M.A., Nassiff S.J. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997. Vol. 218, N 2. P. 223–227.
- Tárkányi F., Ditrói F., Takács S., Hermanne A., Ignatyuk A.V. // Ann. Nucl. Energy. 2013. Vol. 62. P. 375–381.
- Tárkányi F., Ditrói F., Takács S., Csikai J., Hermanne A., Ignatyuk A.V. // Appl. Radiat. Isot. 2015. Vol. 83. P. 18– 24.
- Shahid M., Kim K., Naik H., Kim G. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. At. 2019. Vol. 464. December. P. 74–83.
- Kazakov A.G., Aliev R.A., Bodrov A.Y., Priselkova A.B., Kalmykov S.N. // Radiochim. Acta. 2018. Vol. 106, N 2. P. 135–140.
- Giri P.K., Mahato A., Singh D., Linda S.B., Kumar H., Tali S.A., Ali R. // Indian J. Pure Appl. Phys. 2019. Vol. 57. September. P. 619–623.
- Giri P.K., Singh D., Linda S.B., Mahato A., Kumar H., Tali S.A., Afzal Ansari M., Kumar R., Singh R.P., Muralithar S. // Indian J. Pure Appl. Phys. 2019. Vol. 57, N 8. P. 552–556.
- Müller C., Fischer E., Behe M., Köster U., Dorrer H., Reber J., Haller S., Cohrs S., Blanc A., Grünberg J., Bunka M., Zhernosekov K., van der Meulen N.P., Johnston K., Türler A., Schibli R. // Nucl. Med. Biol. 2014. Vol. 41, N S. P. 58–65.
- 48. Jakobsson U., Mäkilä E., Rahikkala A., Imlimthan S., Lampuoti J., Ranjan S., Heino J., Jalkanen P., Köster U.,

Mizohata K., Santos H.A., Salonen J., Airaksinen A.J., Sarparanta M., Helariutta K. // Nucl. Med. Biol. 2020. Vol. 84–85. P. 102–110.

- Lehenberger S., Barkhausen C., Cohrs S., Fischer E., Grünberg J., Hohn A., Köster U., Schibli R., Türler A., Zhernosekov K. // Nucl. Med. Biol. 2011. Vol. 38, N 6. P. 917–924.
- Szelecsényi F., Fenyvesi A., Steyn G.F., Brezovcsik K., Kovács Z., Biró B. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 318, N 1. P. 491–496.
- Tárkányi F., Hermanne A., Takács S., Ditrói F., Csikai J., Ignatyuk A.V. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 298, N 2. P. 1385–1392.
- Monroy-Guzman F., Salinas E.J. // J. Mex. Chem. Soc. 2015. Vol. 59, N 2. P. 143–150.
- Aziz A., Artha W.T. // Indones. J. Chem. 2017. Vol. 16, N 3. P. 283–288.
- Aziz A. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. Vol. 1436. N 1. ID 012097.
- 55. *Müller C., Schibli R.* // Front. Oncol. 2013. Vol. 3. September. P. 1–10.
- 56. Zhang J., Singh A., Kulkarni H.R., Schuchardt C., Müller D., Wester H.J., Maina T., Rösch F., van der Meulen N.P., Müller C., Mäcke H., Baum R.P. // Semin. Nucl. Med. 2019. Vol. 49, N 5. P. 422–437.
- Grünberg J., Lindenblatt D., Dorrer H., Cohrs S., Zhernosekov K., Köster U., Türler A., Fischer E., Schibli R. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2014. Vol. 41, N 10. P. 1907–1915.
- Müller C., Reber J., Haller S., Dorrer H., Bernhardt P., Zhernosekov K., Türler A., Schibli R. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2014. Vol. 41, N 3. P. 476–485.
- Haller S., Pellegrini G., Vermeulen C., van der Meulen N.P., Köster U., Bernhardt P., Schibli R., Müller C. // EJNMMI Res. 2016. Vol. 6, N 1. P. 1–11.
- Müller C., Umbricht C.A., Gracheva N., Tschan V.J., Pellegrini G., Bernhardt P., Zeevaart J.R., Köster U., Schibli R., van der Meulen N.P. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2019. Vol. 46, N 9. P. 1919–1930.
- Nizou G., Favaretto C., Borgna F., Grundler P.V., Saffon-Merceron N., Platas-Iglesias C., Fougère O., Rousseaux O., van der Meulen N.P., Müller C., Beyler M., Tripier R. // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59. N 16, P. 11736–11748.
- Marin I., Rydèn T., van Essen M., Svensson J., Gracheva N., Köster U., Zeevaart J.R., van der Meulen N.P., Müller C., Bernhardt P. // EJNMMI Phys. 2020. Vol. 7. N 1.

УДК 639.3+639.6+579.68

РОЛЬ ФИТОПЛАНКТОНА В САМООЧИЩЕНИИ ВОДОЕМОВ С РАДИОНУКЛИДНЫМ ЗАГРЯЗНЕНИЕМ

© 2022 г. А. В. Сафонов^{*a*, *,} А. В. Огнистая^{*б*}, К. А. Болдырев^{*в*}, Д. А. Зеленина^{*a*}, Л. Г. Бондарева^{*г*}, И. Г. Тананаев^{*a*, *б*}

 ^а Институт физический химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
 ^б Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, пос. Аякс, д. 10
 ^в Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, 115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52
 ^г Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, 141014, Мытищи Московской обл., ул. Семашко, д. 2
 *e-mail: alexeysafonof@gmail.com

Поступила в редакцию 09.02.2021, после доработки 04.10.2021, принята к публикации 11.10.2021

В обзоре рассмотрено участие фитопланктона в процессах самоочищения водоемов от радионуклидного загрязнения. Проведена оценка подвижности основных радионуклидов в пресноводных водоемах и предложена шкала для оценки опасности основных радионуклидов в условиях пресноводных водоемов. На основании данного подхода определено, что потенциально опасными являются ¹²⁹I, ²³⁷Np, ²²⁶Ra и ⁷⁹Se. Проведен анализ разнообразия сообществ фитопланктона пресноводных водоемов, загрязненных радионуклидами, и систематизированы литературные данные по основным механизмам иммобилизации радионуклидов биомассой фитопланктона. Оценена роль процесса биоминерализации ила в долговременной иммобилизации радионуклидов в донных отложениях.

Ключевые слова: донные отложения, радионуклиды, токсичность, подвижность, поверхностные водоемы.

DOI: 10.31857/S0033831122020022, EDN: ECTLXF

ВВЕДЕНИЕ

Одной из глобальных проблем современности является радиоактивное загрязнение водных экосистем, произошедшее в результате ядерных испытаний [1–6], радиационных аварий (например, на Чернобыльской АЭС, ПО «Маяк» в 1957 г., АЭС «Фукусима» и др.), а также обращение с радиоактивными отходами (РАО) на предприятиях атомной промышленности. Примерами загрязнения водоемов при обращении с РАО являются сбросы в естественные водоемы, например, в р. Теча [2], оз. Карачай [3] (ПО «Маяк»), Ирландское море (Селлафилд, Великобритания) [4], а также утечки из поверхностных хранилищ радиоактивных отходов в Хэнфорде (США) [5], на Сибирском химическом комбинате [6] и других предприятиях.

Поведение техногенных радионуклидов в гидросфере зависит от их физико-химических характеристик: степени окисления, химической формы и состояния в растворе (истинно растворенные, в виде органических или минеральных комплексов, в форме коллоидных или псевдоколлоидных частиц) [7]. Важными факторами миграции радионуклидов в водоемах являются: гидрологический и волновой режим, рельеф дна, глубина [8, 9] и ряд физико-химических характеристик (температурный режим, значения pH, *Eh*, солесодержание и др.). При благоприятных условиях происходит самоочищение водоема: при постепенном перемешивании вод радионуклиды связываются взвешенными частицами, РОЛЬ ФИТОПЛАНКТОНА В САМООЧИЩЕНИИ ВОДОЕМОВ



Рис. 1. Схема форм нахождения радионуклидов в водоемах.

осаждаются и фиксируются в донных отложениях. Биологические факторы, определяемые особенностями таксономического и функционального разнообразия микрофлоры, фито- и зооценоза [10], также могут играть важную роль в самоочищении водоема, особенно в летние периоды интенсивного развития фитопланктона – так называемого «цветения» водоема [11]. В этом случае при размножении фотосинтезирующих макро- и микроводорослей, а также цианобактерий в водной толще формируется своего рода биосорбент с большой площадью поверхности [12-14]. Численность фитопланктона в пресноводных водоемах в период цветения в ряде случаев превышает 10^9 кл/л, а биомасса – 50 г/м³. Отмирание и седиментация клеток в донные отложения приводит к концентрированию радионуклидов в иле. Образование многими микроводорослями и цианобактериями фитохелатинов – ряда макромолекул с различными функциональными группами, позволяющими защищать клетку от токсического воздействия металлов [15], увеличивает иммобилизацию многих металлов в донных отложениях.

Поведение радионуклидов в донных отложениях зависит как от химических свойств самого металла, так и от ряда параметров водоема (аэрации, химического и минерального состава донных отложений). В некоторых случаях наблюдаются сезонное концентрирование радионуклидов в иле и их последующая ремобилизация (обычно зимой и ранней весной при увеличении концентрации кислорода в воде) [7, 8]. Иногда в донных отложениях формируется естественный минерально-органический анаэробный барьер, позволяющий прочно фиксировать

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

радионуклиды вне зависимости от сезонных условий. Эффективность биогеохимических процессов самоочищения определяется механизмом иммобилизации радионуклидов в донных отложениях (биосорбция, биоаккумуляция в клетках или биоминерализация). В случае биосорбции радионуклидов на поверхности организмов или аккумуляции внутри клетки [16, 17] после лизиса клетки высока вероятность их ремобилизации. Биоминерализация включает совокупность процессов, приводящих к образованию твердых минеральных фаз. Например, при развитии анаэробных микроорганизмов, восстанавливающих сульфат-ионы или трехвалентное железо, формируются малорастворимые осадки пирротина (Fe_nS_{n+1}), троиллита (FeS) и гидрокситроиллита ($mFeS \cdot nFe(OH)_2$); рост аэробных бактерий может приводить к образованию ферригидрита $(mFe_2O_3 \cdot nH_2O)$, гетита (FeOOH) и других осадков [18]. В этом случае может происходить надежная фиксация радионуклидов в донных отложениях. Процессы минералообразования в донных отложениях и их роль в иммобилизации радионуклидов на данный момент малоизучены. Понимание этого процесса и поиск подходов для управления им могут стать важным этапом для очистки водоемов с радионуклидным загрязнением. Таким образом, для прогноза самоочищения водоема и степени фиксации радионуклидов в донных отложениях требуется биогеохимическое моделирование процесса с учетом комплекса различных параметров.

Настоящая работа посвящена обобщению литературных данных об особенностях развития фитопланктона в загрязненных радионуклидами водо-

Коллоидообразование,	K	Радиотоксичность, УВ, <i>R</i>		Период полура <i>T</i> , годы	аспада,	Коэффици на донных	иент распределения (<i>K</i> _d) к отложениях (мг/см ³), <i>А</i>
Не образуют	1	VB < 2	3	$T_{1/2} < 2$	1	<10	3
Псевдоколлоиды	2	2 < YB <100	2	$2 < T_{1/2} < 50$	2	10-1000	2
Истинные коллоиды	3	YB > 100	1	$T_{1/2} > 50$	3	1000	1

Таблица 1. Система расчета баллов опасности радионуклидов в пресноводных водоемах

емах и описанию основных механизмов иммобилизации и седиментации радионуклидов. Особое внимание уделено процессам, способствующим долговременной иммобилизации радионуклидов в донных отложениях.

Основные аспекты поведения радионуклидов в водных объектах. В условиях пресноводных водоемов мобильность радионуклидов зависит от химических свойств элемента, физико-химических параметров среды и других факторов. Основные формы нахождения радионуклидов в водоемах приведены на рис. 1. Большинство актинидов способны сорбироваться на твердых частицах, биологических объектах, а также на органическом и минеральном веществе донных отложений [7]. Многие радионуклиды, особенно актиниды (например, Ри [19]), формируют коллоиды при нейтральных значениях рН среды и по этой причине могут стабилизироваться в водной фазе в дисперсной форме. Большинство радионуклидов может сорбироваться на взвешенных илистых, железистых или глинистых частицах, образуя так называемые псевдоколлоиды [21], способствующие их активному переносу, снижая темпы самоочищения водоема. Некоторые радионуклиды, в первую очередь ³H, ¹⁴C и ¹³⁷Cs [20], относятся к физиологически активным элементам и аккумулируются клетками. Для характеристики радиотоксичности радионуклидов для человека в нормах радиационной безопасности используется термин уровень вмешательства (УВ), аналогично с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) для нерадиоактивных элементов.

Биологическая значимость радионуклида определяется также его периодом полураспада. Так, короткоживущие радионуклиды опасны лишь короткое время после радиационного загрязнения, долгоживущие радионуклиды представляют опасность тысячи и сотни тысяч лет. На основании ряда факторов, включающих также радиотоксичность изотопа (значения УВ по НРБ-2009), мы разработали балльную оценку опасности основных радионуклидов, актуальных для пресноводных водоемов. Система расчета баллов приведена в табл. 1. Результаты расчета приведены в табл. 2. В качестве результирующего параметра использована псевдоформула вида *AaReTcKd*, включающая сумму баллов каждого фактора, приведенного в табл. 1 (A – коэффициент распределения на донных отложениях, T – время полураспада, R – радиотоксичность). Из возможных 12 баллов только ¹²⁹I, ²³⁷Np, ²²⁶Ra и ⁷⁹Se характеризуются максимальной опасностью (10 баллов), что обусловлено их высокой биоаккумуляцией, способностью образовывать истинные или псевдоколлоиды, а также длительным периодом полураспада.

В зависимости от физико-химических условий наибольшая подвижность наблюдается у изотопов H, Cl, I, Tc, C и Se.

Уран является наиболее долгоживущим и широко распространенным из актинидов. Загрязнению U подвержены водоемы, находящиеся вблизи предприятий по добыче урановой руды, ее первичной переработке, обогащению, а также в районе заводов по переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Значительную роль в загрязнении ураном природных вод играют хвосто- и шламохранилища и хранилища РАО открытого типа [22]. Уран в природных водах находится либо в виде катиона уранила $(UO_2^{2^+})$, либо в виде комплекса с карбонатом. В высококарбонатных пресных водах и океане уранил-ионы лишь частично образуют комплекс с клетками микроорганизмов, находясь преимущественно в растворенном состоянии в карбонатных комплексах. В пресных водах более ожидаемо взаимодействие уранила с клетками и полисахаридами микроорганизмов [20, 23]. В осадках и придонной анаэробной зоне в присутствии восстановленной серы и железа уранил-ионы могут быть восстановлены до четырехвалентного состояния и иммобилизованы в виде твердых фаз уранинита (UO₂) или в виде фосфатных минералов, или быть сорбированы на оксигидроксидах переходных металлов.

			K	₄ , cm ³ /r	Коллоидообр:	азование	уВ для	Балльност	P
адионуклид	$T_{ m I/2}$, годы	доминирующая форма	взвеси [26]	донные осадки [27]	псевдоколлоид	истинный коллоид	питьевой воды, Бк/кг	псевдоформула	сумма
241 Am	432.6	Комплексная	5×10^3	$1.2 imes 10^{56}$	+	+	0.69	A1R3T3K2	6
((гидроксид) 							c
	5.7×10^{9}	Связанная,	\$	I	I	I	240	A3R173K1	×
		ионная							
36C1	3.01×10^{5}	Ионная	0	I	I	I	150	A3R1T3K1	8
244 Cm	18.1	Комплексная	$5 imes 10^3$	I	+		1.1	A1R3T2K2	8
60Co	5.27	Комплексная	$5 imes 10^3$	$4.4 imes 10^{46}$	+	I	40	A1R2T2K1	9
		(гидроксид)							
^{134}Cs	2.07	Ионная	1×10^3	$2.9 imes 10^{46}$	+	I	7.2	A1R2T2K2	7
^{137}Cs	30.17						11	A1R2T2K2	7
¹⁵² Eu	13.54	Комплексная	$5 imes 10^2$	I	+		98	A2R2T2K2	8
¹⁵⁴ Eu	8.59						69	A2R2T2K2	8
$^{55}\mathrm{Fe}$	54.94	Ионная	$5 imes 10^3$	I	+	+	420	A1R1T3K3	8
$H_{\mathcal{E}}$	12.32	Связанная	0	I	I	I	7600	A3R1T2K1	8
1^{29} I	$1.57 imes 10^7$	Ионная	10	I			1.3	A3R3T3K1	10
^{237}Np	$2.14 imes 10^6$	Ионная	10^{a}	I	+	+	1.3	A3R3T3K3	12
		(окислительные							
		условия)							
238 Pu	87.7	Комплексная	1×10^{5}	2.4×10^{46}	+	+	0.6	A1R3T3K3	10
^{239}Pu	2.41×10^{4}						0.55	A1R3T3K3	10
^{240}Pu	6.56×10^3						0.55	A1R3T3K3	10
226 Ra	$1.60 imes 10^3$	Ионная	$5 imes 10^2$	$7.4 imes 10^3$	+	I	0.46	A2R3T3K2	10
106 Ru	1.02	Ионная	$5 imes 10^2$	$7.4 imes 10^4$	+	I	20	A2R2T1K1	9
^{125}Sb	2.76	Ионная	$5 imes 10^1$	$1.2 imes 10^3$	+	I	120	A2R1T2K2	8
79 Se	$2.95 imes 10^5$	Ионная	$5 imes 10^0$		+	I	53	A3R2T3K2	10
$^{90}\mathrm{Sr}$	28.90	Ионная	1×10^3	I	+	Ι	4.9	A2R2T2K2	8
$^{99}\mathrm{Tc}$	$2.11 imes 10^5$	Ионная	$5 imes 10^{0}$		+	I	210	A3R1T3K3	10
$^{232}\mathrm{Th}$	1.405×10^{10}	Комплексная	$1 imes 10^4$	$1.9 imes 10^5$	+	+	0.6	A1R3T3K3	10
235 U	$7.04 imes 10^8$	Комплексная	$5 imes 10^1$	I	+	+	2.9	A3R2T3K3	11
238 U	$4.47 imes 10^9$	(анионная					б	A3R2T3K3	11
		карбонатная)							
^а Ионная ф	юрма при ЕІ	<i>i</i> > 0 В, минерали	ная форма п	ри $Eh < 0$ В; ^б дані	HLIE IIOJIEBLIX 3K	сперимент	OB.		

Таблица 2. Формы нахождения отдельных радионуклидов в воде

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

123

			Подвижность						
Условия		очень высокая	высокая	средняя	низкая	очень низкая			
Окислительно-	Окислительные	H, Cl, I,	Mo, U, Se, Ca,	Cu, Co, Ni,	Sb, Cs, Tl	Zr, Th, РЗЭ, Ри,			
восстановительные		Tc, C, Se	F, Sr, Ra, Co,	Cd		Am			
			Ni, Ag						
	Восстановительные	H, Cl, I,	Ca, F, Sr, Ra	As, Cd, Hg	Si, P, K, Fe,	Zr, Th, РЗЭ, Мо,			
		B, C, Se			Mn	V, U, Se, Co, Sb,			
						Сs, U, Pu, РЗЭ,			
						Am			
Кислотность	Кислые	H, Cl, I,	Mo, V, U, Se,	As, Cd	Si, P, K, Pb,	Ті, Zr, Th, РЗЭ,			
		C, Se	Re, Ca, Na,		Li, Rb, Ba,	Am			
			Mg, F, Sr, Ra,		Be, Bi, Sb,				
			Zn, Cu, Co,		Cs, Fe, Mn				
			Ni, Hg, Ag,						
			Au						
	Нейтральные и	H, Cl, I,	Ca, Na, Mg, F,	As, Cd	Ba, Be, Bi,	Ti, Sn, Te, Cr, Zr,			
	щелочные	Mo, U,	Sr, Ra		Sb, Cs	Th, Co, Ni, РЗЭ,			
		Se, C				Am			

Таблица 3. Подвижность элементов в зависимости от окислительно- восстановительных и кислотно-основных условий в водной фазе

Рассчитанные данные об относительной подвижности элементов в условиях окружающей среды приведены в табл. 3.

С уменьшением ионного радиуса и заряда иона подвижность элементов снижается, что объясняется большим поляризующим действием иона на молекулы воды, что приводит к гидролизу, а, следовательно, и большему комплексообразованию, процессам полимеризации, образованию минеральных фаз (табл. 3) [24]. На подвижность элементов также влияет растворимость доминирующей формы радионуклида в окислительных или восстановительных условиях. Радионуклиды группы редкоземельных элементов (РЗЭ), как правило, обладают низкой растворимостью при нейтральных значениях pH, характерных для природных вод.

Значимыми факторами, определяющим подвижность радионуклида, являются сезонные и суточные изменения значений pH среды. Летом в дневные часы, когда фотосинтез достигает максимума, pH возрастает до 8–9. Зимой, когда преобладают процессы разложения органического вещества с образованием углекислого газа и органических кислот, наблюдается закисление вод [25]. В крупных водоемах на протяжении года pH изменяется в диапазоне 6.5–8.5 [25]. В небольших по размеру водоемах этот показатель проявляет значительную вариабельность.

Диапазон изменений уровня водородного показателя pH, или чувствительность водоема к закислению, зависит от буферной емкости воды водоема и в первую очередь определяется карбонатно-бикарбонатной буферной системой. Наиболее значительные изменения pH наблюдаются в слабоминерализованных водоемах, расположенных на скальных породах, верховых болотах, сильно выветренных геологических структурах осадочного происхождения [28].

Особенности развития фитопланктона в водоемах с радиационным загрязнением. Большой интерес для радиоэкологов вызывает изучение биогеоценозов водоемов, длительное время подвергавшихся радиоактивному загрязнению. Исследование днепровских водохранилищ, пострадавших после аварийного выброса на Чернобыльской АЭС, показало значительную роль микроводорослей в накоплении Sr и Cs. Максимальное включение этих элементов в биомассу происходило в процессе активного размножения фитопланктона в летний период [28]. В послеаварийный период обнаружены изменения в структуре популяции *Microcystis aeruginosa Külz, emend Elenk.* – одного из основных возбудителей цветения воды [29]. В период проведения исследований в составе фитопланктона днепровских водохранилищ преобладали диатомовые (Diatomeae), сине-зеленые (Cyanophyta) и зеленые водоросли (Chlorophyta).

Изучение сезонной динамики развития одноклеточных водорослей при попадании стоков с Белоярской АЭС в Белоярское водохранилище показало, что в весенне-летний сезон происходит пятикратное возрастание их численности, что приводит к двукратному уменьшению радиоактивности [30]. В водоеме доминировали 8 видов: Aphanizomenon flos-aquae, Microcystis aeruginosa, Coelastrum microporum, Oocystis submarina, Pediastrum duplex, Ceratium hirundinella, Oocystis marssonii и центрические диатомовые водоросли рода Stephanodiscus [31].

В техногенных водоемах-хранилищах радиоактивных отходов ПО «Маяк» [32, 33] зафиксированы доминирующие виды сине-зеленых водорослей, вносящих значительный вклад в осаждение загрязнений в донные отложения. При изучении особенностей видового состава планктона оз. Карачай установлено, что высокие значения радиоактивного и химического загрязнения приводят к обеднению сообществ фито- и зоопланктона до монокультур [34], что приводит к деградации биоценозов водоема и снижению его способности к самоочищению. В работе [34] указано, что фитопланктон оз. Карачай имел крайне низкое видовое разнообразие. Исследователями обнаружено всего четыре вида водорослей, включающих цианобактерии Geitlerinema amphibium, центрические диатомовые водоросли Aulacoseira ambigua (Grun.), зеленые водоросли Scenedesmus quadricauda (Turp.), а также желто-зеленые водоросли Pleurochloris imitans. В виде спор обнаружены Aulacoseira ambigua (Grun.) (диатомовые водоросли) и Scenedesmus quadricauda (Turp.) (зеленые водоросли). При этом в количественном плане развитие фитопланктона было довольно высоким (до 10¹⁰ кл/л) в зависимости от сезона.

При исследовании водоема охладителя В-2 (оз. Кызыл-Таш, ПО «Маяк») установлено значительное изменение доминантных групп альгопланкона в зависимости от степени загрязнения. До начала использования водоема численность зеленых водорослей достигала 140 тыс. кл/мл, с ростом техногенной нагрузки наблюдалось постепенное

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

доминирование сине-зеленых водорослей, в период максимального загрязнения доминировали диатомовые водоросли. В этот период продуктивность оз. Кызыл-Таш была около 5 тыс. т/год. К концу 1990-х гг. со снижением техногенной нагрузки биомасса зеленых водорослей возросла от 3 до 7 раз, а биомасса сине-зеленых снизилась в 1.5–2 раза. В расчетных экспериментах установлено, что максимальная стадия самоочищения водоема происходит при формировании донного ила, в массиве которого накапливаются радионуклиды в форме твердых минеральных фаз [12, 35].

Для Теченского каскада водоемов (ТКВ) В-3, В-4, В-10 и В-11, согласно данным работы [34], в летний период наблюдалось массовое развитие фитопланктона, при этом максимальным видовым разнообразием обладали зеленые водоросли. Для водоемов Теченского каскада и Шершневского вдхр. уровень биомассы фитопланктона достигал максимальных величин – 60–70 г/м³ к концу лета. В начале лета основную часть биомассы фитопланктона составляли зеленые и диатомовые водоросли, а в конце лета возрастала доля цианобактерий. В водоемах В-11 и В-10 во второй половине лета формировалась монодоминантная структура фитопланктона с преобладанием цианобактерий Planktothrix agardhii (Gom.) Anagn. et Kom. (60-70% общей биомассы фитопланктона). Доминирование этого вида свидетельствует о высокой степени эвтрофирования водоемов в результате обогащения фосфором и азотом. Для водоемов В-4 и В-3 обычно отмечалось присутствие нескольких видов-кодоминантов: представителей родов цианобактерий Microcystis и Anabaena, а также рода Scenedesmus (зеленые водоросли).

В Красноярском крае источником радиоактивного загрязнения окружающей среды долгое время являлся Горно-химический комбинат (ГХК), расположенный на правом берегу р. Енисей. В результате многолетней деятельности комбината в пойме р. Енисей отмечено загрязнение ⁶⁰Co, ¹³⁷Cs, ¹⁵²Eu, Pu и др. [36, 37]. При изучении уровня накопления радионуклидов компонентами пресноводной экосистемы было выяснено, что лучшими аккумуляторами радионуклидов являются диатомовые микроводоросли, которые включают одноклеточные одиночные или колониальные организмы, почти всегда микроскопической величины или достигающие в диаме-

Организм	Радионуклид	Механизм
Dunaliella salina	¹³¹ I	Биосорбция, биоаккумуляция
Dunaliella armatus	^{134–137} Cs	Биоаккумуляция
Microcystis sp.		
Oscillatoria sp		
Synechocystis		
Galdieria sulphuraria		
Anabaena sp.		
Selenastrum capricormitum	^{134–137} Cs	Биосорбция, биоаккумуляция
Haematococcus pluvialis		
Closterium moniliferum	⁹⁰ Sr	Биоаккумуляция
Coccomyxa actinabiotis	²³⁸ U, ¹³⁷ Cs, ¹¹⁰ Ag, ⁶⁰ Co,	Биоаккумуляция
	⁵⁴ Mn, ⁶⁵ Zn и ¹⁴ C	
Chlorella vulgaris	⁹⁰ Sr и ¹³⁷ Cs	Биокристаллизация (SrCO ₃)
Chlamydomonas reinhardtii	Cd	Ассимиляция, аккумуляция
Cystoseira indica	U	Биоминерализация

Таблица 4. Разнообразие механизмов иммобилизации радионуклидов

тре 2–3 мм [38–40]. К наиболее распространенным диатомовым водорослям р. Енисей относятся представители семейств *Coscinodiscales*, *Biddulphiales*, а также диатомеи семейства *Pennatophyceae* и др.

Отличительным свойством диатомовых водорослей является высокая скорость размножения при благоприятных условиях и их закрепление на доступных поверхностях, в том числе и на поверхностях водных растений (рис. 1). При оценке уровня связывания радионуклидов со структурными частями погруженного макрофита *Elodea canadensis* показано, что большая часть таких радионуклидов, как ²⁴¹Ат и ²³⁹⁺²⁴⁰Ри, находится на поверхности водных растений. При этом доля радионуклидов коррелирует с содержанием диатомовых водорослей, находящихся на поверхности [41].

Таким образом, на развитие фитопланктона в загрязненных радионуклидами водоемах значительное воздействие оказывает не только радиационный фон, но и уровень химической нагрузки. Попадание макрокомпонентов отходов, источников азота, серы и фосфора приводит к эвтрофикации водоема, однако чрезмерно высокий уровень химической нагрузки снижает видовое разнообразие фитопланктона, что уменьшает формирование илистых донных отложений и может существенно снизить эффективность самоочищения водоема.

Механизмы поглощения радионуклидов микроводорослями. Поглощение металлов клетками происходит благодаря комплексу биологических и физико-химических механизмов. Разнообразие механизмов иммобилизации радионуклидов биомассой приведено в табл. 4.

В работе [42] на примере зеленых водорослей рассмотрен процесс накопления урана. Определено несколько этапов процесса: быстрая фиксация в течение первых минут, более медленная фиксация продолжительностью до нескольких суток эксперимента и третья, самая медленная, до нескольких недель [43]. Во всех случаях взаимодействие радионуклида происходит на поверхности клетки либо на самой клеточной стенке, состоящей из гликопротеинов и полисахаридов, таких как, например, каррагинан и агар, либо на липополисахаридных или белковых участках, богатых различными функциональными группами. Некоторые водоросли накапливают на клеточной стенке кремнезем или карбонат кальция. В работе [44] описана роль карбоксил-ионов в связывании катионов металлов с О-боковыми цепями липополисахарида (ЛПС) поверхности клетки и сделан вывод о том, что металлы связываются с фосфорильными группами. Показано эффективное поглощение U(VI) бурой морской водорослью Cystoseira indica и формирование соединений, подобных уранатам кальция [45]. Важно отметить, что клеточные стенки водорослей могут связывать радионуклиды независимо от жизнеспособности водорослей, поскольку структуры клеточных стенок остаются относительно стабильными в донных отложениях.

В некоторых случаях взаимодействие радионуклидов с клетками микроорганизмов происходит не только на их поверхности, но и внутри клеток. Аккумуляция радионуклидов в цитоплазме различными группами водорослей неоднородна и зависит как от наличия внешнего минерального скелета, как у диатомовых водорослей, так и от физиологической активности организма. Наилучший результат аккумуляции радионуклидов отмечен для представителей отдела зеленые водоросли (Chlorophyta) [45], что связано с высокой интенсивностью обмена веществ, размером клетки и площадью поверхности биомассы.

В лабораторных экспериментах определены коэффициенты накопления ряда радионуклидов для планктона в целом и отдельных его представителей (Scenedesmus quadricauda, Chlorella vulgaris, Microcystis sp., Oscillatoria sp.). Коэффициенты накопления варьировались в пределах 25-100 (⁹⁰Sr), 20-70 (¹³⁷Cs), 460-3400 (¹⁴⁴Ce), 70-550 (¹⁰⁶Ru) и 3300-16000 (²³⁴Th) Бк/г сухой биомассы и были соизмеримы с коэффициентами накопления для харовых водорослей, высших водных растений и донных отложений [46]. Представители фитопланктона пресных вод проявляли лучшую способность к накоплению радионуклидов в сравнении с морскими штаммами. Авторы связали это с присутствием конкурентных элементов в морской воде, таких как калий, кальций и иод, возможно, снижающих эффективность накопления [47]. Известно предположение о прямой взаимосвязи плотности клеточной стенки микроводорослей с накоплением радионуклидов [48]. Например, охрофитовые водоросли имеют мощную клеточную стенку, проявляют низкую способность к удалению радиоизотопов в сравнении с представителями других отделов [47, 48]. Микроводоросли с тонкой клеточной стенкой чаще всего более активно накапливали поллютанты [48].

Одним из важных факторов аккумуляции радионуклидов является радиорезистентность организма, которая различается не только на уровне видов, но и на уровне штаммов [49]. Наиболее радиоустойчивыми являются сине-зеленые, зеленые, охрофитовые и диатомовые водоросли [49]. Высокая устойчивость микроводорослей обусловлена их защитой от окислительного стресса за счет специальных молекул, а также высокой эффективностью репарации поврежденной ДНК [50–52]. Известно, что некоторые микроводоросли могут выдерживать дозу до 20 кГр.

Механизм аккумулирования радионуклида клеткой зависит от размера и заряда иона. Вследствие сходства цезия с K^+ клетки микроводорослей могут активно переносить внутрь клетки одновалентный катион Cs⁺ через соответствующие транспортные каналы [53]. Сообщалось о представителях альгофлоры, продуцирующих пигмент астаксантин, который играл роль фиксатора Cs благодаря своим гидроксильным и карбонильным функциональным группам [54]. Некоторые Cs-связывающие домены в цитоплазме или вакуолях могут служить местом хранения радионуклида в клетке [55].

Стронций, аккумулированный зеленой микроводорослью, был обнаружен в цитоплазме клетки, в виде минеральных отложений стронцианита (SrCO₃), а также в вакуолях [56]. Процесс биокристаллизации ⁹⁰Sr, который в результате биоминерализации становится структурно более плотным в клетках фитопланктона, может препятствовать его обратному растворению [57].

Механизм накопления радионуклидов диатомеями также связан с особым клеточным панцирем, который состоит из аморфного кремнезема. Изнутри и снаружи он покрыт тонким органическим слоем, состоящим из пектиновых веществ. После отмирания водоросли кремнеземистый остов оболочки остается без изменений в иле, за счет чего наблюдается активное накопление радионуклидов [58].

Перспектива использования фитопланктона в очистке окружающей среды. Биоремедиация подход к очистке окружающей среды с использованием физиологических возможностей организмов. На сегодняшний день биоремедиация является перспективной альтернативой химическим и физическим методам очистки благодаря ее относительно невысокой стоимости и отсутствию прямого негативного воздействия на окружающую среду. В то время как фитобиоремедиация (в основном почв) высшими растениями используется достаточно давно и в ряде случаев весьма эффективно [59-61], работы по использованию фитопланктона для очистки водоемов в современной литературе отсутствуют. Водоросли и микроводоросли фитопланктона представляют значительный интерес для инженеров-экологов из-за их способности связы-

воды	
Реакция	Фаза
$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O$	Придонный слой воды
$NO_3^- + 6H^+ + 5\bar{e} \rightarrow 1/2N_2 + 3H_2O$	
$NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	
$MnO_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	Донные отложения
$Fe(OH)_3 + 3H^+ + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	Донные отложения
$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8\overline{e} \rightarrow HS^- + 4H_2O$	Поровая вода + донные отложения
$\rm CH_2O + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow \rm CH_4 + \rm H_2O$	
4[O ₂] + 5[NO ₃] + 2[Mn(IV)] + [Fe(III)] + 8[SO ₄ ²⁻] + 4[окислен	нный С]
8[NH ₄ ⁺] + 2[Mn(II)] + [Fe(II)] + 8[S ²⁻] + 4[восстановленный	C]

Таблица 5. Окислительно-восстановительные реакции в системе донные отложения-поровая вода-придонный слой воды

вать радионуклиды, в том числе и в экстремальных условиях – от крайне щелочных значений среды до сильнокислых вод [62–64]. Благодаря быстрому развитию (7–14 сут), относительно низкими требованиями к росту и высокой плотности биомассы использование фитопланктона в очистке водоема может быть перспективным. В одной из модельных работ установлено, что динамика поглощения радионуклидов фитопланктоном, в первую очередь микроводорослями, достигала постоянного высокого уровня через 2–7 сут в период активного накопления биомассы [65].

При биоремедиации водоемов можно использовать два разных подхода. Во всех случаях можно увеличить продуктивность образования фитопланктона путем внесения источников фосфора, серы и азота. В первом случае фитопланктон верхнего слоя волы можно собирать мелкоячеистыми сетями раз в 10-12 дней и затем утилизировать подобно биомассе растений при фиторемедиации, например, сжиганием после предварительной сушки. Во втором случае после накопления биомассы в водной толще можно увеличить ее седиментацию в илистые отложения путем добавления флокулирующих агентов (анионные полимеры, хлористый кальций, сульфат алюминия и др.). В качестве альтернативы можно использовать минеральное сырье, например, глинистые смеси (каолинит, бентонит). В этом случае поступление органического вещества вместе с источниками серы, фосфора и азота в донные отложения может привести к формированию анаэробной зоны, оптимальной для бактериальных процессов биоминерализации.

После этого в зависимости от содержания остаточного кислорода и значений окислительно-восстановительного потенциала будет протекать каскад различных анаэробных биогеохимических процессов (табл. 5), приводящих к образованию различных малорастворимых минеральных фаз: пирита–марказита–гидротроиллита (в процессе сульфатредукции) и железистых фаз (сидерита, ферригидрита и др.). Подобный биогеохимический барьер в донных отложениях будет эффективно задерживать радионуклиды, предотвращая их выход в водную фазу и миграцию в подземные воды. Стоит добавить, что внесение фосфатов в водоемы может также положительно сказаться на иммобилизации актинидов в илистых отложениях.

Добавление глинистых минералов после активного развития фитопланктона позволит сформировать армированный водонепроницаемый сорбционно-осадительный барьер, предотвращающий как выход радионуклидов со взвешенными частицами в воду, так и их попадание в подземные воды (рис. 2).

Процедуру внесения источников серы, фосфора и азота (например смесь фосфата калия и сульфата аммония) и последующего внесения глин (через 10–12 сут) можно в зависимости от количества теплых дней повторять за лето до 4–6 раз.

Примером подобного подхода может служить наша работа [66] по накоплению Тс осадками озер Тверской области на разной стадии эвтрофирования. Установлена положительная корреляция между стадией эвтрофирования водоема и скоростью удаления Тс из водной фазы. Определен комплексный биогеохимический механизм переноса технеция, ключевую роль в котором играет планктонное фототрофное сообщество, обеспечивающее быстрое потребление и создающее условия для активного развития в придонном слое анаэробных бактерий

РОЛЬ ФИТОПЛАНКТОНА В САМООЧИЩЕНИИ ВОДОЕМОВ



Рис. 2. Принципиальная схема буферного биогеохимического барьера в донных отложениях

цикла серы и железа за счет притока питательных веществ и биогенов. Обнаружено ингибирующее действие сульфатов и нитратов на биопоглощение Тс материалом донных отложений. При иммобилизации Тс в донных отложениях, помимо анаэробных условий, важную роль играют минеральные фазы восстановленных соединений серы и железа, формирующих восстановительный геохимический барьер [66]. Так, при образовании анаэробного сульфидно-железистого осадка была обнаружена значительная доля прочнофиксированной формы технеция. Данный подход весьма перспективно применять для управления качеством воды и целевого удаления редокс-чувствительных радионуклидов из водной толщи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оценка мобильности основных радионуклидов в условиях пресноводных водоемов с учетом растворимости их форм и способности сорбироваться в донных отложениях. На основании ряда факторов, включающих радиотоксичность изотопа, его период полураспада, способность сорбироваться на твердом веществе и аккумуляцию в водных объектах (риск попадания в пищевые цепочки), предложена оценка опасности основных радионуклидов, актуальных для пресноводных водоемов. На основании данного подхода максимально опасными для объектов окружающей среды могут быть ¹²⁹I, ²³⁷Np, ²²⁶Ra и ⁷⁹Se, обладающие высокой

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

миграционной активностью и высокой радиотоксичностью.

Физиологическое таксономическое и разнообразие сообществ фитопланктона пресноводных водоемов, включающее зеленые одноклеточные водоросли, цианобактерии, нитчатые водоросли и других представителей, позволяет осуществляться комплексным биогеохимическим процессам, приводящим к самоочищению водоема в летний период. В зависимости от конкретных физико-химических условий и климатических особенностей каждого вегетационного периода интенсивность данного процесса не постоянна. Схема накопления радионуклидов донными отложениями с участием альгопланктона представлена на рис. 3. На рисунке представлено также зонирование слоя донных отложений по глубине и уровню редокс-состояния.

Отметим, что при естественном процессе самоочищения водоема может происходить выход ряда радионуклидов за счет взмучивания илистых частиц или в случае небольшой глубины окисления илистых осалков. Созлание оптимальных концентраций биогенных элементов (P/N) и микроэлементов и увеличение интенсивности седиментации клеток может заметно сократить продолжительность самоочищения водоема И увеличить эффективность иммобилизации радионуклидов. При этом радионуклиды в донных отложениях перейдут В минерализованные немобильные формы в окружении восстановленных форм минералов, образующих анаэробную зону.

САФОНОВ и др.



Рис. 3. Схема накопления радионуклидов донными отложениями с участием альгопланктона (модифицировано из работы [67]).

Это позволит избежать вертикальной миграции радионуклидов в случае выхода в водную фазу и их попадание в нижележащие водоносные горизонты. Использование подобных подходов является перспективным для консервации и окончательной ремедиации водоемов-хранилищ РАО и прудов со значительным уровнем радиоактивного загрязнения, например, ТКВ.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с использованием животных в качестве объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hu Q.H., Weng J.Q., Wang J.S. // J. Environ. Radioact. 2010. Vol. 101, N 6. P. 426–437. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.08.004
- Трапезников А.В. // Академия наук. 2010. С. 510. // 60Со, 90Sr, 137Сs и 239,240 Ри в пресноводных экосистемах //Екатеринбург: Академия наук. 2010. С. 510.
- Mokrov Y., Glagolenko Y., Napier B. // Health Phys. 2000. Vol. 79, N 1. P. 15–23. https://doi.org/10.1097/00004032-200007000-00006
- Kuwabara J., Yamamoto M., Oikawa S., Komura K., Assinder D.J. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1999. Vol. 240, N 2. P. 593–601. https://doi.org/10.1007/BF02349419
- Alvarez R. // Sci. Global Secur. 2005. Vol. 13. P. 43–86. https://doi.org/10.1080/08929880590961871
- Алексахин Р.М., Булдаков Л.А., Губанов В.А., Дрожко Е.Г., Ильин Л.А., Крышев И.И., Линге И.И., Романов Г.Н., Савкин М.Н., Сауров М.М., Тихомиров Ф.А., Холина Ю.Б. Крупные радиацион-

130

ные аварии: последствия и защитные меры. 2001. 752 с.

 Novikov A.P., Kalmykov S.N., Utsunomiya S., Ewing R.C., Horreard F., Merkulov A., Clark S.B., Tkachev V.V., Myasoedov B.F. // Science. 2006. Vol. 314, N 5799. P. 638–641.

https://doi.org/10.1126/science.1131307

- Казаков С.В., Киселев В.П., Крылов А.Л. // Тр. ИБРАЭ РАН. Вопр. радиоэкологии. 2009. № 11. С. 241–285.
- 9. *Моисеенко Т.И., Гашев С.Н.* // Вестн. Тюменск. гос. ун-та. Сер.: Экология. 2012. № 12. С. 17–27.
- German K.E., Firsova E.V., Peretrukhin V.F., Khizhnyak T.V., Simonoff M. // Radiochemistry. 2003. Vol. 45. P. 250-256. https://doi.org/10.1023/A:1026008108860
- 11. *Matishov D.G., Matishov G.G.*//Transfer and assimilation
- of radionuclides in marine ecosystems // Radioecology in Northern European Seas. 2004. P. 267–283. https://doi.org/10.1007/978-3-662-09658-1_7
- 12. Меньших Т.Б., Никитина Л.В., Ровный С.И., Болсуновский А.Я. // Вопр. радиац. безопасности. 2005. Т. 39, № 3. С. 71–76.
- 13. Гусева В.П., Чеботина М.Я., Трапезников А.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2006. № 4. С. 70–75.
- Kumar K.S., Dahms H.U., Won E.J., Lee J.S., Shin K.H. // Ecotoxicol. Environ. Safety. 2015. Vol. 113. P. 329–352. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.12.019
- Shimizu Y. // Curr. Opin. Microbiol. 2003. N 6. P. 236– 243.

https://doi.org/10.1016/S1369-5274(03)00064-X

- 16. Левина С.Г. Закономерности поведения ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs в озерных экосистемах Восточно-Уральского радиоактивного следа в отдаленные сроки после аварии: Автореф. дис. ... д.биол.н. 2007. 48 с.
- Гудков Д.И., Назаров А.Б., Кулачинский А.В., Зуб Л.Н., Каглян А.Е., Машина В.П. // Сахаровские чтения 2005 года: экологические проблемы XXI века: Матер. 5-й междунар. научной конф., 20–21 мая 2005 г., Минск, Республика Беларусь / Под ред. С.П. Кундаса, А.Е. Океанова, В.Е. Шевчука. Минск, 2005. Ч. 2. 312 с.
- Berg J.S., Jézéquel D., Duverger A., Lamy D., Laberty-Robert C., Miot J. // PLoS ONE. 2019. Vol. 14, N 2. P. 21.

https://doi.org/10.1371/journal.pone.0212787

- Дрожко Е.Г., Стукалов П.М., Алексахин А.И., Иванов И.А., Симкина Н.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2006. № 4. С. 22–32.
- Zinicovscaia I., Safonov A., Zelenina D., Ershova Y., Boldyrev K. // Algal Res. 2020. Vol. 51. ID 102075. https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102075

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

- Traexler K.A., Utsunomiya S., Kersting A.B., Ewing R.C. // MRS Online Proc. Library Arch. 2003. Vol. 807. P. 206–211. https://doi.org/10.1557/PROC-807-653
- Boguslavsky A.E., Gaskova O.L., Naymushina O.S., Popova N.M., Safonov A.V. // Appl. Geochem. 2020. Vol. 119. ID 104598.
 https://dxi.org/10.1016/j.engeochem. 2020.104508

https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104598

 Safonov A.V., Perepelov A.V., Babich T.L., Popova N.M., Grouzdev D.S., Filatov A.V., Shashkov A.S., Demina L.I., Nazina T.N. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. Vol. 165. P. 2197–2204.

https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.038

- Wood B.J., Blundy J.D. // Treatise on Geochemistry. Elsevier, 2014. 2nd ed. Vol. 3. P. 421–448. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00209-6
- 25. Комов В.Т. Курс лекций. Вектор-Тис, 2007. 112 с.
- Corrigall R. // Brit. Inst. Radiol. 2001. Vol 77. N 916. https://doi.org/10.1259/bjr.77.916.770365b
- 27. Balonov M., Barnett C.L., Belli M., Beresford N.A., Berkovsky V., Bossew P., Boyer P.B., Brittain J.E., Calmon P., Carini F. // Tech. Rep. 2010. N 472.
- Rameshkumar S., Radhakrishnan K., Aanand S., Rajaram R. // Appl. Water Sci. 2019. Vol. 9. P. 12. https://doi.org/10.1007/s13201-018-0888-2
- Евтушенко Н.Ю., Кузьменко М.И., Сиренко Л.А. // Гидроэкологические последствия аварии на Чернобыльской АЭС.//Киев: Наук. думка, 1992. С. 267.
- 30. Ярушина М.И., Гусева В.П., Чеботина М.Я. // Экология. 2003. № 1. С. 23–29.
- Гусева В.П. Планктон и его роль в миграции радионуклидов в водоеме-охладителе Белоярской АЭС: Автореф. дис. ... к.биол.н. 2000. С. 16.
- Духовная Н.И., Осипов Д.И., Тряпицына Г.А., Пряхин Е.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2011. № 4. С. 24–36.
- Пряхин Е.А., Тряпицына Г.А., Атаманюк Н.И. // Радиац. биология. Радиоэкология. 2012. Т. 52, № 4. С. 419–427.
- 34. Пряхин Е.А., Тряпицына Г.А., Осипов Д.И., Атаманюк Н.И., Шапошникова И.А., Егорейченков Е.А., Стяжкина Е.В., Могильникова Н.И., Андреев С.С., Шишкина Е.А., Перетыкин А.А., Алдибекова А.Е., Тюхай М.В., Трапезников А.В., Иванов И.А., Тарасов О.В., Мокров Ю.Г., Аклеев А.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2018. № 4. С. 71–79.
- Смагин А.И. Экология водоемов зоны техногенной радиационной аномалии на Южном Урале: Автореф. дис. ... д.биол.н. 2008. С. 50.
- Бондарева Л. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 1. С. 91– 96.

- 37. Ракитский В.Н., Бондарева Л.Г., Федорова Н.Е. // Научное обоснование закономерностей и механизмов антропогенного воздействия на биоценоз пресноводной экосистемы.//Красноярск: Сибирский федеральный университет 2020. С. 236.
- Zotina T., Koster O., Juttner F. // Freshwater Biol. 2003. Vol. 48. N 10. https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.2003.01134.x
- 39. Zotina T.A., Bolsunovsky A.Y., Bondareva L.G. // J. Environ. Radioact. 2009. Vol. 101, N 2. P. 148–152.
- 40. *Zotina T., Dementyev D., Alexandrova Y.* // J. Environ. Radioact. 2021. Vol. 227. ID 106461. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106461.
- Zotina T., Kalacheva G., Bolsunovsky A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. Vol. 290, N 2. P. 447–451. https://doi.org/10.1007/s10967-011-1228-2.
- Aleissa K., Shabana E.S., Almasoud F.I. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. Vol. 260, N 3. P. 683–687. https://doi.org/10.1023/b:jrnc.0000028232.52884.61
- 43. Jha V.N., Tripathi R.M., Sethy N.K., Sahoo S.K. // Sci. Total Environ. 2016. Vol. 539. P. 175–184. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.120
- Langley S., Beveridge T.J. // Appl. Environ. Microbiol. 1999. Vol. 65, N 2. P. 489–498. https://doi.org/10.1128/AEM.65.2.489-498.1999
- Vrionis H., Anderson R., Ortiz-Bernad I., O'Neill K., Resch C., Peacock A., Dayvault R., White D., Long P., Lovley D. // Appl. Environ. Microbiol. 2005. Vol. 71. P. 6308–6318.
 - https://doi.org/10.1128/AEM.71.10.6308-6318.2005
- 46. *Марчюленене Е.Д.* Взаимодействие радионуклидов с гидрофитами в пресноводных экосистемах: Автореф. дис. ... д.биол.н. 1994. 113 с.
- 47. Kim I., Yang H.M., Park C.W., Yoon I.H., Seo B.K., Kim E.K., Ryu B.G. // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. ID 10149. https://doi.org/10.1038/s41598-019-46586-x
- Fukuda S.Y., Iwamoto K., Atsumi M., Yokoyama A., Nakayama T., Ishida K., Inouye I., Shiraiwa Y. // J. Plant Res. 2014. Vol. 127, N 1. P. 79–89. https://doi.org/10.1007/s10265-013-0596-9
- Rivasseau C., Farhi E., Gromova M., Ollivier J., Bligny R. // Spectroscopy. 2010. Vol. 24. P. 381–385. https://doi.org/10.3233/SPE-2010-0459
- Rivasseau C., Farhi E., Compagnon E., Saint Cyr D.G., Van Lis R., Falconet D., Kuntz M., Atteia A., Couté A. // J. Phycol. 2016 Vol. 52. N 5. P. 689–703. https://doi.org/10.1111/jpy.12442
- Rivasseau C., Farhi E., Atteia A., Couté A., Gromova M., Saint Cyr D.G., Boisson A.M., Féret A.S., Compagnon E., Bligny R. // Energy Environ. Sci. 2013. N 6. P. 1230– 1239.

https://doi.org/10.1039/C2EE23129H

- Park E., Choi J. // Biotechnol. Bioprocess Eng. 2018. Vol. 23. P. 704–709. https://doi.org/10.1007/s12257-018-0468-1
- Shin R., Adams E. // Impact of Cesium on Plants and the Environment. 2017. P. 101–124. https://doi.org/10.1007/978-3-319-41525-3 6
- Hussein G., Sankawa U., Goto H., Matsumoto K., Watanabe H. // J. Natural Prod. 2006. Vol. 69. № 3. P. 443–449. https://doi.org/10.1021/np050354+
- Lee K.Y., Lee S.H., Lee J.E., Lee S.Y. // J. Environ. Manag. 2019. Vol. 233. P. 83–88. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.022
- 56. Krejci M.R., Finney L., Vogt S., Joester D. // ChemSusChem. 2011. Vol. 4, N 4. P. 470–473. https://doi.org/10.1002/cssc.201000448
- 57. Lee S.Y., Jung K.H., Lee J.E., Lee K.A., Lee S.H., Lee J.Y., Lee J.K., Jeong J.T., Lee S.Y. // Bioresource Technol. 2014. Vol. 172. P. 449–452. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.023
- Bondareva L. // Fusion Sci. Technol. 2011. Vol. 60. N 4. P. 1304–1307. https://doi.org/10.13182/FST11-A12670
- 59. *Dushenkov S.* // Plant Soil. 2003. Vol. 249. P. 167–175. https://doi.org/10.1023/A:1022527207359
- Lasat M.M., Fuhrmann M., Ebbs S.D., Cornish J.E., Kochian L.V. // J. Environ. Qual. 1998. Vol. 27. N 1. P. 165–169. https://doi.org/10.2134/jeq1998.00472425002700010023x
- Yan L., Van Le Q., Sonne C., Yang Y., Yang H, Gu H., Ma N.L., Lam S.S., Peng W. // J. Hazard. Mater. 2021. Vol. 407.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124771

- Kalin M., Wheeler W.N., Meinrath G. // J. Environ. Radioact. 2005. Vol. 78. N 2. P. 151–177. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.05.002
- 63. Iwamoto K., Minoda A. // Algae, Intech Open. 2018. https://doi.org/10.5772/intechopen.81492
- Yamamoto T., Goto I., Kawaguchi O., Minagawa K., Ariyoshi E., Matsuda O. // Marine Pollut. Bull. 2008. Vol. 57. P. 108–115. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.10.006
- Zalewska T., Saniewski M. // Oceanologia. 2011. Vol. 53. N 2. P. 631–650. https://doi.org/10.5697/oc.53-2.631
- German K.E., Safonov A.V., Zelenina D.A., Sitanskaya A.V., Boldyrev K.A., Belova E.V.// J. Environ. Radioact. 2021. Vol. 237. ID 106716. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106716
- 67. Meyer J.S., Davidson W., Sundby B., Oris J.T. // Bioavailability—Physical, Chemical, and Biological Interactions. CRC, 1993. P. 155–170.

УДК 539.183.3:546.841

СТРУКТУРА СПЕКТРОВ РФЭС КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ ThO₂

© 2022 г. А. Е. Путков^{*a*, *ó*}, К. И. Маслаков^{*a*}, А. Ю. Тетерин^{*b*}, Ю. А. Тетерин^{*a*, *ó*, *, М. В. Рыжков^{*b*}, К. Е. Иванов^{*b*}, С. Н. Калмыков^{*a*}, В. Г. Петров^{*a*}}

^а Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,

^б НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1

⁶ Институт химии твердого тела УрО РАН,

620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

*e-mail: Teterin YA@nrcki.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021, после доработки 15.11.2021, принята к публикации 22.11.2021 Получена и проанализирована сложная структура прецизионных рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) валентных и остовных электронов кристаллической пленки ThO₂ (001) на Si (100) и проведены расчеты электронной структуры кластеров ThO₈, Th₁₃O₅₆ и Th₆₃O₂₁₆. Построена гистограмма рассчитанного спектра РФЭС электронов внешних (от 0 до ~15 эВ, ВМО) и внутренних (от ~15 до ~35 эВ, ВВМО) валентных МО и найдено удовлетворительное согласие с экспериментальным спектром. Отмечается значительное перекрывание не только Th 6*d* атомных орбиталей (AO), но и Th 6*p*, 5*f* AO с орбиталями кислорода, что приводит к ковалентному характеру связи в этом диоксиде. На основании величин заселенностей связи проведена оценка вклада в химическую связь электронов ВМО и BBMO. Показано, что электроны BBMO ослабляют химическую связь, обусловленную электронами BMO. Предполагается, что сложная структура в спектрах Th 5*s*- и Th 5*p*-электронов в большой степени обусловлена динамическим эффектом, в результате чего не удается наблюдать структуру спектра Th 5*s*-электронов в ThO₂.

Ключевые слова: диоксид тория, рентгеновские фотоэлектронные спектры, квантово-химические расчеты.

DOI: 10.31857/S0033831122020034, EDN: FNZAYP

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид тория может быть использован для получения смешанного ядерного топлива, что повышает безопасность активной зоны реактора и улучшает его эксплуатационные характеристики, а также для наработки делящегося изотопа ²³³U в ториевом топливном цикле [1]. Торий часто рассматривается как менее радиотоксичный аналог плутония для моделирования поведения Pu^{4+} в MOX (смесь оксидов плутония и урана) топливе. Поэтому изучение электронной структуры и природы химической связи в ThO₂ имеет научное и практическое значение.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) ранее применялась при изучении диоксида

тория [2–5]. При этом изучались оксиды ThO_2 , образовавшиеся на поверхности Th_{Met} [2, 5], а также порошки, нанесенные на подложку [3, 4].

В спектрах РФЭС электронов различных оболочек диоксидов актиноидов в диапазоне энергий связи от 0 до 1320 эВ с разной вероятностью возникает сложная структура, обусловленная различными механизмами (образование орбиталей, молекулярных мультиплетное расщепление, многоэлектронное возбуждение, динамический эффект и др.) [6]. Эта структура не позволяет корректно определить из спектров такие традиционные характеристики ионов, как энергии связи электронов и интенсивности их линий. Однако характеристики (параметры) сложной структуры спектров коррелируют с различными

^{119234,} Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3



Рис. 1. СЭМ изображения поверхности пленки ThO₂, полученные во вторичных (а) и обратно-рассеянных (б) электронах.

физико-химическими свойствами соединений актиноидов (степенью окисления актиноидов, симметрией ближайшего окружения ионов, длиной связи актиноид-лиганд, числом неспаренных Ап 5*f*-электронов, природой химической связи и др.) [6]. Поэтому расшифровка сложной структуры спектров РФЭС соединений актиноидов является актуальной [6, 7]. Спектры ThO₂ отличаются от спектров других диоксидов актиноидов AnO₂ (An = U - Cf) тем, что в них не должно проявляться мультиплетное расщепление, поскольку ИОН тория не содержит неспаренных Th 5f-электронов. Поэтому структура спектров должна быть наименее сложной. Тем не менее, сложная структура спектра Th 5*p*-электронов диоксида тория теоретически не изучена из-за отсутствия корректного спектра РФЭС, а спектр Th 5s-электронов и вовсе не удалось пронаблюдать.

Внастоящей работе впервые для кристаллической пленки ThO₂ с использованием специальной методики последовательной периодической (через одно сканирование) регистрации спектров электронов различных оболочек в диапазоне энергий связи от 0 до 1320 эВ и стабилизации зарядки образца получены прецизионные спектры РФЭС, определен эффективный заряд тория и относительный вклад электронов внутренних валентных молекулярных орбиталей в ковалентную составляющую химической связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РАСЧЕТЫ

Приготовление и характеристика образца. Кристаллическую пленку ThO₂ с поверхностной ориентацией (001) на подложке Si (100) размером 9 × 9 × 2 мм³ получали методом реактивного магнетронного напыления с использованием установки Omicron в JRC Карлсруэ (Германия). Подложку перед напылением пленки очищали этанолом и нагревали до ~ 600° C при $p(O_2)$ 2×10^{-6} мбар в течение 40–60 мин. Мишень из металлического тория использовали в качестве источника тория с Ar в качестве распыляющего газа при p(Ar) 5.9 × 10⁻⁴ мбар и O₂ в качестве реактивного газа при $p(O_2)$ 7 × 10⁻⁶ мбар. Подложку Si поддерживали при температуре, близкой к 600°С. Пленку напыляли в течение 60 мин при условиях, которые должны обеспечить толщину пленки от 140 до 360 нм.

Полученный образец изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ). Поверхность пленки довольно плотно покрыта зернами около 0.1 мкм в диаметре, которые в электронных изображениях с обратным рассеянием (ОРЭ) имеют тот же контраст, что и сама пленка (рис. 1). Рефлексынадифрактограммеподтверждают что пленка имеет преимущественную TO. ориентацию в кристаллографической плоскости (001) с незначительной долей ориентации (111)



Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма пленки ThO₂.

и двумя слабыми отражениями, которые можно отнести к ThSi₂, вероятнее всего, образованного на границе между подложкой и пленкой (рис. 2). Данные ДОРЭ согласуются с результатами РФА и указывают на преимущественную ориентацию пленки в (001) кристаллографической плоскости (рис. 3).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Спектры РФЭС кристаллической пленки ThO₂ регистрировали на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с монохроматизированным рентгеновским излучением AlK_a (1486.7 эВ). Образец готовили в виде кристаллической пленки на пластинке из Si. Поверхность образца изучали после ее травления ионами ⁴⁰Ar⁺. В результате 2 ат% аргона внедрились в поверхность образца и его линии наблюдались в спектрах при 10.5 (Ar 3p), 24.3 (Ar 3s), 243.4 (Ar 2*p*_{3/2}), 245.6 (Ar 2*p*_{1/2}) и 321.3 эВ (Ar 2*s*). Величины энергий связи электронов E_b (эВ) приведены относительно энергии С 1s-электронов насыщенных углеводородов на поверхности образца, принятой равной 285.0 эВ. Погрешность при измерении величин энергий связи и ширины линий электронов равна ±0.05 эВ, а при измерении относительных интенсивностей – ±5%. Спектральный фон, обусловленный упруго рассеянными электронами, вычитали по методу Ширли [8].

При проведении элементного анализа для коэффициентов чувствительности по отношению к углероду использовали следующие значения: 1.00 (С 1*s*), 2.805 (О 1*s*), 0.119 (О 2*s*), 31.52 (Th $4f_{7/2}$).

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022



Рис. 3. Обратная полюсная фигура для пленки ThO₂, по данным ДОРЭ.

Элементный состав пленки $(Th_{1.00}O_{1.95})$ в пределах погрешности измерения соответствовал ThO₂.

Расчеты. Для моделирования электронного ThO₂ выполняли расчеты строения трех конечных фрагментов кристаллической решетки: 279-атомного кластера Th₆₃O₂₁₆, 69-атомного – Th₁₃O₅₆ и «минимального» – ThO₈. Последний фрагмент включает только атом металла и его ближайшее окружение и представляет собой куб из восьми атомов кислорода с атомом актиноида в центре. Геометрия кластеров соответствовала регулярному кристаллу [9] с межатомными расстояниями $R_{Th-O} = 0.2425$ нм.

Расчеты электронной структуры проводили с использованием оригинальной программы неэмпирического полного релятивистского метода дискретного варьирования (РДВ) [10, 11] с обменно-корреляционным потенциалом [12]. Метод РДВ основан на решении 4-компонентного уравнения Дирака-Слэтера для релятивистских преобразующихся волновых функций, неприводимым представлениям двойных точечных групп симметрии (D_{4h} в настоящих расчетах). Более подробно процедура расчетов описана в работе [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В обзорном спектре РФЭС кристаллической пленки ThO₂ наблюдаются линии валентных и остовных электронов тория и кислорода, линии адсорбированных на поверхности углеводородов, О *KLL* и С *KLL* Оже-спектры кислорода и углерода,



Рис. 4. Обзорный спектр РФЭС электронов кристаллической пленки ThO₂ (001) на Si (100).

а также слабоинтенсивные линии аргона (рис. 4). Следует отметить, что обзорный спектр РФЭС кристаллической пленки ThO₂ не содержит линий кремния, в то время как на дифрактограмме РФА этой пленки наблюдаются линии ThSi₂ и Si (рис. 2). Это связано с тем, что методом РФЭС изучаются поверхностные слои образца ThO₂, в которых отсутствует кремний.

Электронное ThO₂. Валентная строение электронная конфигурация основного состояния тория – Th $6s^26p^65f^{0}6d^27s^27p^0$, 3F_2 . Эти оболочки тория могут принимать участие в образовании МО в его оксидах [3]. В методе расчета РДВ используется приближение МО ЛКАО (молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей), что позволяет обсуждать химическую связь в терминах атомных и молекулярных орбиталей. При моделировании электронного строения диоксида тория в настоящей работе проведены расчеты плотности электронных состояний нескольких фрагментов решетки разного размера (рис. 5). Из сравнения результатов, полученных для минимального (ThO₈), промежуточного (Th₁₃O₅₆) и максимального фрагментов (Th₆₃O₂₁₆), следует, что увеличение размера кластера приводит к трансформации дискретных уровней в зонную структуру. При этом положение групп орбиталей и соответствующих зон оказывается близкими. Кроме того, эффекты перекрывания Th 6s, 6p, 5f, 6d, 7s, 7p и O 2s, 2p орбиталей металла и кислорода (образование структуры МО) разных



Рис. 5. Плотность состояний валентных (ВМО от 0 до ~10 эВ, ВВМО от ~10 до ~40 эВ) электронов ThO_2 , найденная в кластерном приближении: $a - ThO_8$, $6 - Th_{13}O_{56}$, $B - Th_{63}O_{216}$.

фрагментов также оказываются однотипными. Поскольку в исследуемом диапазоне энергий связи электронов (0–50 эВ) в кластере $Th_{63}O_{216}$ находятся 2357 молекулярных орбиталей, то для анализа роли атомных состояний в электронной структуре и природы химической связи в диоксиде тория использовались результаты расчета кластера ThO₈, которые находятся в хорошем согласии с данными работы [4], поэтому они подробно рассматриваться в настоящей работе не будут.

Приобразовании химической связи формируются ВМО и ВВМО. Они включают в свой состав дополнительные Th 5f, 7p заполненные состояния, которые являются вакантными в свободном атоме. Из данных расчета следует, что Th 6s AO слабо участвует в образовании MO [4].

Состав ВМО с участием Th 6d, 7s и 7p AO в ThO₈ мало меняется при переходе к UO₈ [14] и другим кластерам легких актиноидов. Эти орбитали вместе с O 2s и O 2p AO образуют «жесткий каркас», в котором перемещаются MO, содержащие основные вклады An 5f AO, в ряду диоксидов: ThO₂, UO₂ [14], NpO₂ [15], PuO₂ [13] и AmO₂ [16].

В ThO₂ так же, как и в диоксидах других легких актиноидов, Th 6*p* AO участвуют в образовании как ВМО, так и ВВМО. При этом в значительной степени перекрываются Th $6p_{3/2,1/2}$ и O 2*s* AO соседних атомов.

В отличие от результатов теории кристаллического поля [17], эффекты ковалентности в ThO₂, наблюдаемые в настоящей работе, являются
значительными, что связано не только с сильным перекрыванием Th 6d AO с орбиталями лигандов, но и существенным перекрыванием Th 5f и O 2p AO.

Структура РФЭС спектра валентных электронов ThO₂. Рассчитанный с учетом плотности состояний валентных электронов (рис. 5, а) и сечений фотоионизации валентных уровней [18] спектр РФЭС ThO₂ в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ можно условно разделить на две области (рис. 6). В первой области спектра от 0 до ~15 эВ наблюдается структура, связанная с электронами ВМО, которые в основном образованы из Th 5f, 6d, 7s, 7p и O 2p AO соседних атомов. При 4.5 эВ возникает линия, обусловленная Th 6p-, 5f- и O 2p-электронами ВМО, а при 6.5 эВ наблюдается линия Th 6d-, 5f- и О 2p-электронов ВМО. Существенный вклад в интенсивность полосы ВМО вносят Th 5*f*-и Th 6*d*-электроны. Это связано с тем, что сечение фотоионизации этих электронов значительно больше, чем для О 2*p*-электронов.

второй области спектра от ~15 Bo ло ~50 эВ наблюдается структура, обусловленная ВВМО, которая возникает электронами ИЗза сильного перекрывания Th 6p и O 2s AO ближайших атомов. Линия при 16.7 эВ обусловлена в основном Th $6p_{3/2}$ - и O 2*s*-электронами, линия при 22.2 эВ - О 2*s*-электронами, линия при 25.5 эВ -Th 6p_{1/2}- и O 2s-электронами. Линия при 41.8 эВ связана в основном с Th 6s-электронами, которые практически не участвуют в образовании ВВМО и уровень Th 6s-электронов можно рассматривать как атомный.

Эффективный заряд тория в ThO₂. В результате ковалентного перекрывания АО тория и кислорода населенности МО и эффективный заряд тория Q_{Th} (e⁻ – электрон) в ThO₂ оказываются иными, чем в ионном приближении (Th $6s^26p^65f^06d^07s^0$, $Q_{\text{Th}4+} = +4e^-$). С учетом валентной атомной конфигурации Th $6s^26p^{65}f^06d^27s^27p^0$ и ионной конфигурации Th $6s^26p^{5.91}5f^{0.70}6d^{1.68}7s^{0.26}7p^{0.52}$ для ThO₂ можно найти, что эффективный заряд тория равен $Q_{\text{Th}} = +0.96 \text{ e}^-$. Эта величина значительно меньше значения $Q_{\text{Th}4+} = +4e^-$, ожидаемого в ионном приближении. Это характеризует определяющую роль ковалентных эффектов в диоксиде тория. Эти результаты качественно согласуются с данными для диоксидов других актиноидов [19, 20]. Величина

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022



Рис. 6. Экспериментальный спектр РФЭС и рассчитанный спектр валентных электронов ThO_2 в виде гистограммы (вклады в интенсивность O 2s, 2p-электронов не заштрихованы, вклад Th 4f-электронов отмечен черным, а вклады Th 6s, 6p-электронов отмечены штрихами).

такого небольшого эффективного заряда тория в ThO₂ также согласуется с данными для химических сдвигов линий актиноидов по отношению к металлам в спектрах РФЭС диоксидов актиноидов. Так, для Pu $4f_{7/2}$ -электронов при переходе от металлического Pu к PuO₂ наблюдается сдвиг, равный $\Delta E_b = 4.0$ эВ [13]. Если бы эффективный заряд был равен $Q_{\text{Th}4+} = +4e^-$, то это приводило бы к сдвигу в десятки эВ.

Вклад электронов валентных MO в химическую связь в ThO₂. Для оценки вклада электронов различных МО в химическую связь В работе методами НДВ (нерелятивистский рассчитаны ДB) И РДВ были величины заселенностей перекрывания по Малликену [17, 19] для различных MO в кластерах ThO₈ и Th₆₃O₂₁₆ (табл. 1). Положительные величины заселенностей характеризуют усиление (связывание) связи, ослабление отрицательные величины а (разрыхление) связи.

Результаты расчетов в нерелятивистском и релятивистском приближениях несколько отличаются друг от друга. Например, вклад в заселенность связей Th 5f–O 2p, Th 7s–O 2p, Th 6d–O 2p, 2s, Th 7p–O 2s увеличивается в релятивистском приближении, что характеризует усиление связи. Взаимодействия Th 6s–O 2s, 2p и Th 6p–O 2s, 2p в релятивистском приближении

ПУТКОВ и др.

	ThO ₈	ThO ₈	(РДВ)а		
Взаимодеиствующие АО	(НДВ)	парциальный	полный	п ₆₃ О ₂₁₆ (гдв)	
Th $5f_{5/2}$ -O $2p_{1/2}$; O $2p_{3/2}$		1; 24		24	
Th $5f_{7/2}$ –O $2p_{1/2}$; O $2p_{3/2}$	48	19; 16	60	33	
Th 5f _{5/2} –O 2s		5		5	
Th $5f_{7/2}$ —O 2 <i>s</i>	6	6	11	6	
Th $7p_{1/2}$ –O $2p_{1/2}$; O $2p_{3/2}$		13; 9		17	
Th 7p _{3/2} –O 2 <i>p</i> _{1/2} ; O 2 <i>p</i> _{3/2}	60	2; 35	59	5	
Th 7 <i>p</i> _{1/2} –O 2 <i>s</i>		14		9	
Th 7 <i>p</i> _{3/2} –O 2 <i>s</i>	28	21	35	12	
Th 7 <i>s</i> –O 2 <i>p</i> _{1/2} ; O 2 <i>p</i> _{3/2}	6	8;17	25	52	
Th 7 <i>s</i> –O 2 <i>s</i>	26	22	22	-2	
Th $6d_{3/2}$ –O $2p_{1/2}$; O $2p_{3/2}$		5; 74		72	
Th $6d_{5/2}$ –O $2p_{1/2}$; O $2p_{3/2}$	184	59; 58	196	108	
Th $6d_{3/2}$ –O 2s		13		14	
Th $6d_{5/2}$ –O 2s	28	21	34	23	
Σ^{6}_{BMO}	386	442	442	378	
Th $6p_{1/2}$ –O $2p_{1/2}$; O $2p_{3/2}$		-6; -13		-8	
Th 6 <i>p</i> _{3/2} –O 2 <i>p</i> _{1/2} ; O 2 <i>p</i> _{3/2}	-95	-24; -43	-86	-36	
Th $6p_{1/2}$ –O 2s		-5		-5	
Th 6 <i>p</i> _{3/2} –O 2 <i>s</i>	-35	-23	-28	-26	
Th 6 <i>s</i> –O $2p_{1/2}$; O $2p_{3/2}$	-35	-7; -14	-21	-11	
Th 6 <i>s</i> –O 2 <i>s</i>	-6	-2	-2	-3	
$\Sigma^{6}_{ m BBMO}$	-171	-137	-137	-89	
Σ^{6}_{MO}	215	305	305	289	

Таблица 1. Заселенности связей для ThO₂ (на один лиганд, $\times 10^3$), полученные в релятивистском (РДВ) и нерелятивистском (НДВ) расчетах для кластеров ThO₈ и Th₆₃O₂₁₆

^а Парциальный и полный вклады.

⁶ Общие вклады ВМО, ВВМО и МО.

имеют меньший «разрыхляющий» характер, чем в нерелятивистском. Это обусловлено тем, что в релятивистском приближении энергии связи Th 6sи Th $6p_{1/2}$ -электронов существенно увеличиваются по абсолютной величине по сравнению с соответствующими энергиями, рассчитанными в нерелятивистском приближении.

Вклад в заселенность связей ThO₈, включающих внешние валентные MO, равен 442 (табл. 1). Наибольший вклад в усиление связи вносят электроны Th 6*d*–O 2*p*, Th 7*p*–O 2*p*, Th 6*d*–O 2*s*, Th 5*f*–O 2*p*. Электроны внутренних валентных оболочек разрыхляют связь в диоксиде тория, и их общий вклад в заселенность значительный. Наибольший вклад в разрыхление такой связи вносят электроны Th 6*p*–O 2*p*. В совокупности электроны BBMO (–137) на 31% ослабляют связь, обусловленную электронами BMO (442). В результате суммарный вклад валентных электронов в связь в ThO₈ в единицах заселенностей перекрывания равен 305. Для кластера Th₆₃O₂₁₆ электроны BBMO (-89) на 25% ослабляют связь, обусловленную электронами BMO (378), и суммарный вклад в связь равен 289.

Энергии структура связи И спектров остовных электронов. Энергии связи электронов пленки ThO₂ приведены в табл. 2. Эти результаты в основном согласуются с данными для порошка ThO₂ и диоксида тория, образовавшегося на поверхности металла [2]. Из этих данных следует, ЧТО независимо ОТ способа приготовления образцов на поверхности образуется устойчивая (самоорганизующаяся) фаза ThO₂ с решеткой типа СаF₂. Энергия связи Th 4f_{7/2}-электронов пленки ThO₂ на 1.8 эВ больше соответствующей величины для металлического Th [21]. Рассчитанные энергии связи электронов для атома Th [22] несколько

превышают соответствующие экспериментальные величины для металлического тория (табл. 2).

Как уже отмечалось, спектр Th 6*s*-электронов практически является атомным и должен состоять из одной линии. Однако в спектре этих электронов с высокоэнергетической стороны от основной линии наблюдается сложная структура (рис. 7, а).

Сложная структура, но менее интенсивная, наблюдается и в спектре Th 5*d*-электронов со стороны больших энергий от дублета основных линий (рис. 7, б). Эта структура связана с shakeир сателлитами и должна наблюдаться в спектрах всех остовных электронов. Интенсивность таких сателлитов должна падать с уменьшением энергии связи электронов.

Спектр Th 5*p*-электронов (рис. 7, в) вместо дублета, обусловленного ожидаемого спинорбитальным расщеплением с ΔE_{sl} (Th 5*p*) = 51.2 эВ, содержит более сложную структуру. Так как $E_{\rm b}$ (Th 5*p*) $\approx 2E_{\rm b}$ (Th 5*d*) (см. табл. 2), то в результате фотоэмиссии Th 5р-электрона образуются конечные состояния: Th $5p^{1-}$ и Th $5d^{2-}5f^{1+}$ (минус соответствует вакансии, плюс – электрону), которые взаимодействуют, в результате чего возникает сложная структура (рис. 7, в). Такая сложная структура спектра U 5*p*-электронов была получена и теоретически рассчитана для U в у-UO₂ [7]. Поскольку величины взаимодействия конфигураций в Th и U практически близки по величине, то теоретические результаты [7] для структуры спектров U 5p- и Th 5p-электронов качественно согласуются.

Из данных табл. 2 следует, что линия спектра Th 5*s*-электронов должна наблюдаться при 288.7 эВ. Сечение фотоионизации Th 5*s*-оболочки равно 9.39 кбарн и более чем в четыре раза превышает соответствующее значение для Th 6*s*-оболочки (табл. 2). Поэтому интенсивность спектра Th 5*s*-электронов должна быть значительно выше интенсивности спектра Th 6*s*-электронов. Однако спектр Th 6*s*-электронов хорошо наблюдается (рис. 7, а), а спектр Th 5*s*-электронов не удается наблюдать как для металлического Th_{мет}, так и ThO₂ (табл. 2).

Для ThO₂ $E_{\rm b}$ (Th 5s) $\approx E_{\rm b}$ (Th 5p) + $E_{\rm b}$ (Th 5d) (табл. 2). Из близости величин этих энергий следует, что взаимодействие между основным

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022



Рис. 7. Структура спектров РФЭС электронов ThO₂: (a) Th 6*s*; (б) Th 5*d*; (в) Th 5*p*.

конечным состоянием Th $5s^{1-}$ и дополнительным конечным состоянием с двумя вакансиями и одним возбужденным электроном Th $5p^{1-}5d^{1-}5f^{1+}$ может существенно изменить структуру спектра Th 5s-электронов. Такое взаимодействие конфигураций в конечном состоянии приводят к столь сложной структуре, что практически невозможно накопить спектр РФЭС Th 5s-электронов. Это относится ко всем изученным методом РФЭС диоксидам актиноидов AnO₂ (An = Th–Cf) [6].

Действительно, согласно расчетам методом Хартри-Фока [25]. величина кулоновского интеграла $(5s5d|R^1|5p5f)$ составляет 16.13 эВ, т.е. практически совпадает с величиной кулоновского интеграла, определяющего динамический эффект в спектре Th 5p. Рассчитанные энергии **ДВVМЯ** вакансиями конечных состояний с $5p^{1-}_{1/2}5d^{1-}_{3/2}5f^{1+}_{5/2},$ И одним электроном

	= 0 (), =	()	T T T		
Th nl_i , O nl_i	ThO ₂ ^r	$\mathrm{ThO}_{2}^{\mathrm{d}}$	Th _{met} ^e	Th _{theor} ^{**}	σ
BMO	5.7 (3.9)	5.8		6.0(6d,7s)	
Th $6p_{3/2}$	16.7 (2.7)	16.5	16.1	17.3	4.99
Th $6p_{1/2}$	25.5 (2.6)	25.5	24.0	25.8	1.78
Th 6s	41.8 (3.9)	41.9	40.9	41.4	2.20
Th $5d_{5/2}$	86.4 (1.6)	86.3	84.9	87.3	42.8
Th $5d_{3/2}$	93.3 (2.1)	93.3	92.0	94.1	29.3
Th $5p_{3/2}$	175.2 (2.7)	175.1	176.7	180.8	27.9
	178.6 (2.4)	178.6			
	195.8 (9.7)	194.1			
Th $5p_{1/2}$	234.2 (8.4)	233.4	233.3	232.0	8.96
Th 5s	[288.7] ³			290.2	9.39
Th $4f_{7/2}$	334.4 (1.5)	334.3	332.6	335.0	323
Th $4f_{5/2}$	343.7 (1.5)	343.6	341.9	344.4	253
Th $4d_{5/2}$	675.3 (4.8)	675.6	674.7	676.6	223
Th $4d_{3/2}$	712.6 (4.8)	712.7	711.9	713.7	148
Th $4p_{3/2}$	966.5 (8.0)	966.7	965.9	967.2	102
Th $4p_{1/2}$	1168.1(13)			1171	24.5
O 2 <i>p</i>	~5.7 (3.9)	~5.8	_	_	0.27
O 2 <i>s</i>	~22.2 (3.7)	~22.0	_	_	1.91
O 1s	530.1 (1.4)	530.2	_	_	40

Таблица 2. Энергии связи $E_{\rm b}^{\rm a}$ (эВ), ширины линий $\Gamma^{\rm 6}$ (эВ) и сечения фотоэффекта $\sigma^{\rm B}$ при hv = 1486.6 эВ

^а Экспериментальные величины энергий связи приведены относительно *E*_b(C 1*s*) = 285.0 эВ насыщенных углеводородов.

⁶ Величины Г (эВ) приведены в скобках.

^в Сечения фотоионизации (килобарн на атом) [23].

^г Монокристалл.

^д Порошок ThO₂ [3].

^е Энергии для металлического Th [21] уменьшены на 0.5 эВ.

* Результаты работы [22].

³ Величина, найденная с учетом данных табл. 2 (2-й столбец) и работы [24].

 $5p^{1-}_{1/2}5d^{1-}_{5/2}5f^{1+}_{5/2}$ и $5p^{1-}_{3/2}5d^{1-}_{3/2}5f^{1+}_{5/2}$, равные 342.16, 335.94 и 296.46 эВ соответственно, близки к теоретической энергии связи состояния $5s^{1-}$, равной 307.65 эВ. Поэтому в случае спектров Th 5s-электронов можно ожидать расщепление линии аналогично Th $5p_{3/2}$.

Наиболее интенсивным наблюдается спиндублет спектра Th 4*f*-электронов с величиной расщепления ΔE_{sl} (Th 4*f*) = 9.3 эВ, с которой согласуется соответствующее теоретическое значение 9.3 эВ [22], и характерными shake-up сателлитами, обусловленными многоэлектронным возбуждением, с интенсивностью 12% при 7.2 эВ и 3% при 15.4 эВ со стороны бо́льших энергий связи от основных линий (рис. 8, а).

Спектр Th 4*d*-электронов рассматриваемого диоксида также состоит из дублета с величиной ΔE_{sl} (Th 4*d*) = 37.3 эB, которая несколько отличается

от теоретического значения 37.1 эВ [22], и структуры shake-up сателлитов, связанных с многоэлектронным возбуждением (рис. 8, б). Структура спектра Th $4p_{3/2}$ -электронов накладывается на спектр O *KLL* Оже-электронов кислорода (рис. 8, в). Структура O *KLL* Оже-спектра, обусловленная электронами внешних и внутренних MO, рассмотрена ранее для UO₂ [26].

Энергия связи О 1*s*-электронов кислорода равна 530.1 эВ (табл. 1). С учетом выражения (1) [27]

$$R_{\text{3-O}}(\text{HM}) = 2.27 (E_{\text{b}} - 519.4)^{-1}$$
 (1)

можно оценить, что длина связи R_{3-O} элементкислород равна 0.212 нм. Эта величина на 13% меньше экспериментального значения $R_{Th-O} =$ 0.2425 нм [9]. Отметим, что выражение (1) получено экспериментально для октаэдрического окружения, а торий в ThO₂ окружен 8 ионами кислорода

(симметрия D_{4h}), т.е. находится в центре куба, что могло привести к погрешности выше 5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены прецизионные спектры РФЭС в диапазоне от 0 до 1320 эВ для монокристаллической пленки ThO₂ (001) на Si, содержащие сложную структуру.

Для моделирования структуры спектра валентных электронов ThO₂ выполнены расчеты трех фрагментов кристаллической решетки: 279-атомного кластера Th₆₃O₂₁₆, 69-атомного – Th₁₃O₅₆ и «минимального» – ThO₈.

Показано, полуколичественной что для интерпретации структуры спектра валентных электронов ΜΟΓΥΤ использоваться результаты ThO₈. расчета кластера Экспериментально полтверждено возникновение заполненных Th 5f-состояний во внешней валентной зоне (0.7e⁻). Определен эффективный заряд иона тория в ThO₂, равный +0.94е-. Показано, что с увеличением размера кластера вклад электронов внутренних валентных МО в разрыхление связи существенно уменьшается.

На качественном уровне обсуждены механизмы возникновения сложной структуры в спектрах остовных электронов, параметры которой коррелируют с электронным строением и физикохимическими свойствами рассматриваемого диоксида.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность Томасу Гудеру (Thomas Gouder), Рэйчел Элоирди (Rachel Eloirdi), Алисе Зайберт (Alice Seibert) из Европейской Объединенного исследовательского комиссии. центра, Директората ядерной безопасности за изгтовление образца тонкой пленки ThO₂. Яну Фарнану (Ian Farnan), Джулио Лампронти (Giulio Lampronti)и Алексею Попелю (Aleksej Popel) факультета наук о Земле Кембриджского университета за предоставление и характеризацию образца методами СЭМ, РФА и ДОРЭ.

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022



Рис. 8. Структура спектров РФЭС электронов ThO₂: (a) Th 4f, (б) Th 4d, (в) Th $4p_{3/2}$.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00333 и выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Химия актинидов. Т. 1 / под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. Пер. на русский яз. под ред. Б.Ф. Мясоедова. М.: Мир, 1997. С. 523 (The Chemistry of the Actinide Elements. Vol. 1 / Eds. J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss. London: Chapman and Hall, 1986). ПУТКОВ и др.

- 2. Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R. // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15, T 6. P. 2929.
- 3. *Тетерин Ю.А., Баев А.С., Гагарин С.Г., Климов В.Д.* // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 1. С. 3.
- Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Vukcevic L., Terekhov V.A., Maslakov K.I., Ivanov K.E. // Nucl. Technol. Radiat. Prot. 2008. Vol. 23, N 2. P. 34.
- Teterin A.Yu., Ryzhkov M.V., Teterin Yu.A., Vukcevic L., Terekhov V.A., Maslakov K.I., Ivanov K.E. // Radiochemistry. 2009. Vol. 51. P. 560.
- Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. // Russ. Chem. Rev. 2004. Vol. 73. P. 541.
- Maslakov K.I., Yarzhemsky V.G., Teterin Yu.A., Teterin A Yu., Ivanov K.E. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62, N 5. P. 608.
- 8. Shirley D. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 4709.
- Keller C. Gmelin Handbuch der anorganishen Chemie. Teil CI: Thorium. Verbindungen mit Edelgasen, Wasserstoff, Sauerstoff. Berlin: Springer, 1978.
- Rosen A., Ellis D.E. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 62. P. 3039.
- Adachi H. // Technol. Rep. Osaka Univ. 1977. Vol. 1392. P. 569.
- Gunnarsson O., Lundqvist B.I. // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P. 4274.
- Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Petrov V.G., Enina D.A., Kalmykov St.N. // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 87. P. 245108.
- 14. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. //* Radiochemistry. 2005. Vol. 47. P. 440.

- Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Maslakov K.I., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Enina D.A. // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 89. P. 035102.
- Teterin Y.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V., Teterin A.Y., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. // Nucl. Technol. Radiat. Prot. 2015. Vol. 30, N 2. P. 83.
- Mulliken R.S. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1978. Vol. 29. P. 1.
- Yarzhemsky V.G., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Trzhaskovskaya M.B. // Nucl. Technol. Radiat. Prot. 2012. Vol. 27. P. 103.
- Kelly P.J., Brooks M.S., Allen R. // J. Phys. Colloq. 1979. Vol. 40. P. C4–184.
- 20. *Gubanov V.A., Rosen A., Ellis D.E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1979. Vol. 40. P. 17.
- 21. Fuggle J.C., Burr A.F., Watson L.M., Fabian D.F., Lang W. // J. Phys. F: Metal Phys. 1974. Vol. 4. P. 335.
- 22. *Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G. //* At. Data Nucl. Data Tables. 2018. Vol. 119. P. 99.
- 23. Band I.M., Kharitonov Yu.I., Trzhaskovskaya M.B. // At. Data Nucl. Data Tables. 1979. Vol. 23. P. 443.
- Bearden J.A., Burr A.F. // Rev. Mod. Phys. 1967. Vol. 39. P. 125.
- 25. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Yarzhemsky V.G.* Handbook of Theoretical Atomic Physics, Data for Photon Absorption, Electron Scattering, and Vacancies Decay. Berlin: Springer, 2012.
- Teterin Yu.A., Ivanov K.E., Teterin A.Yu., Lebedev A.M., Utkin I.O., Vukchevich L. // J. Electron Spectosc. Relat. Phenom. 1999. Vol. 101–103. P. 401.
- 27. Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1992. Vol. 59. P. 111.

УДК 546.798.21: 546.171.53

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Np(V) КАРБОГИДРАЗИДОМ, КАТАЛИЗИРУЕМОГО Tc(VII), В ПРИСУТСТВИИ U(VI)

© 2022 г. К. Н. Двоеглазов^{а,*}, Е. Ю. Павлюкевич^а, Е. Д. Филимонова^а, В. Н. Алексеенко^б

^а Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а
 ^б Горно химический комбинат, 660049, Железногорск Красноярского края, ул. Ленина, д. 53
 *e-mail: KNDvoeglazov@bochvar.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021, после доработки 21.02.2021, принята к публикации 25.02.2021 Спектрофотометрическим методом изучена кинетика восстановления Np(V) карбогидразидом в азотнокислой среде в присутствии ионов Tc(VII) и U(VI). Восстановленная форма Np(IV) неустойчива во времени, наблюдается обратное окисление, ускоряющееся при увеличении концентрации ионов Tc(VII) и температуры. Скорость стадии восстановления существенно выше скорости обратного окисления. Найдены порядки обеих стадий реакции по всем компонентам.

Ключевые слова: нептуний, растворы, восстановление, карбогидразид, катализ, технеций, уран, кинетика, механизм.

DOI: 10.31857/S0033831122020046, EDN: FOBCPA

ВВЕДЕНИЕ

В ходе экстракционной переработки ОЯТ на восстановительную реэкстракцию нептуний поступает в шестивалентном состоянии. Одним из восстановителей, предлагаемых для проведения совместной реэкстракции плутония и нептуния [1], является карбогидразид (КГ), СО(N₂H₃)₂. При взаимодействии с карбогидразидом Np(VI) быстро восстанавливается до Np(V) [2]. Дальнейшее восстановление Np(V) до Np(IV) протекает со значительно меньшей скоростью. Скорость этой реакции изучена при 70°С в работе [3]. Ионы Ри катализируют реакцию восстановления ионов Np(V) карбогидразидом. Установлено, что скорость реакции восстановления Np(V) пропорциональна концентрации КГ в степени 0.85, азотной кислоты в степени 1.3, Np(VI) в степени 1.8.

При взаимодействии с большинством органических производных гидразина Tc(VII) восстанавливается до малоэкстрагируемых форм Tc(IV, V) [4– 6], которые при реэкстракции переходят в водную фазу. В связи с тем, что данные формы Tc неустойчивы к воздействию азотной и азотистой кислот, они частично окисляются и тем самым оказывают каталитическое влияние как на разложение восстановителя, так и на образование восстановленных форм актинидов (Pu(III), Np(V), Np(IV)).

Каталитическое действие Тс при восстановлении Pu(IV) гидразином описано в работе [7], оксиэтилгидразином – в работе [8] и диформилгидразином – в работе [9]. Влияние Тс на восстановление Np(V) гидразином описано в работе [7]. В связи с этим нельзя исключить подобное влияние на восстановление Np(V) карбогидразидом. Определение условий возможного влияния на получение Np(IV) важно с технологической точки зрения, так как его образование может уменьшить долю реэкстракции Np и, следовательно, снизить очистку экстракта урана от нептуния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование, реактивы, методы анализа. За изменением валентных форм нептуния следили спектрофотометрическим методом на спектрофото-

[HNO] MOTI /T	[KT] NOT /T	Np((IV)	Np(V)		
		ε (617 нм)	ε (701 нм)	ε (617 нм)	ε (701 нм)	
3.0	0	1.7	28.9	11.4	0.1	
3.0	0.086	1.8	29.3	—	_	
2.7	0.231	2.0	29.6	_	_	
2.0	0	1.6	28.6	12.3	0.5	
1.95	0.086	1.8	28.8	—	_	
1.85	0.231	2.0	29.1	_	_	
0.95	0	2.1	28.8	13.0	0.7	
0.95	0.086	2.1	28.7	_	_	
0.95	0.231	2.3	28.3	_		

Таблица 1. Коэффициенты экстинкции (є, л·моль⁻¹·см⁻¹) Np(IV) и Np(V), соответствующие длинам волн 617 и 701 нм, при 65°С и различной концентрации реагентов

метре Lambda 465 (Perkin Elmer) под управлением персонального компьютера.

Запасной раствор нептуния готовили растворением навески NpO₂ в 7 моль/л HNO₃ при кипячении. Далее проводили сорбционную очистку на анионите ВП-1 АП и упаривание полученного десорбата с целью окисления нетуния до шестивалентного состояния.

Запасной раствор пертехнетата аммония готовили растворением его навески в дистиллированной воде. Концентрацию Тс в запасном растворе определяли спектрофотометрическим методом по значению оптической плотности при длине волны 288 нм, где расположен характеристический пик ионов TcO_4^- .

Запасной раствор КГ готовили растворением в 1 моль/л HNO₃ навески препарата с массовой долей основного продукта 97% производства Acros Organics (США). Концентрацию КГ в запасном растворе определяли титрованием 0.1 н. раствором нитрита натрия в среде 4 моль/л HCl. Приготовленный раствор КГ хранили в темном прохладном месте и использовали на протяжении не более 14 календарных дней.

В работе использовали азотную кислоту марки ос.ч., которую дополнительно очищали дистилляцией. Концентрацию кислоты в запасном растворе устанавливали титрованием аликвоты этого раствора 0.1 н. щелочью с использованием автоматического титратора АТП-02, в рабочих растворах, содержащих уран и нептуний, – потенциометрическим титрованием в среде оксалата аммония.

Для определения концентрации валентных форм нептуния в исследуемых растворах были найдены коэффициенты экстинкции Np(IV) и Np(V) с учетом влияния концентрации азотной кислоты и КГ. Результаты определения коэффициентов экстинкции представлены в табл. 1. Видно, что наблюдается слабая тенденция увеличения коэффициента экстинкции при росте концентрации КГ при концентрации азотной кислоты от 1.8 до 3.0 моль/л.

Расчет концентраций валентных форм производили по закону Бугера–Ламберта-Бера с учетом суперпозиции их поглощения при длинах волн 617 и 701 нм:

$$D_{\rm \tiny H3M}^{\lambda 617} = \left(\epsilon_{\rm Np(V)}^{\lambda 617} \times C_{\rm Np(V)} + \epsilon_{\rm Np(IV)}^{\lambda 617} \times C_{\rm Np(IV)} \right) \times l, \qquad (1)$$

$$D_{\rm \tiny H3M}^{\lambda701} = \left(\epsilon_{\rm Np(V)}^{\lambda701} \times C_{\rm Np(V)} + \epsilon_{\rm Np(IV)}^{\lambda701} \times C_{\rm Np(IV)}\right) \times l, \qquad (2)$$

где е – коэффициент экстинкции, C – концентрация, l – длина оптического пути, D – оптическая плотность.

Методика эксперимента. В оптическую кювету вносили последовательно все растворы, кроме восстановителя. Размещали кювету с раствором в термостатируемом кюветном отделении спектрофотометра. Выдерживали для нагревания не менее 15 мин. Добавляли аликвоту восстановителя, перемешивали не более 30 с и начинали автоматическую запись спектров в диапазоне длин волн от 350 до 1100 нм через определенные промежутки времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В связи с тем, что в нашем предыдущем исследовании [3] было показано, что при комнатной температуре восстановление Np(V) с помощью КГ происходит медленно, для наблюдения за изменением концентрации в практически приемлемое время все



Рис. 1. Изменение спектров при [U] = 20 г/л, [Np] = 0.014 моль/л, [HNO₃] = 3 моль/л, [КГ] = 0.3 моль/л и 68°С во времени: *I* – 10 с, *2* – 3 мин, *3* – 5 мин, *4* – 10 мин, *5* – 15 мин, *6* – 40 мин, *7* – 96 мин.

эксперименты проводили при температуре от 40 до 68°С.

При добавлении КГ к раствору Np(V) происходит изменение спектра: значения оптической плотности при 617 и 980 нм, где находятся характеристические пики Np(V), постепенно уменьшаются, а в области 650–850 нм появляются пики, характерные для Np(IV) (рис. 1). В связи с тем, что основной пик Np(V) при 980 нм имеет высокий коэффициент экстинкции (250–300), а пик Np(IV) при 701 нм имеет коэффициент экстинкции от 28 до 32 л·моль^{-1.}см⁻¹, то одновременно наблюдать за изменением этих пиков невозможно. Поэтому за одновременным изменением концентрации Np(V) и Np(IV) следили по изменению оптической плотности при 617 и 701 нм соответственно. При добавлении к раствору Np(V) нитрата уранила скорость восстановления значительно возрастает, при этом наблюдается полное восстановление Np(V) до Np(IV). При внесении в раствор пертехнетата аммония до 100 мг/л (по Tc) также наблюдается ускорение реакции восстановления, но при этом восстановление проходит не до конца, а через минимум, и затем наблюдается обратное окисление Np(IV). Описанное изменение концентрации Np(V) графически представлено на рис. 2.

Восстановление Np(V) в присутствии ионов Tc сопровождается значительным газовыделением, которое проявляется на кинетических кривых в виде разброса значений концентрации Np(V) (кривая 3, рис. 2). Особенно это заметно в точке перегиба концентрации Np(V). Таким образом, можно сделать вывод, что ионы Tc(VII) и U(VI) катализируют реакцию восстановления Np(V) карбогидразидом в разной степени.

Общее поведение Np(V) в исследуемой системе похоже на его поведение в присутствии гидразина, которое изучено в работе [7]. Отличие заключается в скорости обратного окисления. В присутствии КГ обратное окисление Np(IV) значительно медленнее и не доходит до конца во всех исследованных условиях.

Рассмотрим более подробно влияние всех компонентов на скорость восстановления Np(V) карбогидразидом.

Как было уже отмечено выше, добавление ионов уранила ускоряет реакцию восстановления Np(V) карбогидразидом. Без нитрата уранила время «полуреакции» (восстановление на 50%) составляет



Рис. 2. Изменение концентрации Np(V) во времени при [Np]₀ = 0.014 моль/л, [КГ] = 0.3 моль/л, [HNO₃] =3.0 моль/л и 68°С: *I* – без добавок, *2* – в присутствии [U] = 30 г/л, *3* – в присутствии [Tc] = 100 мг/л.



Рис. 3. Зависимость $\ln[Np(V)]$ от времени при $[HNO_3] = 1$ моль/л, $[CO(N_2H_3)_2] = 0.3$ моль/л, [U] = 20 г/л, 40°С и различной концентрации технеция, мг/л: l - 50, 2 - 100, 3 - 150, 4 - 200, 5 - 300.

80 мин (рис. 2), а в присутствии 30 гU/л – 22 мин, т.е. время «полуреакции» уменьшается почти в 4 раза. Однако, при дальнейшем изменении концентрации U(VI) от 20 до 40 г/л время «полуреакции» изменяется менее значительно, от 20 до 11 мин.

В отсутствии технеция кинетические кривые убыли концентрации Np(V) не описываются ни уравнением нулевого порядка, ни уравнением первого порядка, наблюдается изменение порядка во времени. Начальная часть кинетической кривой, до восстановления на 30–40%, описывается линейной функцией, т.е. нулевым порядком, а остальная часть кривой описывается уравнением первого порядка вплоть до 95%-ного восстановления. Отсюда следует вывод, что восстановление происходит по двум параллельным путям с близкими скоростями.

При добавлении ионов Tc(VII) вид кинетической кривой сильно изменяется. В начальный момент времени наблюдается индукционный период, после которого скорость восстановления увеличивается. При увеличении концентрации Tc(VII) наблюдается небольшое ускорение как стадии восстановления, так и стадии окисления, однако на время индукционного периода это не влияет. Кинетические кривые как Np(V), так и Np(IV) до точки перегиба описываются уравнением первого порядка, что видно при преобразовании кривых в полулогарифмических координатах ln[Np(V)]-время (рис. 3). Из тангенса угла наклона полученных линейных зависимостей (без учета индукционного периода) находили константу первого порядка относительно нептуния. Подобным образом рассчитали констан-



Рис. 4. Изменение концентрации [Np(V)] во времени при [Np]₀ = 0.014 моль/л, [Tc] = 100 мг/л, [U] = 20 г/л, [КГ] = 0.3 моль/л, 68.0°С и различной концентрации азотной кислоты [HNO₃], моль/л: *1* – 0.7, *2* – 1.0, *3* – 1.5, *1* – 2.0, *5* – 2.5, *6* – 3.0.

ты для всех выполненных экспериментов (табл. 2). Из значений констант скорости графическим путем определен порядок реакции по всем компонентам. Порядок реакции для константы скорости восстановления (k_1) по Tc оказался равен 0.35.

При уменьшении концентрации азотной кислоты наблюдается более продолжительный индукционный период в появлении Np(IV), а скорость восстановления уменьшается (рис. 4). Скорость стадии обратного окисления изменяется по более сложной зависимости. При увеличении концентрации кислоты от 0.7 до 1.5 моль/л скорость увеличивается, а затем замедляется. Наиболее вероятно это связано с образованием менее реакционноспособных комплексов Np⁴⁺ с нитрат-ионами [10]. Второй причиной может быть уменьшение доли гидролизованных ионов Np(OH)³⁺, которые являются более реакционноспособными по сравнению с акваионом Np⁴⁺ [11].

Из рис. 5 видно, что порядок реакции для k_1 по азотной кислоте изменяется в исследованном диапазоне. При [HNO₃] от 1.0 до 1.5 моль/л порядок реакции равен –2.3, в диапазоне от 1.5 до 3.0 моль/л порядок равен –1. Это возможно при изменении механизма реакции или при существенном изменении скорости одной из параллельных реакций в зависимости от концентрации кислоты.

При увеличении концентрации карбогидразида скорость восстановления увеличивается, наблюдаемая скорость обратного окисления остается постоянной, что видно из наклонов кинетических кривых. Это приводит к выводу, что на этой стадии

[Np], моль/л	[КГ], моль/л	[U], г/л	[Tc], мг/л	[HNO ₃], моль/л	<i>T</i> , °C	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , мин $^{-1}$
0.014	0.3	20	0	3	58.6	_	_
0.014	0.3	25	0	3	68	0.0453	_
0.014	0.3	35	0	3	68	0.0569	_
0.014	0.3	40	0	3	68	0.063	_
0.014	0.3	20	0	3	68	0.0378	_
0.014	0.3	20	50	3	68	0.0831	0.00117
0.014	0.3	20	100	3	68	0.116	0.0101
0.014	0.3	20	74	3	68	0.0952	0.00103
0.014	0.3	0	100	3	68	0.0582	0.00245
0.014	0.4	20	100	3	68	0.195	0.00215
0.014	0.2	20	100	3	68	0.0901	0.00187
0.014	0.1	20	100	3	68	0.0338	0.00183
0.014	0.3	20	100	2	68	0.185	0.00783
0.014	0.3	20	100	1.5	68	0.249	0.0167
0.014	0.3	20	100	2.5	68	0.169	0.00295
0.014	0.15	20	100	3	68	0.0568	0.0017
0.014	0.25	20	100	3	68	0.105	0.00172
0.014	0.3	20	30	3	68	0.0751	0.0002
0.0105	0.3	20	100	1	68	0.528	0.00741
0.014	0.3	20	100	1	68	0.526	0.0077
0.014	0.3	20	100	1.2	68	0.45	0.00744
0.014	0.3	20	100	1	60	0.282	0.00188
0.014	0.3	20	100	1	55	0.2	0.000888
0.014	0.3	20	100	1	50	0.1079	_
0.014	0.3	20	100	1	40	0.0284	_
0.014	0.3	20	300	1	40	0.0917	_
0.014	0.3	20	200	1	40	0.0548	_
0.014	0.3	20	50	1	40	0.0116	_
0.014	0.3	20	150	1	40	0.029	_
0.014	0.3	60	100	1	40	0.0604	_
0.014	0.3	40	100	1	40	0.041	_

Таблица 2. Условия экспериментов и рассчитанные значения констант скорости

либо карбогидразид не участвует в реакциях, либо его влияние несущественно. Порядок реакции стадии восстановления Np(V) не меняется во всем исследованном диапазоне и равен 1.2.

Зависимость скорости реакции от концентрации урана определяли при температуре 40°С и концентрации азотной кислоты 1 моль/л. Из табл. 2 видно, что с увеличением концентрации ионов урана(VI) константа скорости k_1 увеличивается. Порядок по урану для k_1 оказался равным 0.67.

Для уточнения влияния технеция на скорость реакции восстановления Np(V) проведена дополнительная серия экспериментов при 40°С и [HNO₃] = 1 моль/л. Результаты расчета констант скорости k_2 представлены в табл. 2. Видно, что влияние Тс при этих условиях более сильное, чем при концентрации азотной кислоты 3 моль/л. Порядок реакции по Тс оказался равен 1.

В соответствии с полученными порядками уравнение скорости стадии восстановления

Np(V) в исследованной системе запишется в виде

$$-\frac{d[Np(V)]}{dt} = k_{\text{восст}} \frac{[Np(V)][Tc(VII)][U(VI)]^{0.67}[CO(N_2H_3)_2]^{1.2}}{[HNO_3]^{2.3}}, (3)$$

где $k_{\text{восст}} = (1.06 \pm 0.24) \times 10^4 \text{ л}^{0.57}/(\text{мин·моль}^{0.57})$ при 68°С в диапазоне концентрации кислоты от 1 до 1.5 моль/л,

$$-\frac{d\left[\operatorname{Np}(V)\right]}{dt} =$$

$$= k_{\text{BOCCT2}} \frac{\left[\operatorname{Np}(V)\right] \left[\operatorname{Tc}(VII)\right]^{0.35} \left[\operatorname{CO}(\operatorname{N}_{2}\operatorname{H}_{3})_{2}\right]^{1.2}}{\left[\operatorname{HNO}_{3}\right]}, \quad (4)$$

где $k_{\text{восст2}} = (17.8 \pm 1.8)$ моль^{0.55}/(л^{0.55}·мин) при 68°С, [U(VI)] = 20 г/л в диапазоне концентрации кислоты от 1.5 до 3.0 моль/л.

Энергию активации определяли графическим путем в координатах $\ln k_1 - 1/T$. Из тангенса угла наклона прямой рассчитывали энергию активации, которая для стадии восстановления равна 87.8 кДж/моль.

В связи с тем, что стадия обратного окисления Np(IV) в некоторых экспериментах проходит с низкой скоростью, не во всех экспериментах возможно достоверно определить константу скорости. Расчет константы скорости k₂ проводили графическим путем в координатах ln([Np]₀ -[Np(V)],)-время. Для расчета учитывали только часть кинетической кривой после стабильного роста концентрации Np(V). Результаты расчета представлены в табл. 2. Порядки реакции по компонентам рассчитывали аналогично рассчитанным для k_1 . В результате получено, что порядок реакции окисления Np(IV) по технецию равен 3. Скорость реакции восстановления не зависит от изменения концентрации карбогидразида. Константа скорости окисления k₂ сложным образом зависит от концентрации азотной кислоты. Зависимость $\ln k_2 - \ln [HNO_3]$ не является линейной. В соответствии с полученными зависимостями уравнение, отвечающее за скорость окисления Np(IV) в присутствии КГ и ионов технеция, в обшем виде можно записать так:

$$\frac{d\left[\mathrm{Np}(\mathrm{IV})\right]}{dt} = k_{_{\mathrm{OKHCR}}} \left[\mathrm{Np}(\mathrm{V})\right] \left[\mathrm{Tc}(\mathrm{VII})\right]^{3} \left[\mathrm{HNO}_{3}\right]^{m}, \quad (5)$$



где $k_{\text{окисл}}$ – обобщенная константа скорости окисления Np(V). Энергия активации оценена равной 155 кДж/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из полученных зависимостей, реакция каталитического восстановления Np(V) и последующего окисления Np(IV) характеризуется сложным поведением. Следовательно, в системе имеется несколько скорость-определяющих реакций, на которые разнонаправлено влияют изменяемые параметры, прежде всего концентрация азотной кислоты и технеция.

На стадии восстановления Np(V) наиболее вероятные следующие реакции:

прямое восстановление Np(V) КГ

$$2NpO_{2}^{+} + CO(N_{2}H_{3})_{2} + H^{+} = 3Np^{4+} + CO_{2} + +N_{2} + NH_{4}^{+} + H_{2}O (медленная);$$
(6)

восстановление Тс(VII) посредством КГ [4]

$$CO(N_2H_3)_2 + TcO_4^- = TcO_3^- + CO_2^- + N_2^- + ...,$$
 (7)

$$CO(N_2H_3)_2 + TcO_3^- + = TcO^{2+} + CO_2 + N_2 + ...;$$
 (8)

параллельная реакция получения Tc(V) [12]

 $2\text{TcO}^{2+} + \text{TcO}_{4}^{-} + 3\text{H}_{2}\text{O} \leftrightarrow 3\text{TcO}_{3}^{-} + 6\text{H}^{+}; \qquad (9)$

параллельная реакция восстановления Np(V) [7]

 $2NpO_2^+ + TcO_3^- + 6H^+ \rightarrow 2Np^{4+} + TcO_4^- + 3H_2O.$ (10)

В ходе второй части реакции – окисления Np(IV) – наиболее важными являются реакции:

$$2\text{TcO}^{2+} + 3\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{TcO}_4^- +$$

$$+ 3HNO_2 + 2H^+ (медленно),$$
 (12)

$$CO(N_2H_3)_2 + 2HNO_2 = ...$$
 (очень быстро) [1]. (13)

При составлении возможных химических реакций, протекающих в исследуемой системе, сознательно не учитывались реакции окисления валентных форм нептуния и технеция азотистой кислотой. Это сделано из условия, что азотистая кислота очень быстро будет израсходована в соответствии с реакцией (13).

Часть из представленных реакций (6)–(12) уже изучена и описана в виде кинетических уравнений.

В соответствии с представленными уравнениями можно записать систему дифференциальных уравнений (изменением концентрации азотной кислоты на этом этапе расчета пренебрегаем, считаем, что это изменение мало)

$$-d[Np(V)]/dt = k_1[Np(V)][CO(N_2H_3)_2] + k_2[Np(V)][Tc(V)] - k_3[Np(IV)][Tc(VII)], \quad (14)$$

$$-d[\operatorname{Tc}(\operatorname{VII})]/dt = k_4[\operatorname{Tc}(\operatorname{VII})][\operatorname{CO}(N_2H_3)_2] + k_5[\operatorname{Tc}(\operatorname{VII})][\operatorname{Tc}(\operatorname{IV})] + k_3[\operatorname{Np}(\operatorname{IV})][\operatorname{Tc}(\operatorname{VII})] - 0k_c[\operatorname{Tc}(\operatorname{IV})][\operatorname{HNO}_2].$$
(15)

Проведена попытка решить систему дифференциальных уравнений (14)–(15) путем подбора неизвестных констант реакций из условия получения кинетических кривых расходования Np(V) и получения Np(IV), наиболее близко описываемых экспериментально полученными кинетическими зависимостями. Однако такой методический подход не привел к желаемому результату.

Подбор возможных окислительно-восстановительных реакций, наиболее адекватно описывающих найденные зависимости, следует продолжить.

С точки зрения применения полученных данных в технологии переработки ОЯТ следует обратить внимание на следующие факты. Скорость окисления Np(IV) во всех исследованных условиях, кроме [HNO₃] = 1.5 моль/л, довольно низкая. На операции восстановительной реэкстракции, предлагаемой для МП ОДЭК, рекомендован раствор восстановителя состава [КГ] = 0.5 моль/л и [HNO₃] = 0.5 моль/л. Температура раствора при реэкстракции 40°С. Продолжительность пребывания раствора в экстракционной колонне составляет ориентировочно 1 ч, а концентрация урана – в среднем 60 г/л. Следовательно, вторая часть процесса – окисление Np(IV) – будет происходить с низкой скоростью и этой стадией можно пренебречь как при выборе режима проведения операции совместной реэкстракции плутония и нептуния, так и при ее описании в математической модели экстракци-онного процесса в целом.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеенко В.Н. Карбогидразид: Свойства и применение в водно-экстракционной технологии переработки облученного ядерного топлива: Автореф. дис. ... к.х.н. М., 2013. 15 с.
- Завалина О.А., Двоеглазов К.Н., Павлюкевич Е.Ю., Степанов С.И. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 5. С. 397–401.
- Двоеглазов К.Н., Завалина О.А., Павлюкевич Е.Ю., Зверев Д.В., Алексеенко В.Н. // Хим. технология. 2020. Т. 21, № 6. С. 275–281.
- Zavalina O., Dvoeglazov K. // Book of Abstracts. Third Int. Conf. on Radiation and Applications in Various Fields of Research, RAD 2015, Budva, Montenegro June 8–12, 2015. Электронный ресурс http://rad-conference.org/bookAbstracts.php
- Garraway J., Wilson P.D. // J. Less-Common Met. 1984. Vol. 97, N 2. P. 191–203.
- Колтунов В.С., Журавлева Г.И., Шаповалов М.П. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 6. С. 43–48.
- Марченко В.И., Журавлева Г.И., Двоеглазов К.Н., Савилова О.А. // Хим. технология. 2008. Т. 9, № 2. С. 61–67.
- Баранов С.М., Колтунов В.С. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 4. С. 58–66.
- Volk V., Pavlyukevich E., Dvoeglazov K., Podrezova L., Veselov S. // Book of Abstracts. 9th Int. Conference on the Chemistry and Physics of the Actinide Elements ACTINIDES 2013. Karlsruhe, Germany, July 21–26, 2013. P. 1–72.
- 10. Zhou X., Ye G., Zhang H., Li L., Luo F., Meng Z. // Radiochim. Acta. 2014. Vol. 102, N1/2. P. 111–116.
- Колтунов В.С., Тейлор Р., Марченко В.И., Савилова О.А., Двоеглазов К.Н., Журавлева Г.И. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 3. С. 228–233.
- 12. Zelverte A. // Rapp. CEA-R-5443. France, 1988. 142 p.

УДК 541.15:621.039.5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ИОДА В ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ ПЕРВОГО КОНТУРА ЯЭУ С АММИАЧНЫМ ВОДНО-ХИМИЧЕСКИМ РЕЖИМОМ

© 2022 г. Л. Н. Москвин^{*a*}, В. Н. Епимахов^{*б*}, *, С. Н. Орлов^{*б*}, С. Г. Мысик^{*б*}, Р. В. Фоменков^{*б*}, Д. С. Подшибякин^{*б*}

^а Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9 ⁶ Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова, 188540, Сосновый Бор Ленинградской обл. *e-mail: evn@niti.ru

Поступила в редакцию 04.03.2021, после доработки 13.04.2021, принята к публикации 20.04.2021

Статья посвящена определению физико-химических форм радионуклидов иода в теплоносителе первого контура транспортных ядерных энергетических установок (ТЯЭУ) водо-водяного типа с аммиачным водно-химическим режимом. Основной формой существования радионуклидов иода ¹³¹I–¹³⁵I в теплоносителе является иодидная форма. Содержание иодат-ионов составляет 1–2% при концентрации аммиака от 18 до 79 мг/кг. Доля летучих органических и неорганических форм радионуклидов иода, переходящих в газовую фазу из теплоносителя, не превышает 3.3 × 10⁻² и 2.5 × 10⁻⁴ % соответственно.

Ключевые слова: водо-водяной реактор, теплоноситель первого контура, физико-химические формы радионуклидов иода, летучие, органические, неорганические, иодат, иодид, коэффициент очистки теплоносителя.

DOI: 10.31857/S00338311220200586 EDN: FOGWTG

ВВЕДЕНИЕ

Радионуклиды иода являются одними из важнейших продуктов деления, во многом определяющими радиационную опасность ЯЭУ в условиях аварийных ситуаций, связанных с потерей теплоносителя. Повышенная опасность радионуклидов иода объясняется их значительным радиобиологическим воздействием на человеческий организм [1–3] и летучестью ряда физико-химических форм иода, в первую очередь органических (метилиодидной CH₃I и других) [4].

При решении проблемы локализации аварийных выбросов радиоиода необходимо учитывать разную эффективность улавливания отдельных физико-химических форм его существования, что и определяет необходимость получения априорной информации по их распределению в теплоносителе.

Помимо этого изменение доли окисленных форм иода косвенно характеризует эффективность под-

держания водно-химического режима теплоносителя первого контура.

На распределение физико-химических форм радионуклидов иода в теплоносителе первого контура влияют [5, 6]: водородный показатель и окислительно-восстановительный потенциал среды; концентрация в теплоносителе примесей; радиационное поле (мощность работы) реактора.

Необходимо отметить, что большинство существующих исследовательских работ по химии иода в основном контуре ядерно-энергетических установок относятся к кислотному либо нейтральному значению водородного показателя среды [7–10].

В данной работе изучено распределение физико-химических форм радионуклидов иода в теплоносителе в условиях аммиачного водно-химического режима (щелочная среда). Исследована зависимость форм радионуклидов иода как от режимов работы ЯЭУ, так и от содержания примесей теплоносителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение физико-химических форм радионуклидов иода в теплоносителе первых контуров проводили с применением специально разработанных методик. В период исследований ТЯЭУ работала на различных уровнях мощности и режимах работы ионообменных фильтров смешанного действия (ФСД), рН теплоносителя поддерживали в пределах нормируемых значений 9.5-10.5. Эксперименты проводили при концентрации аммиака в пробах от 36 до 79 г/кг, на уровнях мощности 10, 30 и 60% от номинальной ($P, \ \ P_{\rm H}$), а также на остановленном реакторе. Удельная активность радионуклидов иода находилась в диапазоне от 1×10^2 до 1×10^6 Бк/дм³ при времени работы реактора на заданном уровне мощности от 2 до 210 ч и до момента отбора пробы от 1.1 до 50 ч.

Отбор водных проб теплоносителя, выделение всех форм радионуклидов иода и гамма-спектрометрический анализ. Пробы теплоносителя первых контуров отбирали после их проливки для стабилизации состава пробы. Гаммаспектрометрические и радиометрические измерения отобранных проб теплоносителя первого контура выполняли с использованием полупроводникового спектрометра гамма-излучения Гамма-1П и бета-радиометра РКС-02. Погрешность определения не превышала 10%.

Для определения суммарной объемной активности изотопов иода (ΣA_{I}) без учета их форм существования использовали две методики. Первой методикой является экспрессный хроматографический радиохимический метод анализа с использованием блочных сорбентов [11]. На блочном сорбенте, импрегнированном триоктиламином, выделяли радионуклиды, присутствующие в теплоносителе в анионной форме (^{131–135}I, ⁵¹Cr, ⁹⁹Мо и ¹⁸⁷W). Вторая методика определения иода основана на переводе всех химических форм иода, находящихся в пробе теплоносителя, в форму иодид-ионов с последующим их селективным извлечением на ацетилцеллюлозной микропористой мембране, импрегнированной серебром [12]. В качестве подкисляющего и одновременно восстанавливающего реагента используется аскорбиновая кислота.

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

Выделение иодат-ионов из водных проб теплоносителя. Разделение физико-химических форм радионуклидов иода, содержащихся в пробах теплоносителя первого контура, проводили методом фронтальной хроматографии с использованием неорганического ионообменника – оксида висмута(III), нанесенного на гранулированный политетрафторэтилен с размером гранул 0.16-0.25 мм [13]. Для хроматографического разделения проб теплоносителя использовали стеклянную колонку с внутренним диаметром 8 мм, которую заполняли ацетоном и вносили в колонку оксид висмута(III) на политетрафторэтилене с таким расчетом, чтобы высота слоя сорбента составляла около 100 мм. Далее сливали из колонки ацетон, не допуская попадания воздуха в слой сорбента, и промывали колонку 500 см³ дистиллированной воды с расходом 5-10 см³/мин. После данной пробоподготовки через колонку пропускали пробу теплоносителя, подкисленную до pH 3 0.1 М соляной кислотой, при этом на колонке происходило выделение радионуклидов иода, находившихся в теплоносителе в форме иодат-ионов. Данную колонку после окончания разделения передавали на гамма-спектрометрический анализ.

Определение доли иодид-ионов. Объемную активность радионуклидов иода в форме иодиов вычисляли на основании гамма-спектрометрических измерений по формуле

$$A_{\text{иодид}} = \sum A_{\text{I}} - \sum A_{\text{иодат}},$$

где $A_{\text{нодид}}$ – объемная активность радионуклидов иода в пробе в форме иодид-ионов, Бк/л; $\sum A_{\text{I}}$ – суммарная объемная активность радионуклидов иода в пробе, Бк/л; $\sum A_{\text{нодат}}$ – суммарная объемная активность радионуклидов иода в пробе в форме иодатов, Бк/л.

Выделение газообразных форм радионуклидов иода и определение содержание газов. Выделение газовых проб (проб газов, растворенных в теплоносителе) проводили из отобранных проб теплоносителя путем разделения жидкой и газовой фаз, образующихся в условиях, близких к равновесным, при снижении давления и температуры теплоносителя. Остаточное содержание газа в пробе теплоносителя после ее дегазации (при величине газосодержания не менее 1 нл/кг) не превышало 3% от его исходного количества. Общее газосодержание в



Рис. 1. Схема отбора газовой фазы теплоносителя. *1* – микрокомпрессор; *2*, *3*, *9* – вентили; *4* – сорбционная колонка; *5*, *6*, 7 – патрубки; 8 – штуцер; *10* – пробоотборная емкость.

пробе теплоносителя определяли объемно-манометрическим методом. Определение проводили в две стадии: сначала измеряли общее содержание газов объемно-манометрическим методом, затем отбирали пробу газа и в ней измеряли содержание газовых компонентов газохроматографическим методом. Относительная погрешность измерения содержания растворенных газов в диапазоне концентраций от 300 до 3000 мл_{н.у.}/кг не превышала 15 отн%. Основными газообразными компонентами в теплоносителе I контура являлись: азот, водород и предельные углеводороды – метан, этан, пропан, изобутан и нормальный бутан. Содержание кислорода в отбираемых пробах газа за все время испытаний не превышало предела определения 0.01 об%, содержание оксидов углерода находилось на уровне 0.01 об%.

Для отбора пробы газа из теплоносителя использовали пробоотборное устройство, схема которого приведена на рис. 1.

Пробоотбор производили следующим образом. К пробоотборной линии подсоединяли штуцер 8 и с помощью вентиля 9 пробоотборной линии устанавливали расход теплоносителя 0.5–1 дм³/мин. Расход теплоносителя определяли по времени наполнения емкости определенного объема. Далее к штуцеру подсоединяли резиновый шланг, соединенный с

открытым вентилем 3 пробоотборной емкости 10. В течение отбора пробы теплоносителя вентиль 2 держали закрытым. Проба теплоносителя объеом 1-3 л поступала в стеклянную пробоотборную емкость через патрубок 7. Отобранный объем теплоносителя определяли визуально по меткам, нанесенным на пробоотборную емкость. В процессе пробоотбора происходила дегазация пробы и выделяющийся газ через патрубок 6 попадал в сорбционную колонку (рис. 2), где происходило раздельное выделение физико-химических форм радионуклидов иода. Аэрозольную составляющую выделяли на аналитическом фильтре типа АФА-РСП (поз. 3), элементарный иод и иодоводород выделяли на специфическом сорбенте (металлический висмут, поз. 5), иодорганические соединения выделяли на сорбенте марки Силоксид (поз. 6) [6-8].

Эффективность сорбции элементарного иода и иодоводорода при времени контакта 0.3 с при размере гранул 0.5 мм превышает 99.9%, эффективность сорбции иодистого метила при времени контакта 0.3 с и размере гранул 2 мм больше 99.0%. На Силоксиде коэффициент селективности сорбции иода и ¹³³Хе значительно больше 10⁵. Сорбент функционирует при относительной влажности газа до 100% и при температуре до 200°С.

Таблица 1. Доля радионуклидов иода (относительная для каждого радионуклида) в форме иодат-ионов (%) в пробах теплоносителя в зависимости от мощности работы реактора и концентрации аммиака.

1	1 . 1 .								
$P, \%P_{\rm H}$	Концентрация аммиака, мг/кг	¹³¹ I	¹³² I	¹³³ I	¹³⁵ I				
10	49	1.2	_	0.8	0.1				
11	79	<0.1							
17	48	0.9	0.1	0.4	< 0.1				
30	36	_	0.8	0.3	0.5				
30	49	0.2	0.2	0.5	0.3				
30	56	1.2	0.6	0.2	0.2				
60	39	1.4	0.1	0.4	0.2				
60	45	1.2	0.1	0.9	< 0.1				

Определение содержания общего органического и неорганического углерода в пробе теплоносителя проводили с использованием анализатора общего углерода Shimadzu TOC-Vwp методом мокрого окисления персульфатом в условиях УФ облучения с предварительным удалением неорганических форм углерода путем продувки пробы азотом особой чистоты после предварительного подкисления фосфорной кислотой. Условия анализа: объем анализируемой пробы 3 см³, вносимое количество H_3PO_4 5% от объема пробы, время продувки 3 мин, объем раствора персульфата 0.5 см³, время окисления и регистрации пика углекислого газа 5 мин.

Определение ацетат-ионов проводили с использованием ионного хроматографа «Стайер-А» в соответствии с аттестованной методикой измерений массовой концентрации фторидов, ацетатов, хлоридов, нитритов, нитратов, сульфатов и оксалатов при соблюдении следующих условий элюирования: колонка Transginomic AN-2 (250×4.6 мм), элюент 15 мМ раствор NaOH, расход элюента 1.2 см³/мин, температура термостата ячейки кондуктометрического детектора 30°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка доли иодат-ионов в теплоносителе. В табл. 1 представлены значения доли иодат-ионов в суммарном содержании физико-химических форм радионуклидов иода в пробе. Также в табл.1 для

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022



Рис. 2. Схема сорбционной колонки. *1* – крышки, *2* – корпус, *3* – аэрозольный фильтр АФА-РСП, *4* – сетки, *5* – сорбент для улавливания элементарного иода, *6* – сорбент Силоксид.

всех проб приведены концентрации аммиака и уровень мощности реактора на момент отбора пробы.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что изучен достаточно широкий диапазон концентраций аммиака: 36-79 мг/кг (допустимое значение параметра согласно норам ВХР составляет 10-100 мг/кг). Рассмотренный диапазон концентраций аммиака отвечает разбросу значений pH (25°C) 9.9-10.4 (допустимое значение параметра согласно норам ВХР 9.00-10.5). Также рассмотрен широкий набор значений уровня мощности реактора – максимальное и минимальное значения различаются в 6 раз (от 10 до 60% от номинального уровня мощности). При этом во всех рассмотренных случаях доля иодат-ионов в суммарном содержании всех физико-химических форм каждого радионуклида иода при работе реактора на стационарном уровне мощности не превышает 1.4%. В целом разброс значений относительного содержания иодат-ионов в теплоносителе, по-видимому, отвечает погрешности определения параметра.

Химический процесс, приводящий к формированию иодат-ионов в условиях щелочного ВХР, можно писать следующим набором реакций:

$$I_2 + 2OH^- \rightarrow I^- + OI^- + H_2O \tag{1}$$

$$I^- + H_2O_2 \rightarrow IO^- + H_2O, \qquad (2)$$

$$I^- + 2OH^{\bullet} \rightarrow HIO + OH^- \rightarrow IO^- + H_2O,$$
 (3)

$$3\mathrm{IO}^{-} \rightarrow 2\mathrm{I}^{-} + \mathrm{IO}_{3}^{-}, \qquad (4)$$

$$IO^- + nOH^{\bullet} \rightarrow IO_3^-.$$
 (5)

При этом, согласно работе [14], определяющее значение для образования иодат-иона имеет реакция (4). Таким образом, минимальное содержание окисленных форм иода при всех рассмотренных уровнях содержания аммиака в теплоносителе и при всех режимах работы ЯЭУ на стационарных уровнях мощности свидетельствует о практически полном отсутствии в теплоносителе соединений-окислителей (в частности пероксида водорода) и об эффективном подавлении процесса радиолиза теплоносителя, т.е. о стабильности поддержания восстановительного водно-химического режима первого контура.

Определение доли иодат-ионов при снижении мощности реактора и при останове. Исследования трансформации форм радионуклидов иода в теплоносителе при переходных режимах работы реакторной установки, включая останов, были проведены при маневрах мощности реактора 30%, 10%, МКУ (минимально контролируемый уровень мощности) и 0%. В табл. 2 приведены данные по изменению относительного содержания иодат-ионов в теплоносителе, рассчитанные по сравнительно долгоживущим радионуклидам ¹³¹I, ¹³³I и ¹³⁵I.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что содержание иодат-ионов в теплоносителе при переходе реактора с мощности 30% на мощность 10% не изменяется. При уменьшении мощности реактора с 10% до МКУ доля иодат-ионов заметно возрастает. После останова тенденция к увеличению относительного содержания иодат-ионов сохраняется и достигает 24.7% по нуклидам ¹³¹I и ¹³³I.

Аналогичный рост доли иодат-ионов в сумме всех физико-химических форм при останове наблюдается на реакторах типа PWR с борно-литиевым водно-химическим режимом первого контура. В работе [15] представлен обзор экспериментальных результатов, свидетельствующих о росте содержания иодат-ионов при останове реактора типа PWR. Авторы работы [15] объясняют эффект роста доли иодат-ионов при останове влиянием температуры на окислительно-восстановительный потенциал теплоносителя. По аналогии можно предположить, что и на ТЯЭУ при останове происходит некоторое снижение восстановительного потенциала среды, **Таблица 2.** Зависимость содержания радионуклида в виде иодат-ионов относительно суммарного содержания радионуклида в теплоносителе от мощности работы реактора

		Доля иодат-ионов					
№ пробы		относительно					
		i	количес	тва			
	$P, \mathscr{N}P_{H}$	pa,	ционукл	ида в			
		теп.	поносит	еле, %			
		¹³¹ I	¹³³ I	¹³⁵ I			
1	30	1.2	1.4	1.8			
2	10	1.2	0.8	1.1			
3	МКУ	7.1	3.6	3.3			
4	0 (27 ч после останова)	13.4	21.2	—			
5	0 (70 ч после останова)	24.7	—	_			

приводящее к росту окисленных форм (вероятно, как следствие роста содержания в теплоносителе пероксида водорода исходя из реакций (1)–(5)).

Анализ химического состава газов в первом контуре. За все время испытаний газовый режим ЯЭУ оставался стабильным, содержание кислорода в теплоносителе и в газе компенсатора объема находилось на минимальном уровне. На стационарный уровень установка выходила через 60-70 сут с начала работы на энергетических уровнях мощности. Концентрации газов, растворенных в теплоносителе, находились в следующих диапазонах: гелий от 0.01 до 0.28, водород от 28.7 до 155, кислород от 0.01 до 0.19, азот от 72 до 1770, углекислый газ от 0.0006 до 0.003, метан от 0.001 до 1.66 мл_{н у}/кг. Кроме метана при испытаниях определяли и другие углеводороды. В табл. 3 приведены минимальные и максимальные относительные доли метана, этана, пропана и бутанов во всех циклах.

Из табл. З видно, что соотношение предельных углеводородов практически не менялось во всех циклах испытаний. При работе реактора происходит термолиз и радиолиз органических примесей в теплоносителе I контура с образованием предельных газообразных углеводородов от метана до бута-

Таблица 3. Относительные доли предельных углеводородов, продуктов разложения органических примесей

Значения	Относительная доля, %									
	Метан	Этан	Пропан	Изобутан	н-Бутан					
Минимальные	92.90 ± 0.13	4.90 ± 0.12	1.14 ± 0.08	0.49 ± 0.05	0.09 ± 0.02					
Максимальные	94.05 ± 0.35	4.20 ± 0.38	1.54 ± 0.02	0.56 ± 0.18	0.15 ± 0.01					

Физико-химические формы	¹³¹ I	¹³² I	¹³³ I	¹³⁴ I	¹³⁵ I
Органические	3.3×10^{-2}	1.3×10^{-3}	1.4×10^{-2}	1.9×10^{-2}	3.0×10^{-2}
Неорганические	2.1×10^{-2}	1.6×10^{-3}	2.4×10^{-2}	1.1×10^{-2}	$2.7 imes 10^{-2}$

Таблица 4. Максимальная доля (%) летучих органических и неорганических форм иода, перешедших из теплоносителя в газовую фазу при дегазации пробы

на. Основным компонентом является метан, относительная доля которого составляет около 93–94%, доля этана – 4.2–4.9%. Также замечено, что при остановке реактора содержание предельных углеводородов в теплоносителе I контура снижается практически до нуля из-за пиролиза углеводородов.

Таким образом, в опытах по исследованию распределения физико-химических форм радионуклидов иода в теплоносителе и его зависимости от содержания примесей (в первую очередь органических) состав данных примесей в теплоносителе был достаточно постоянным. Содержание летучих органических соединений в теплоносителе не превышало 7×10^{-5} моль/кг (1.66 мл_{н.у.}/кг) и в основном было обусловлено присутствием в контуре метана. Таким образом, можно ожидать, что содержание летучих органических форм радионуклидов иода в теплоносителе первого контура ТЯЭУ также крайне низкое.

Определение летучих форм радионуклидов иода в газовой фазе теплоносителя. В табл. 4 представлены обобщенные значения доли летучих органических и неорганических форм иода, перешедших из теплоносителя в газовую фазу при дегазации пробы.

Из данных табл. 4 видно, что максимальная доля органических форм изотопов $^{131-135}$ I в газовой фазе крайне мала и не превышает 3.3×10^{-2} %, находясь в диапазоне 1.3×10^{-3} – 3.3×10^{-2} %. Доля неорганических форм радионуклидов иода $^{131-135}$ I охватывает диапазон от 1.6×10^{-3} до 2.7×10^{-2} %. Таким образом, доля летучих органических и неорганических форм радионуклидов иода, переходящих в газовую фазу при дегазации пробы теплоносителя, от суммарной активности всех физико-химических форм радионуклидов иода не превышает 3.3×10^{-2} и 2.4×10^{-2} % соответственно.

Столь низкое содержание летучих форм иода объясняется аммиачным водно-химическим режимом теплоносителя. Летучие неорганические

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

формы иода – иодоводород и молекулярный иод. Однако щелочная среда, отвечающая аммиачному ВХР, ограничивает образование молекулярного иода. В статье [14] показано, что выход реакции образования молекулярного иода при переходе к рН 9 падает практически до нуля. Кроме того, в щелочных условиях образующийся молекулярный иод активно гидролизуется по реакции

$$I_2 + 2OH^- \rightarrow I^- + OI^- + H_2O$$
 (6)

Приведенный факт подтверждается данными статьи [16], в которой показано, что в щелочных условиях (pH \approx 9) летучие формы радионуклидов иода, образовавшиеся в основном контуре реактора, полностью разлагаются. Летучесть иодоводорода в условиях щелочного ВХР также будет находиться на низком уровне.

Аналогично, в условиях щелочной среды, отвечающей аммиачному ВХР, метилиодид (основная органическая форма существования иода) быстро гидролизуется по реакции [14]

$$CH_3I + OH^- \rightarrow CH_3OH + I^-.$$
 (7)

Как было отмечено в предыдущем разделе статьи, низкое содержание летучих органических форм радионуклидов иода в теплоносителе первого контура обусловлено низким содержанием в первом контуре самих летучих органических соединений.

В табл. 5 представлены предельные значения относительного содержания летучих органических и неорганических форм иода в теплоносителе, переходящих в газовую фазу при дегазации пробы, а также содержание в теплоносителе метана, ацетат-иона и общего органического углерода.

Примечание: $c(CH_4)$ – концентрация метана в теплоносителе; $c(CH_3COO^-)$ – концентрация ацетат-ионов в теплоносителе; c(OOY) – концентрация общего органического углерода в теплоносителе; δ – максимальное относительное содержание летучих органических и неорганических форм иода в теплоносителе, переходящих в газовую фазу при

дегазации пробы; прочерк означает, что измерения данного показателя не производилось.

Из табл. 5 видно, что однозначной корреляции между максимальным относительным содержанием летучих форм иода, переходящих в газовую фазу при дегазации пробы, и содержанием в теплоносителе общего органического углерода и ацетат-иона не наблюдается. В то же время при изменении содержания метана в пределах от 0.25 до 0.50 мл_{н у}/кг максимальное относительное содержание летучих органических и неорганических форм иода в теплоносителе, переходящих в газовую фазу при дегазации пробы, сохранялось примерно на одном уровне 0.002-0.003 %, а при возрастании концентрации метана до 1.02 мл_{н у}/кг увеличивалось в 10 раз до 0.03%. Таким образом, можно предположить, что при более высоком содержании летучих органических примесей в теплоносителе (низком качестве поддержания водно-химического режима) содержание летучих форм иода в первом контуре может возрастать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Преобладающей химической формой иода в теплоносителе первого контура при работе реактора с аммиачным водно-химическим режимом на мощности является нелетучая иодидная форма (98% и более). Доля летучих органических и неорганических форм радионуклидов иода, переходящих в газовую фазу при дегазации проб теплоносителя ТЯЭУ, не превышает 3.3×10^{-2} и 2.4×10^{-2} % от общего содержания иода соответственно. Низкое содержание летучих форм иода объясняется аммиачным водно-химическим режимом теплоносителя и является его важным достоинством, обеспечивающим радиационную безопасность при эксплуатации ТЯЭУ.

При всех уровнях содержания аммиака в теплоносителе и всех рассмотренных режимах работы ЯЭУ на мощности в контуре содержание окисленных форм иода находится на крайне низком уровне – доля иодат-ионов в суммарном содержании всех физико-химических форм радионуклидов иода не превышает 1.4%. Данный факт свидетельствует о стабильности поддержания восстановительного

№ пробы	<i>с</i> (СН ₄), мл _{н.у.} /кг	<i>с</i> (CH ₃ COO ⁻), _{мкг/дм³}	<i>с</i> (ООУ), мкг/дм ³	δ, %						
1	_	20	90	_						
2	_	41	128	_						
3	1.02	26	153	0.030						
4	_	28	153	_						
5	_	31	113	_						
6	0.50	26	100	0.003						
7	0.25	14	131	0.002						
8	0.56	24	146	0.001						
9	0.48	_	_	0.001						
		1	1							

водно-химического режима теплоносителя первого контура.

Рост доли иодат-ионов в суммарном содержании всех физико-химических форм радионуклидов иода в теплоносителе при останове реактора, по-видимому, связан с изменением окислительно-восстановительного потенциала среды в результате процессов, протекающих при выводе установки с мощности. Аналогичная ситуация наблюдается и в первом контуре реакторов типа PWR с борно-литиевым BXP при их останове.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.х.н. Ю.В. Цапко и к.х.н. А.И. Горшкову. Особый вклад в получение результатов и анализ работы внес скоропостижно скончавшийся к.т.н. В.В. Четвериков (1953–2018).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в инициативном порядке на собственные средства Научно-исследовательского технологического института им. А.П. Александрова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Таблица	5.	Содержание	органических	соединений	И
летучих d	on	и иола в тепло	оносителе перво	ого контура	

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ИОДА В ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ ПЕРВОГО КОНТУРА ЯЭУ 157

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Weterings P.J.J.M., Loftus C., Lewandowski T.A. // Toxicol. Lett. 2016. Vol. 257. P. 38–43.
- Sawka A.M., Brierley J.D., Tsang R.W., Thabane L., Rotstein L., Gafni A., Straus S., Goldstein D.P. // Endocrinol. Metab. Clin. N. Am. 2008. Vol. 37. P. 457– 480.
- Park H.S., Roman S.A., Sosa J.A. // Cancer. 2010. P. 20– 30.
- Girault N., Payot F. // Ann. Nucl. Energy. 2013. Vol. 61. P. 143–156.
- Lin C-C., Chao J-H. // J. Nucl. Sci. Technol. 2009. Vol. 46. P. 1023–1031.
- Wren J.C. // The First European Review. Meet. on Severe Accident Research. France, 2005.11 p.
- Pecthl S., Schmitz G., von Clasow R. // At. Chem. Phys. 2007. N 7, P. 1381–1393.

- Xerri B., Canneaux S., Louis F., Trincal J., Cousin F., Badawi M., Cantrel L. // Comput. Theor. Chem. 2012. Vol. 990. P. 194–208.
- Cantrel L., Louis F., Cousin F. // Ann. Nucl. Energy. 2013. Vol. 61. P. 170–178.
- 10. *Girault N., Fiche C., Bujan A., Dienstbier J.*// J. Nucl. Eng. Des. 2009. Vol. 239. P. 1162–1170.
- Москвин Л.Н., Мельников В.А., Четвериков В.В., Глушков С.В. // Радиохимия. 1986. Т. 28, № 2. С. 208– 212.
- 12. Епимахов В.Н., Мысик С.Г., Четвериков В.В. Патент РФ № 2225648. 2003 // Б.И. № 7.
- 13. Мельников В.А., Москвин Л.Н., Четвериков В.В. // Радиохимия. 1983. Т. 25, № 5. С. 675–679.
- Lin C-C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. Vol. 43. P. 1101– 1107.
- Tigeras A., Bachet M., Catalette H., Simoni E. // Prog. Nucl. Energy. 2012. Vol. 53. P. 504–515.
- 16. Simondi-Teisseire B., Girault N., Payot F., Clement B. // Ann. Nucl. Energy. 2013. Vol. 61. P. 157–169.

УДК 546.799

КАМНЕЛИТЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СПЛАВА БАЗАЛЬТА С УРАНСОДЕРЖАЩИМ СИЛИКАГЕЛЕМ

© 2022 г. В. В. Кулемин, К. В. Мартынов, Е. П. Красавина, И. А. Румер, С. А. Кулюхин*

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

Поступила в редакцию 27.08.2020, после доработки 17.12.2021, принята к публикации 23.12.2021

Исследовано распределение урана между различными фазами камнелитых матриц, полученных в результате сплавления базальта и урансодержащих коллекторов на основе SiO₂. Установлено, что в результате сплавления базальта с SiO₂ получаются матрицы, содержащие в качестве основных фаз стекло, кварц и шпинель. Изучение физико-химических свойств коллекторов на основе SiO₂, содержащего 30 мас% UO₂(NO₃)₂, показало, что после их термической обработки при температуре 973 К уран в них находится только в виде UO₃. Оценена величина выщелачивания урана в H_2O из SiO₂ после его термической обработки, а также из его сплава с базальтом.

Ключевые слова: каменное литье, силикагель, уран, выщелачивание.

DOI: 10.31857/S003383112202006X, EDN: FOKXWD

В настоящее время в качестве матриц для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) применяют в основном два типа стекла – алюмофосфатное и боросиликатное; в качестве перспективных также рассматриваются другие типы стекол, например, алюможелезофосфатное, теллуровое и др. [1–4]. Кроме того, для иммобилизации ВАО предлагаются различные по составу керамические и минералоподобные матрицы [1, 5–9].

В работах [10–15] изучалась возможность использования природного базальта в качестве флюса при остекловывании РАО. В частности, была разработана стеклокерамика на основе базальта. Базальт сплавляли с РАО (кальцинатом, золой печи сжигания, трансурановыми отходами и т.п.) при температурах 1573–1673 К, затем проводили термообработку для нуклеации и кристаллизации при 873–973 К в течение 0.5–1 ч и 1173–1223 К в течение 4–8 ч соответственно. В зависимости от состава РАО основными кристаллическими фазами в стеклокерамике были авгит, шпинели (магнезиоферрит, магнетит, герцинит), псевдобрукит, повеллит, фторапатит и др.

Так называемые «боробазальтовые» стеклокерамики представляют собой продукты остекловывания РАО с горными породами и борсодержащими добавками [14–17]. Они включают сложный набор кристаллических фаз (пироксены, фельдшпатоиды, гематит и др.). Материалы обладают достаточно высокой химической устойчивостью, но после отжига при температурах 673–1073 К устойчивость снижается, причем особенно сильно увеличиваются скорости выщелачивания цезия и стронция [14]. Показана возможность включения в такие матрицы до ~5–7 мас% PuO₂ [15].

Существенным недостатком работ [10-17] являлся тот факт, что все операции проводились с радиоактивными порошками. Технологические операции с порошками, тем более радиоактивными, создают много сложностей в том числе связанных с безопасностью производства. В работе [18] предложено использовать вместо радиоактивных порошков коллекторы на основе Al₂O₃, содержащие оксиды радиоактивных элементов. Изучение фазового состава камнелитых матриц, полученных в результате сплавления базальта и урансодержащих коллекторов на основе Al₂O₃, показало, что в результате сплавления базальта с Al₂O₃, содержащим UO₃, получаются матрицы, содержащие в качестве основных фаз стекло, плагиоклаз и шпинель [18]. Кроме того, присутствуют также фазы ильменита

и непрореагировавшего Al₂O₃. Именно две последние фазы и обогащены ураном.

В литературе имеются данные о применении силикагелей в качестве коллекторов радиоактивных материалов [19–21]. В связи с этим представляло интерес исследовать распределение радиоактивных элементов в камнелитых матрицах, полученных при сплавлении базальта с силикагелем, содержащим радиоактивные элементы. В качестве исследуемого элемента был выбран уран, который встречается в различных количествах практически во всех видах РАО, образованных при переработке ОЯТ [22]. В дальнейшем предполагается расширить перечень радионуклидов, в том числе для изучения их влияния на фазовый состав, структуру и свойства камнелитой матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ марки х.ч., дистиллированную воду, гранулированный силикагель марки КСКГ (ГОСТ 3956–76) с размером гранул 1–3 мм. SiO₂ использовался в экспериментах без какой-либо механической обработки.

Импрегнирование гранулированных SiO₂ проводили методом пропитки матриц водными растворами UO₂(NO₃)₂ с последующим модифицированием прекурсоров. Объем раствора составлял ~50% свободного объема SiO₂. Количество UO₂(NO₃)₂ в водном растворе соответствовало его содержанию в гранулированных SiO₂, равному 30 мас%. Модифицирование прекурсоров проводили путем их нагревания на воздухе в течение 5 ч при температуре 973 К. Во всех исследованных прекурсорах содержание урана составляло ~14.3 мас%.

В работе исследованы камнелитые матрицы, полученные сплавлением порошкообразного базальта с SiO₂ как чистым, так и содержавшим уран.

Для приготовления исходной смеси куски базальта измельчали до порошкообразного состояния с помощью щековой мельницы. Готовили для сплавления исходные смеси, в которых массовое отношение базальт : коллектор равнялось 1 : 1.

Плавление проводили в корундовых тиглях на воздухе при медленном нагревании до температуры 1623 К с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Нагревание проводили в

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

муфельной печи ЭКПС (Россия). После полного охлаждения из образовавшейся камнелитой матрицы вырезали образцы для проведения физико-химических исследований. В исследованных камнелитых матрицах содержание урана составляло ~7.2 мас%.

Элементный состав камнелитых матриц, полученных сплавлением базальта с чистым и урансодержащим SiO₂, изучали методом рентгеноспектрального микроанализа, который выполняли на цифровом сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega II XMU (Чехия) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford Instruments INCA Energy 450 (Великобритания) и детекторами вторичных и обратнорассеянных электронов для получения изображений. Правильность анализа контролировали путем сравнения со стандартными образцами. Результаты анализов рассчитывали с помощью программы INCA Suite v. 4.15 из пакета программ The Microanalysis Suite Issue 18d + SP3.

Рентгенограммы модифицированных прекурсоров SiO₂, содержащих уран, получали на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы Malvern Panalytical (Нидерланды) при следующих параметрах: излучение Cu K_{α} (длина волны 1.5418 Å), Ni фильтр, 40 кВ, 15 мА. Для каждого образца порошковые рентгенограммы снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.27 с⁻¹ и шаге сканирования 20, равном 0.011°.

Эксперименты по выщелачиванию урана из SiO₂, а также камнелитых матриц, полученных сплавлением SiO₂ с базальтом, в H₂O проводили при температуре 298 К в течение 24 ч. В работе использовали образцы размером $5 \times 5 \times 5$ мм. Содержание урана в выщелатах определяли методом масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре марки iCAP Qc (Thermo Scientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения в обратнорассеянных электронах образца камнелитой матрицы, полученного в результате сплавления базальта с SiO₂, не содержавшим урана, при 1573 К на воздухе в течение 5 ч, а в табл. 1 – элементный состав соответствующей матрицы в пересчете на окКУЛЕМИН и др.

Ŧ	Номер на		Оксид (мас%)										
Фаза	рис. 1	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Сумма	
Шпинель	1	0.14	16.04	3.51	0.34	0.02		0.29	43.82	0.89	32.68	97.73	
	2		15.66	2.66	0.43	0.10	0.16	0.38	45.34	0.33	31.30	96.35	
Стекло	4	1.64	6.25	10.09	58.41	0.56	8.86	1.78	0.19	0.14	8.58	96.50	
	9	1.78	7.77	9.01	59.87	0.57	10.27	1.38	0.24	0.28	8.06	99.22	
	12	1.56	8.06	9.41	61.28	0.59	9.68	1.42	0.07	0.05	8.24	100.36	
	14	1.32	7.50	9.22	57.92	0.37	9.53	1.37	0.28		8.23	95.76	
Кварц	3	0.92	0.46	2.84	91.09	0.06	1.52	0.28		0.08	1.46	98.70	
	8	0.60	0.03	1.30	97.01	0.04	0.30	0.38	0.03		0.29	99.98	
	10	0.80	0.12	2.00	91.74		0.72	0.38	0.15		0.23	96.14	
	13	0.85	0.06	1.81	96.53	0.03	0.32	0.24			0.58	100.43	
Среднее	16	1.54	5.14	6.03	63.62	0.38	3.87	0.93	5.81	0.13	11.03	98.48	

Таблица 1. Элементный состав камнелитых матриц, полученных в результате сплавления базальта с SiO₂ в массовом отношении 1 : 1, в пересчете на оксиды

сиды. Данные по элементному составу приведены для матрицы, полученной в результате сплавления базальта с SiO_2 в массовом соотношении 1 : 1. Полученный сплав содержит 3 фазы: шпинель, стекло и кварц.

Как и в случае сплавления базальта с Al_2O_3 [18], основные количества Mg, Cr, Mn и Fe находятся в фазе шпинели, содержащей в качестве примесных ионов Ti. Содержание Al в фазе шпинели незначительно, что подразумевает его практически полное замещение в составе шпинели ионами Cr^{3+} и Fe³⁺. Форма зерен шпинели свидетельствует о неполном растворении в расплаве кристаллов, содержащихся в исходном каменном литье (базальте).

Присутствие заметных количеств Na, K, Ca, Ti и Fe в фазе стекла по сравнению с фазами шпинели и кварца подразумевает образование сложного по составу стекла. Поскольку содержание Al и Fe близко между собой, то можно предположить образование Mg–Ca алюможелезосиликатного стекла, обогащенного K, Na и Ti.

Образование фазы кварца связано, по-видимому, с кристаллизацией из пересыщенного кремнеземом расплава при его медленном охлаждении. Как видно из табл. 1, фаза кварца практически не содержит примесных ионов. Максимальное содержание не превышает ~3 мас%. Таким образом, в результате сплавления порошкообразных базальта и SiO₂ образуются фаза шпинели, обогащенная Cr и Fe, фаза Mg–Ca алюможелезосиликатного стекла, обогащенного K, Na и Ti, а также фаза кварца, практически не содержащая примесных ионов.

В работе [18] отмечено, что при сплавлении базальта с нитратом урана наблюдалось сильное газовыделение, в результате которого происходило



Рис. 1. СЭМ-изображение в обратнорассеянных электронах образца сплава базальта с SiO₂ (порошок) в массовом отношении 1 : 1. Цифрами обозначены точки проведения анализа; то же на рис. 3.

A	Номер на Оксид (мас%)												
Фаза	рис. 3	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	UO ₃	Сумма
Фрагмент SiO ₂	1		0.39	0.19	38.45		4.67		0.04	0.02	0.65	56.64	101.04
	2	0.27	0.63	0.98	53.35		2.17	0.21	0.11		2.00	13.65	73.36
	3	0.72	4.30	4.39	72.04	0.25	4.36	0.86	0.21	0.13	3.31	5.70	96.27
	4	0.10	0.40	0.57	93.62			0.09	0.19		1.57	1.75	98.3
	5	0.11	0.22	0.60	65.43	0.13	0.37	0.08			0.50	7.48	74.93
	6	0.25	0.12	0.54	69.56		0.14	0.02	0.01		0.21	1.03	71.9
Фрагмент SiO ₂ (среднее)	7	0.30	0.95	1.46	86.29	0.18	1.48	0.30		0.21	1.67	7.25	100.09
Дендритовидные кристаллы	9	1.13	11.92	6.47	51.95	0.46	12.51	0.71	0.06	0.21	7.78	2.58	95.79
Стекло І	11	1.98	1.93	8.49	58.91	1.10	4.78	1.27		0.13	6.40	10.95	95.94
(обогащенное U)	12	2.43	1.83	9.52	57.61	0.89	4.88	1.41		0.16	5.14	14.47	98.33
	13	1.98	2.83	8.33	59.11	1.14	5.44	0.93	0.07	0.09	7.28	9.16	96.36
Стекло II	14	2.27	4.43	8.59	55.72	1.01	6.63	1.16	0.27	0.05	7.00	8.89	96.01
(базальтовое)	15	1.91	4.93	9.73	55.75	0.69	7.68	1.32		0.21	7.29	8.85	98.35
Шпинель	16		18.62	4.79	0.59		0.19	0.83	14.03	0.52	55.95		95.56
	17	0.35	11.83	3.83	1.94	0.06	0.29	1.30	5.39	0.31	64.27		89.57

Таблица 2. Элементный состав фаз образца камнелитой матрицы, полученного в результате сплавления базальта с SiO₂, содержавшим уран, в массовом отношении 1 : 1, в пересчете на оксиды

образование пористой матрицы с большими кавернами. При этом было установлено, что при сплавлении базальта с коллектором, содержащим соединения урана, происходит образование монолитной



Рис. 2. Порошковая рентгенограмма силикагеля, содержащего 30 мас% $UO_2(NO_3)_2$, после термической обработки на воздухе при 973 К в течение 5 ч (* – рефлексы UO_3 [23]).

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

матрицы. Учитывая результаты работы [18], для сплавления с базальтом мы использовали матрицы на основе SiO₂.

Исследование порошковых дифрактограмм SiO₂, содержащей 30 мас% UO₂(NO₃)₂, после прокаливания на воздухе в течение 5 ч при 973 К показало, что уран в составе матрицы находится в виде UO₃ (рис. 2) [23].

На рис. 3 приведено СЭМ-изображение образца камнелитой матрицы, полученной в результате сплавления базальта с SiO₂, содержавшим уран, при 1623 К на воздухе в течение 5 ч, а в табл. 2 – элементный состав фаз этого образца в пересчете на оксиды.

В результате сплавления базальта с SiO₂, содержавшим уран, образуются камнелитые матрицы, основными фазами которых являются не расплавившиеся фрагменты SiO₂, обрамленные дендритовидными кристаллами, и базальтовое стекло с включениями новообразованных кристаллов шпинели (рис. 3).



Рис. 3. СЭМ-изображение в обратнорассеянных электронах образца сплава базальта с SiO₂, содержавшим уран, в массовом отношении 1 : 1.

Высокое содержание урана в SiO₂ обусловлено тем фактом, что уран в систему вносили в виде SiO₂—14.3 мас% U, который не полностью растворился в расплаве базальта. Кроме урана фрагменты SiO₂ локально обогащены Ca, Mg, Al, Ti, Fe, что отражается на их валовом составе (табл. 2).

На границе включений SiO₂ присутствуют дендритовидные кристаллы. При этом они есть не только в кайме включения, но и распределены по стеклу, только там они мельче. Относительно их минеральной принадлежности что-то конкретное сказать затруднительно. По элементному составу они обогащены Mg и Ca и обеднены Al, Si и U относительно базальтового стекла.

Также в системе присутствуют два типа стекла: тип I – стекло, образовавшееся из расплава при кристаллизации дендритовидных кристаллов; тип II – базальтовое стекло.

Поскольку в дендритовидных кристаллах урана меньше, чем в фазе базальтового стекла, можно сделать вывод о том, что при образовании дендритовидных кристаллов уран отжимается в расплав и обогащает стекло вокруг кристаллов относительно его содержания в базальтовом расплаве и стекле. Фаза шпинели вообще не содержит урана. В ней содержится меньше Cr и больше Fe, чем в первичной базальтовой шпинели, описанной выше.

Несмотря на то, что во фрагменте SiO_2 есть участки с достаточно высоким содержанием урана, валовое содержание урана в нем близко к содержанию урана в фазе базальтового стекла. Полученные данные подтверждают вывод о том, что при растворении SiO_2 в расплавленном базальте происходит равномерное распределение урана по матрице.

Представляло интерес изучить степень удержания урана в синтезированных образцах при их кратковременном контакте с водой и сравнить их с аналогичными данными для SiO₂–14.3 мас% U.

В результате проведенных исследований установлено, что через 24 ч контакта SiO₂-14.3 мас% U в виде кубиков размером $5 \times 5 \times 5$ мм с H₂O при 298 К скорость выщелачивания урана из исследованных образцов равняется ~7.3 × 10^{-4} г_U/(г_{матрины}·сут). Одновременно было установлено, что скорость выщелачивания урана в воду из КЛ-7.2 мас% U равняется $\sim 2.5 \times 10^{-7} \, \Gamma_U / (\Gamma_{\text{матрицы}} \cdot \text{сут})$. В результате сплавления базальта с SiO₂, содержавшим UO₃, степень выщелачивания урана в воду из камнелитой матрицы уменьшается более чем на 3 порядка. Существуют несколько причин снижения степени выщелачивания урана в воду при переходе от SiO₂ к камнелитым матрицам. Во-первых, камнелитая матрица имеет несопоставимо меньшую пористость по сравнению с SiO₂. Снижение количества пор приводит к бо́льшему затруднению проникновения воды внутрь матрицы к фазам, содержащим уран. Во-вторых, в отличие от SiO₂, в котором уран находится в виде UO₃, в камнелитой матрице уран может входить в структуру стекла и минералов, имеющих меньшую растворимость в воде по сравнению с UO₃. При возможном практическом применении результатов работы необходимо исследовать скорость выщелачивания в соответствии с ГОСТом 29114-91.

В заключение необходимо отметить, что в результате сплавления базальта с SiO₂, содержащим радиоактивные элементы, могут быть получены стекломинеральные матрицы, которые в перспективе могут заменить стекло в процессах иммобилизации РАО. Использование коллекторов на основе SiO₂ позволит исключить трудоемкие процессы манипуляций с радиоактивными порошками с микро- и наноразмерными частицами. Это особенно важно при работе с ВАО, содержащими актиниды (Np, Pu), Cs и Sr.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенофазовый анализ проведен на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы Malvern Panalytical (Нидерланды) Центра коллективного пользования физическими методами исследования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Полуэктов П.П., Суханов Л.П., Матюнин Ю.И. // Росс. хим. журн. 2005. Т. 49. № 4. С. 29.
- Блохин П.А., Дорофеев А.Н., Линге И.И., Меркулов И.А., Сеелев И.Н., Тихомиров Д.В., Уткин С.С., Хаперская А.В. // Радиоактивные отходы. 2019. № 2 (7). С. 49.
- Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Prusakov I.L., Kadyko M.I., Averin A.A., Nikonov B.S. // J. Non-Cryst. Solids. 2019. Vol. 512. P. 81.
- Jae-Young Pyo, Cheong Won Lee, Hwan-Seo Park, Jae Hwan Yang, Wooyong Um, Jong Heo // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 493. P. 1.
- Materials for Nuclear Waste Immobilization / Eds M.I. Ojovan, N.C. Hyatt. Basel: MDPI, 2019. 220 p.
- Меркушкин А.О. Получение химически устойчивых матриц для иммобилизации актиноидной фракции ВАО: Дис. ... к.х.н.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. 198 с.
- Стефановский С.В., Юдинцев С.В. // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 9. С. 962.
- Yudintsev S., Stefanovsky S., Nikonov B., Stefanovsky O., Nickolskii M., Skvortsov M. // J. Nucl. Mater. 2019. Vol. 517. P. 371.

- Малинина Г.А. Строение и гидролитическая устойчивость самарий-, гафний- и урансодержащих стеклокристаллических материалов для иммобилизации твердых радиоактивных отходов: Дис. ... к.х.н. М.: Радон, 2016. 117 с.
- Ершов Б.Г., Минаев А.А., Попов И.Б., Юрик Т.К., Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Ровный С.И., Гужавин В.И. // Вопр. радиац. безопасности. 2005. № 1. С. 13.
- 11. Саидл Я., Ралкова Я. // Атом. энергия. 1966. Т. 10. С. 285.
- Lebeau M.-J., Girod M. // Am. Ceram. Soc. Bull. 1987. Vol. 66. P. 1640.
- Welch J.M., Schuman R.P., Sill C.W., Kelsey P.V. Jr., Henslee S.P., Tallman R.L., Horton R.M., Owen D.E., Flinn J.E. // MRS Online Proc. Library Archive. 1981. Vol. 6: Symp. D—Scientific Basis for Nuclear Waste Management IV. P. 23–30. https://doi.org/10.1557/PROC-6-23
- 14. *Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Попов И.Б., Ершов Б.Г. //* Радиохимия. 2009. Т. 51. С. 63.
- 15. *Matyunin Yu.I., Alexeev O.A., Ananina T.N. //* GLOBAL 2001 Int. Conf. on Back End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions. Paris, 2001. CD-ROM.
- 16. Попов И.Б., Иванов В.В., Кузнецов Д.Г., Ершов Б.Г. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 5. С. 454–457.
- 17. *Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Попов И.Б., Ершов Б.Г.* // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 2. С. 178–181.
- Martynov K.V., Kulemin V.V., Gorbacheva M.P., Kulyukhin S.A. // Ann. Nucl. Energy. 2021. Vol. 163. Paper N 108555.
- Dzekun E.G., Korchenkin K.K., Mashkin A.N., Kolupaev D.N., Nardova A.K., Parfanovich B.N., Filippov E.A. // Proc. Int. Conf. on Decommissioning and Decontamination and on Nuclear and Hazardous Waste Management (Spectrum'98). Denver, USA, Sept. 13–18, 1998. Vol. 1. P. 732.
- Egorov N.N., Nardova A.K., Filippov E.A., Starchenko V.A. // Proc. Int. Conf. «Waste Management 1999» (WM'99). Tucson, USA, Feb. 28–March 4, 1999. P. 43.
- Корченкин К.К., Машкин А.Н., Дзекун Е.Г., Парфанович Б.Н., Филиппов Е.А. Использование силикагеля для промежуточного хранения долгоживущих радионуклидов. http://www.iaea.org/inis/collection/ NCLCollectionStore/_Public/33/026/33026304.pdf (дата посещения: 20.01.2021).
- Praveena N., Jena Hr., Bera S., Kumar R., Jha S.N., Bhattacharyya D. // Prog. Nucl. Energy. 2021. Vol. 131. Article N 103579. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103579
- 23. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-012-0043, UO₃.

УДК 542.61:546.65/66

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ БИС-КАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДОВ НА ЭКСТРАКЦИЮ РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2022 г. А. Н. Туранов^{а,*}, В. К. Карандашев⁶, А. Н. Яркевич⁶

^а Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2 ⁶ 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 *e-mail: turanov@jssp.ac.ru

Поступила в редакцию 29.01.2021, после доработки 21.02.2021, принята к публикации 25.02.2021

Установлено, что экстракционная способность бис[(дифенилфосфинил)ацетамидо]алканов, в молекулах которых два бидентатных фрагмента $Ph_2P(O)CH_2C(O)NAlk$ – объединены через амидный атом азота алкиленовым мостиком, по отношению к ионам P3Э(III), U(VI) и Th(IV) в азотнокислых средах значительно увеличивается в присутствии ионной жидкости бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия в органической фазе и существенно превышает таковую диарил(диалкилкарбамоилметил)фосфиноксидов. Методом сдвига равновесия определена стехиометрия экстрагируемых комплексов P3Э(III). Рассмотрено влияние строения экстрагента и концентрации HNO₃ в водной фазе на эффективность перехода ионов P3Э(III), U(VI) и Th(IV) в органическую фазу, содержащую ионную жидкость.

Ключевые слова: экстракция, РЗЭ(III), уран(VI), торий(IV), азотная кислота, карбамоилметилфосфиноксиды, ионные жидкости.

DOI: 10.31857/S0033831122020071, EDN: FOLOFA

В процессах переработки отработанного ядерного топлива для извлечения, концентрирования и разделения актинидов и редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются экстракционные методы [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и РЗЭ(III) в азотнокислых средах обладают бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения, в частности, оксиды диарил(диалкилкарбамоилметил)фосфинов (КМФО) [2, 3]. В последнее время возрос интерес к использованию в экстракционной практике полифункциональных фосфорорганических реагентов [4–7]. Соединения, полученные присоединением нескольких КМФО-групп к пространственно предорганизованной структурной основе, обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к ионам актинидов и РЗЭ(III), чем сами КМФО [8]. Однако широкому использованию таких экстрагентов препятствует сложность их синтеза. Синтетически более доступны соединения с двумя КМФО-фрагментами. Экстракционная способность таких реагентов в значительной мере определяется характером соединения координирующих фрагментов в молекуле экстрагента. Показано, что соединение VI, молекула которого содержит два координирующих карбамоилметилфосфиноксидных фрагмента, соединенных через их метиновые группы пентаметиленовой цепочкой, мало отличается

Схема 1. Структуры экстрагентов



от КМФО V по своей экстракционной способности по отношению к Am(III) [9] и РЗЭ(III) [10] в азотнокислых средах. С другой стороны, объединение в одной молекуле двух бидентатных фрагментов $Ph_2P(O)CH_2C(O)NH$ – через амидный атом азота диили триэтиленгликолевой цепочкой, а также алкиленовым или ариленовым мостиком [11, 12] приводит к значительному увеличению экстракционной способности таких соединений по отношению к U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в азотнокислых средах.

В последнее время наметилась тенденция использования ионных жидкостей (ИЖ) в качестве несмешивающейся с водой фазы при экстракции ионов металлов [13–18]. Было показано, что ионы актинидов и РЗЭ(III) экстрагируются растворами КМФО в ИЖ – гексафторфосфатах и бис[(трифторметил)сульфонил]имидах метилалкилимидазолиев – значительно более эффективно, чем растворами КМФО в молекулярных растворителях [19]. Кроме того, для эффективного извлечения РЗЭ(III) и Ат(III) из растворов HNO₃ или HCl достаточно даже относительно небольшой концентрации ИЖ в органическом растворителе, содержащем КМФО V [20–22].

Сведения об экстракции ионов РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов соединениями, содержащими два КМФО-фрагмента, в при-

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

сутствии ИЖ в органической фазе ограничены [10, 23].

Цель данной работы – исследование влияния строения реагентов, в молекуле которых содержится два КМФО-фрагмента, на их экстракционную способность по отношению к РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в азотнокислых средах в присутствии ИЖ в органической фазе. Для этого исследовано межфазное распределение РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) между растворами HNO₃ и органической фазой, содержащей ИЖ бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия (C₄mimTf₂N) и соединения I-III, отличающиеся длиной алкиленового мостика между координирующими фрагментами, а также соединение IV с пиперазиновым кольцом между фрагментами КМФО. Для сравнения приведены данные по экстракции ионов РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) монофосфорильным КМФО – дибутил(дифенилфосфинил)ацетамидом V – в сопоставимых условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений I–IV [24] и V [25] описан в предыдущих работах. Ионную жидкость бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия (C₄mimTf₂N) (Merck) и литиевую соль бис[(трифторметил)сульфонил]имида (LiTf₂N) (Sigma–Aldrich) использовали без дополнительной очистки. В качестве органического растворителя применяли 1,2-дихлорэтан марки х.ч.

Методика проведения экстракции РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в системах с ИЖ описана в предыдущих работах [10–12]. Исходная концентрация каждого из РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) составляла 2 × 10⁻⁶ моль/л, концентрация азотной кислоты в водной фазе варьировалась в интервале 0.3–5.0 моль/л.

Содержание РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Electron, США). Содержание ионов металлов в органической фазе определяли после их реэкстракции раствором 0.1 моль/л 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения (D) рассчитывали как отношение концентраций ионов металлов в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%. Концентрацию HNO₃ в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что растворы C₄mimTf₂N дихлорэтане практически не экстрагируют В РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов (величины D не превышают 10^{-2}) [20]. Однако в присутствии C₄mimTf₂N в органической фазе эффективность экстракции РЗЭ(III) соединением II значительно увеличивается (рис. 1). При этом величина синергетического эффекта $S = D/D_{(0)}$ (где D и $D_{(0)}$ – коэффициенты распределения в присутствии и в отсутствие ИЖ в органической фазе) в случае экстракции Eu(III) $S_{\rm Eu} = 65$. Можно предположить, что синергетический эффект в экстракционной системе C₄mimTf₂N-II-дихлорэтан//РЗЭ(III)-HNO₃ связан с вхождением гидрофобных анионов Tf₂N⁻ в состав экстрагируемых комплексов, что приводит к увеличению их гидрофобности по сравнению с сольватированными нитратами РЗЭ(III), экстрагируемыми растворами соединения II в дихлорэтане. По этой же причине происходит значительное повышение эффективности экстракции РЗЭ(III) и Ат(III) из азотнокислых



Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) от исходного соотношения концентраций соединения II и C₄mimTf₂N в органической фазе при экстракции из раствора 3 моль/л HNO₃ изомолярными смесями соединения II и C₄mimTf₂N в дихлорэтане. [II] + [C₄mimTf₂N] = 0.01 моль/л.

растворов растворами КМФО в инертных растворителях в присутствии гидрофобных пикрат-[26] и Tf₂N⁻ [27] анионов в водной фазе или аниона хлорированного дикарболлида кобальта [28] в органической фазе.

Для сравнения экстракционной способности соединений I–V по отношению к РЗЭ(III) на рис. 2 представлены значения D_{Ln} при экстракции ионов РЗЭ(III) из раствора 3 моль/л HNO₃ растворами этих соединений в дихлорэтане, содержащем C₄mimTf₂N, при одинаковой концентрации КМФО групп в органической фазе.

Можно видеть, что характер объединения двух координирующих фрагментов в молекуле соединений I-IV существенно влияет на эффективность экстракции РЗЭ(III). Экстракционная способность бис-КМФО IV, в молекуле которого координирующие карбамоильные группы заблокированы жестким пиперазиновым фрагментом, значительно снижается по сравнению с его моноаналогом V. Coединения I-III экстрагируют РЗЭ(III) более эффективно, чем их моноаналог V. Одной из причин этого может быть участие дополнительной координирующей группы в комплексообразовании с ионами Ln³⁺. Однако для подтверждения этого предположения требуется проведение структурных исследований экстрагируемых комплексов. Зависимость D_{Ln} от числа метиленовых групп (*n*) в алкиленовом



Рис. 2. Коэффициенты распределения РЗЭ(III) и Y(III) при экстракции из раствора 3 моль/л HNO₃ растворами 0.002 моль/л соединений **I–IV** и 0.004 моль/л КМФО **V** в дихлорэтане, содержащем 0.01 моль/л C₄mimTf₂N.

мостике между двумя координирующими группами $Ph_2P(O)CH_2C(O)NAlk$ носит немонотонный характер. Наибольшие значения D_{Ln} наблюдаются при n = 4 (соединение **II**). Вероятно, на эффективность экстракции этими соединениями некоторое влияние оказывают также стерические факторы,



Рис. 3. Соотношение между значениями $D_{\rm Eu}$ при экстракции Eu(III) из растворов 3 моль/л HNO₃ растворами 0.01 моль/л соединений I–IV и 0.02 моль/л КМФО V в дихлорэтане, содержащем 0.1 моль/л C₄mimTf₂N, и значениями коэффициентов распределения $D_{\rm Eu(0)}$ при экстракции Eu(III) растворами тех же экстрагентов в дихлорэтане в отсутствие ИЖ.

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

связанные с размером алкильного радикала R при атоме азота. Уменьшение длины алкиленового мостика в молекуле соединения I сопровождается снижением $D_{I,n}$ (рис. 2). Это может быть связано как с наличием стерических препятствий для комплексообразования с участием связанных через атом азота карбамоильных фрагментов, так и со снижением донорной способности координирующих групп экстрагента I вследствие действия индукционного эффекта. С увеличением *n* от 2 до 4 это действие ослабляется, и величина D_{Ln} возрастает. Снижение D_{Ln} при увеличении *n* от 4 до 6 может быть связано с увеличением расстояния между координирующими центрами молекулы соединения III, что препятствует полидентатной координации с ионом металла.

Ранее было показано, что бис-КМФО VI, в молекуле которого объединение двух координирую-

Таблица 1. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при их экстракции из раствора 3 моль/л HNO₃ растворами 0.001 моль/л соединений I–IV и 0.002 моль/л соединения V в дихлорэтане ($D_{(0)}$) и в дихлорэтане, со-держащем 0.01 моль/л C₄mimTf₂N (D)

Экстрагент	lgD _{Th(0)}	lgD _{Th}	$lgD_{U(0)}$	lgD _U
I (<i>n</i> = 2)	0.15 [12]	1.40	0.41 [12]	1.48
II $(n = 4)$	2.18 [12]	3.82	0.95 [12]	2.61
III $(n = 6)$	1.74 [12]	3.38	0.55 [12]	1.95
IV	-1.30 [12]	0.40	-1.38 [12]	-0.32
V	1.70	2.08	0.32	0.94

щих групп $Ph_2P(O)CHC(O)NBu_2$ осуществляется через их метиновые группы пентаметиленовой цепочкой, экстрагирует ионы P3Э(III) в присутствии C₄mimTf₂N в органической фазе из растворов 3 моль/л HNO₃ менее эффективно, чем его моноаналог V [10].

Зависимости экстракционной способности соединений I-V от их строения при экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов при равных концентрациях карбамоилметилфосфиноксидных групп в экстрагирующих растворах представлены в табл. 1. Следует отметить, что в присутствии ИЖ бис-КМФО I–III более эффективно экстрагируют U(VI) и Th(IV) по сравнению с моноаналогом V.

Сопоставление величин D_{Ln} при экстракции P3Э(III) из азотнокислых растворов в системе (соединения I–V)–C₄mimTf₂N и величинами $D_{Ln(0)}$ при экстракции этими соединениями в дихлорэтане показало, что наблюдается линейная корреляция между этими величинами (рис. 3). Можно видеть, что характер объединения двух координирующих фрагментов в молекуле экстрагентов оказывает значительно более заметное влияние на эффективность экстракции РЗЭ(III) в системе с C₄mimTf₂N, чем в отсутствие ИЖ в органической фазе, а величина синергетического эффекта увеличивается в ряду IV < V < I < III < II (рис. 3).

Присутствие C₄mimTf₂N в органической фазе существенно изменяет характер зависимости коэффициентов распределения ионов металлов от концентрации HNO3 в равновесной водной фазе при экстракции растворами соединения II (рис. 4). В отсутствие ИЖ величины D возрастают с ростом [HNO₂], тогда как в присутствии ИЖ наблюдается снижение D с ростом [HNO₃], которое отмечалось ранее и при экстракции растворами КМФО и других нейтральных экстрагентов в присутствии ИЖ [20, 23]. Это может быть связано с соэкстракцией как HNO₃, так и HTf₂N, присутствующей в водной фазе вследствие заметного перехода ионов Tf₂N⁻ из органической фазы в водную [29], приводящей к снижению концентрации свободного экстрагента в равновесной органической фазе. С ростом [HNO₃] величина синергетического эффекта уменьшается, однако синергизм наблюдается даже в сильнокислых средах (рис. 4). При экстракции из раствора 3 моль/л HNO₃ величины S увеличиваются в ряду РЗЭ(III) от 288 для La до 1420 для Lu (рис. S1) по



Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1, 3) и Eu(III) (2, 4) от концентрации HNO₃ в водной фазе при экстракции растворами 0.001 (1, 3) и 0.002 (2, 4) моль/л соединения II в дихлорэтане и в дихлорэтане, содержащем 0.01 моль/л C₄mimTf₂N (1, 2).

мере уменьшения ионных радиусов ионов Ln^{3+} и увеличения их энергии гидратации. По-видимому, замещение в экстрагируемом комплексе анионов NO_3^- на более гидрофобные Tf_2N^- оказывает большее влияние на экстракцию более гидратированных ионов РЗЭ. Это приводит к снижению фактора разделения La/Lu ($\beta_{La/Lu} = D_{La}/D_{Lu}$) от 32.3 при экстракции раствором соединения II в дихлорэтане до 7.4 при экстракции этим экстрагентом в присутствии C_4 mimTf₂N в органической фазе (рис. S1).

Увеличение концентрации C₄mimTf₂N в органической фазе сопровождается увеличением D_{Ln} , D_U и D_{Th} (рис. S2). В области относительно низкой концентрации ИЖ угловой наклон зависимости lg D_{Ln} -lg[C₄mimTf₂N] близок к 2, что соответствует переходу РЗЭ(III) в органическую фазу в виде комплексов Mⁿ⁺L_s(NO₃)_{n-2}(Tf₂N)₂ (s – сольватное число).

Стехиометрические соотношения M^{n^+} : лиганд II в комплексах, экстрагируемых в присутствии ИЖ из растворов 3 моль/л HNO₃, определено методом сдвига равновесия. При экстракции U(VI) и Th(IV) тангенс угла наклона зависимостей lgD–lg[II] близок к 2 (рис. S3), что соответствует переходу этих ионов в органическую фазу, содержащую ИЖ, в виде дисольватов. Ранее было показано, что в отсутствие ИЖ соединение **II** экстрагирует U(VI) в виде моносольвата [12]. Увеличение сольватного числа в комплексах, экстрагируемых в системе с ИЖ, может быть связано со слабой координацион-

Таблица 2. Концентрационные константы экстракции $P3\Im(III)$ из растворов $LiTf_2N$ растворами соединения **II** и КМФО **V** в дихлорэтане

Ln(III)	$\lg K_{\mathrm{Ln},1}(\mathrm{II})$	$\lg K_{\mathrm{Ln},2}(\mathrm{II})$	lg $K_{\text{Ln},3}(V)$ [27]
La	16.33 ± 0.03	19.87 ± 0.03	16.70 ± 0.03
Ce	16.43 ± 0.03	19.97 ± 0.03	17.05 ± 0.03
Pr	16.45 ± 0.03	19.99 ± 0.03	17.19 ± 0.03
Nd	16.38 ± 0.04	19.92 ± 0.04	17.16 ± 0.03
Sm	16.42 ± 0.04	19.96 ± 0.04	17.24 ± 0.03
Eu	16.26 ± 0.03	19.86 ± 0.03	17.14 ± 0.03
Gd	16.09 ± 0.05	19.63 ± 0.05	16.83 ± 0.03
Tb	15.89 ± 0.03	19.43 ± 0.03	16.61 ± 0.03
Dy	15.60 ± 0.04	19.14 ± 0.04	16.32 ± 0.03
Но	15.29 ± 0.03	18.89 ± 0.03	15.96 ± 0.03
Er	15.06 ± 0.04	18.60 ± 0.04	15.61 ± 0.03
Tm	14.77 ± 0.03	18.37 ± 0.03	15.30 ± 0.03
Yb	14.60 ± 0.04	18.14 ± 0.04	15.04 ± 0.03
Lu	14.37 ± 0.03	17.91 ± 0.03	14.84 ± 0.03

ной способностью анионов Tf_2N^- [30]. Эти анионы находятся, по-видимому, во внешней координационной сфере экстрагируемого комплекса, тогда как в отсутствие ИЖ ионы U(VI) экстрагируются соединением II в виде координационно-сольватированных нитратов, в которых ионы NO_3^- участвуют в координации ионов UO_2^{2+} .

Тангенс угла наклона зависимостей lgD_{Ln} –lg[II] равен 1.59 ± 0.15 (рис. S3), что указывает на экстракцию ионов РЗЭ(III) из азотнокислых растворов соединением II в присутствии ИЖ в виде смеси моно- и дисольватов. В аналогичных условиях КМФО V экстрагирует ионы РЗЭ(III) в виде дии трисольватов [20]. Уменьшение сольватного числа в комплексах, экстрагируемых в системе бис-КМФО II–C₄mimTf₂N, может быть связано с увеличением дентатности лиганда II при комплексообразовании с ионами РЗЭ(III). Процесс экстракции ионов РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами бис-КМФО II (L) в присутствии ИЖ может быть описан уравнениями

$$Ln^{3^{+}}_{(B)} + NO^{-}_{3(B)} + L_{(o)} + + 2C_{4}mimTf_{2}N^{-}_{(o)} \leftrightarrow LnL(NO_{3})(Tf_{2}N)_{2(o)} + 2C_{4}mim^{+}_{(B)}, (1)$$

$$Ln^{3+}_{(B)} + NO^{-}_{3(B)} + 2L_{(o)} + + 2C_4mimTf_2N^{-}_{(o)} \leftrightarrow LnL_2(NO_3)(Tf_2N)_{2(o)} + 2C_4mim^{+}_{(B)}, (2)$$

где символы (в) и (о) относятся к компонентам водной и органической фаз соответственно.

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

Ранее было показано, что эффективность экстракции ионов РЗЭ(III) и Am(III) растворами нейтральных экстрагентов в присутствии ИЖ, содержащих анион Tf_2N^- , определяется устойчивостью комплекса $LnL_s(Tf_2N)_3$ при его экстракции органическим растворителем [31].

Для определения констант экстракции РЗЭ(III) растворами соединения II в дихлорэтане из растворов, содержащих ионы Tf₂N⁻, рассмотрена зависимость $D_{I,n}$ от концентрации ионов Tf_2N^- в водной фазе при постоянной концентрации II в органической фазе. Тангенс угла наклона зависимости $lgD_{I,n}$ –lg[Tf₂N⁻] близок к 3 для всех РЗЭ(III), что соответствует экстракции РЗЭ(III) в виде комплексов со стехиометрическим соотношением Ln : $Tf_2N^- =$ 1 : 3. При постоянной концентрации ионов $Tf_2N^$ в водной фазе тангенс угла наклона зависимостей lgD_{In} -lg[II] равен 1.40 ± 0.13 (рис. S4), что указывает на переход ионов РЗЭ(III) в органическую фазу в виде комплексов со стехиометрическими соотношениями РЗЭ(III) : II = 1 : 1 и 1 : 2. В аналогичных условиях КМФО V экстрагирует ионы РЗЭ(III) в виде трисольватов [27]. Процесс экстракции ионов РЗЭ(III) из водных растворов, содержащих анионы Tf_2N^- , растворами бис-КМФО II (L) в дихлорэтане может быть описан уравнениями

$$Ln_{(B)}^{3+} + 3Tf_2N_{(B)}^{-} + L_{(o)} \leftrightarrow LnL(Tf_2N)_{3(o)}, K_{Ln,1};$$
 (3)

$$Ln^{3+}_{(B)} + 3Tf_2N^{-}_{(B)} + 2L_{(o)} \leftrightarrow LnL_2(Tf_2N)_{3(o)}, K_{Ln,2}.$$
 (4)

Константы экстракции РЗЭ(III) соединением II из водных растворов, содержащих ионы $Tf_2N^-(K_{Ln,1} u K_{Ln,2})$, рассчитанные по уравнению

$$D_{\rm Ln} = [{\rm Tf}_2 {\rm N}^{-}]^3_{\rm (B)} (K_{\rm Ln,1} [{\rm L}]_{\rm (o)} + K_{\rm Ln,2} [{\rm L}]^2_{\rm (o)}), \qquad (5)$$

где $[L]_{(o)}$ – равновесная концентрация экстрагента в органической фазе, представлены в табл. 2. Для сравнения приведены константы экстракции комплексов LnL₃(Tf₂N)₃, экстрагируемых растворами КМФО V [27]. Из этих данных видно, что устойчивость комплексов LnL₂(Tf₂N)₃ для соединения II превышает таковую для комплексов LnL₃(Tf₂N)₃, экстрагируемых растворами КМФО V. С учетом различия в стехиометрии комплексов РЗЭ(III) с этими лигандами величины D_{Ln} при экстракции РЗЭ(III) раствором соединения II в дихлорэтане из раствора LiTf₂N более чем на два порядка превышают величины D_{Ln} в системе с КМФО V при такой же концентрации экстрагента. Этим объясняются более высокие значения D_{Ln} при экстракции РЗЭ(III) из растворов HNO₃ в системе с соединением II по сравнению с КМФО V (рис. 2).

Представленные данные показали, что в условиях равной концентрации карбамоилметилфосфиноксидных групп в экстрагирующем растворе эффективность экстракции РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов растворами бис-КМФО I-III, молекулы которых содержат два бидентатных фрагмента Ph₂P(O)CH₂C(O)NAlk-, соединенных через амидный атом азота алкиленовым мостиком, значительно увеличивается в присутствии ионной жидкости бис[(трифторметил) сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия в органической фазе по сравнению с моно-КМФО V. Зависимость D_{Ln} от числа метиленовых групп (*n*) в алкиленовом мостике между двумя координирующими группами Ph₂P(O)CH₂C(O)N(R) носит немонотонный характер. Максимальные значения D_{In} наблюдаются при n = 4 (соединение II).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2020 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИФАВ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0033831122020071 для авторизированных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // Mendeleev Commun. 2015. Vol. 25, N 5. P. 319. https://doi.org/ 10.10016/j.mencom.2015.09.001
- 2. *Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. //* Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4, N 3. P. 449.

https://doi.org/10.1080/07366298608917877

- Чмутова 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.
- Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 9. С. 943–961; *Alyapyshev M. Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A. //* Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85, N 9. Р. 943. https://doi.org/10.1070/RCR4588
- Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. P. 7229. https://doi.org/ 10.1039/C7CS00574A
- Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 123. https://doi.org/10.1039/C3CS60275C
- Bhattacharyya A., Mohapatra P.K. // Radiochim. Acta. 2019. V. 107. P. 931.
- Arnand-New F., Bohmer V., Dozol J.F., Gruttner C., Jakobi R.A., Kraft D., Mauprivez O., Rouquette H., Schwing-Weill M.-J., Simon N., Vogt W. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1996. P. 1175. https://doi.org/10.1039/P29960001175
- Кочеткова Н.Е., Койро О.Э., Нестерова Н.П., Медведь Т.Я., Чмутова М.К., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1986. Т. 28, № 3. С. 338.
- Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 5. С. 439; *Turanov, A.N., Karandashev, V.K., Yarkevich, A.N.* // Radiochemistry. 2012. Vol. 54, N 5. P. 477. https://doi.org/10.1134/S1066362212050104
- Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Solvent Extr. Ion Exch. 2010. Vol. 28, N 5. P. 579. https://doi.org/10.1080/07366299.2010.499297
- 12. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 4. С. 364–371.
- Riano S., Foltova S.S., Binnemans K. // RSC Adv. 2020. Vol. 10. P. 307.
- 14. *Raut D.R., Sharma S., Ghosh S.K., Mohapatra P.K.* // Sep. Sci. Technol. 2017. Vol. 52. P. 1430.
- Khodakarami M., Alagha L. // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 232. ID 115952.
- 16. *Murakami S., Matsumiya M., Yamada T., Tsunashima K. //* Solvent Extr. Ion Exch. 2016. Vol. 34. P. 172.
- 17. *Kolarik Z.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. Vol. 31. P. 24. https://doi.org/10.1080/07366299.2012.700589
- Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B., Mehmood T., Lee M.S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 325. P. 1.
- Nakashima K., Kubota F., Maruyama T., Goto M. // Anal. Sci. 2003. Vol. 19. P. 1097. https://doi.org/ 10.2116/analsci.19.1097

- Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 314; Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N. // Radiochemistry. 2013. Vol. 55, N 4. P. 382. https://doi.org/10.1134/S1066362213040073
- 21. Прибылова Г.А., Смирнов И.В., Новиков А.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 5. С. 435.
- 22. Pribilova G., Smirnov I., Novikov A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 295. P. 83.
- 23. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. //* Solvent Extr. Ion Exch. 2012. Vol. 30, N 3. P. 244. https://doi.org/10.1080/07366299.2011.639248
- Яркевич А.Н., Брель В.К., Махаева Г.Ф., Серебрякова О.Г., Болтнева Н.П., Ковалёва Н.В. // ЖОХ.
 2015. Т. 85, № 7. С. 1120; Yarkevich A.N., Brel V.K., Makhaeva G.F., Serebryakova O.G., Boltneva N.P., Kovaleva N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85, N 7. P. 1644.

https://doi.org/10.1134/S1070363215070129

 Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В., Лежнев А.Н., Сафронова З.В., Яркевич А.Н., Цветков Е.Н.//ЖОХ. 1999. Т. 69, №7. С. 1109; Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.N., Lezhnev A.N., Safronova Z.V., Yarkevich A.N. Tsvetkov E.N. // Russ. J. Gen. Chem. 1999. Vol. 69, N 7. P. 1068.

- Naganawa H., Suzuki H., Tachimori S., Nasu A., Sekine T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. Vol. 3. P. 2509.
- Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 153; *Turanov, A.N., Karandashev, V.K., Yarkevich, A.N.* // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 2. Р. 170–176. https://doi.org/10.1134/S1066362218020078
- Rais J., Tachimori S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1994. Vol. 188, N 2. P. 157.
- Gaillard C., Boltoeva M., Billard I., Georg S., Mazan V., Ouadi A., Ternova D., Henning C. // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16. P. 2653. https://doi.org/ 10.1002/cphc.201500283
- 30. *Binnemans K.* // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2593. https://doi.org/ 10.1021/cr050979c
- Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Genkina G.K., Artyushin O.I., Baimukhanova A. // Radiochim. Acta. 2018. Vol. 106. P. 355.

УДК 541.183+543.544

СОРБЦИЯ АКТИНИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ НА ТОДГА-СОДЕРЖАЩЕМ ТВЭКСЕ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ, СОЛЯНОКИСЛЫХ И ХЛОРНОКИСЛЫХ СРЕД

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

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

Поступила в редакцию 02.12.2020, после доработки 08.02.2021, принята к публикации 11.02.2021

Определены значения статической емкости (CE) твердого экстрагента (ТВЭКСа) марки AXIONIT MND40T на основе макропористого стирол-дивинилбензольного сополимера и экстрагента – тетраоктилдигликольдиамида (ТОДГА) – при сорбции ионов актинидов (Th, U, Np и Pu) в различных степенях окисления в среде 3 моль/дм³ HNO₃, HCl, HClO₄. Несмотря на то, что четкой взаимосвязи между величиной CE, степенью окисления актинида и видом кислоты не было обнаружено, в большинстве случаев наибольшая емкость сорбента наблюдается в азотнокислых растворах. В соляно- и хлорнокислых средах значения CE, как правило, снижается в несколько раз. В целом емкость сорбента AXIONIT MND40T уменьшается в ряду: An(IV) > An(III) > An(VI), где An – актинид. Определение мольного соотношения ТОДГА/Ап в твердой фазе сорбента показало, что во всех случаях, кроме сорбции Pu(IV) из 3 моль/дм³ HNO₃, соотношение больше 3, тогда как при экстракции ТОДГА РЗЭ(III) из азотнокислых растворов мольное отношение ТОДГА/металл при насыщении равно 3.

Ключевые слова: сорбция, актиниды, азотнокислые, солянокислые и хлорнокислые среды, ТВЭКСы, тетраоктилдигликольамид.

DOI: 10.31857/S0033831122020083, EDN: FOSTEA

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время изучается возможность использования новых органических соединений, не содержащих фосфора, в процессах экстракции редкоземельных элементов и актинидов. Среди вышеуказанных экстрагентов весьма перспективным в плане экстракционного выделения и разделения трехвалентных лантанидов и актинидов оказался N,N,N',N'-тетра-*н*-октилдигликольдиамид (ТОДГА) [1–3]. Полученные результаты привели к созданию твердых экстрагентов (ТВЭКСов), получаемых либо путем пропитки пористого полимерного носителя жидким ТОДГА, либо путем сополимеризации стирола и дивинилбензола в эмульсии экстрагента. К материалам первого типа относится сорбент DGAResin, производства компании TrisKem International (Франция) [4], а второго типа – сорбент марки AXIONIT MND40T производства российской компании «Аксион РДМ».

В обзорной статье [5] приведены зависимости коэффициентов распределения от концентрации азотной и соляной кислот на сорбенте DGAResin для более, чем 20 элементов, в том числе актинидов: Th(IV), U(VI), Pu(IV), Am(III). В работе [6] определены сорбционные характеристики ТОДГА-содержащих сорбентов, в том числе AXIONIT MND40T, в азотнокислых растворах по отношению к РЗЭ(III), Th(IV) и U(VI).

Несмотря на то, что для U и Pu характерно большое разнообразие валентных состояний, имеющиеся в настоящее время сведения о сорбционном поведении данных актинидов на ТВЭКС-ТОДГА
относятся только к U(VI) и Pu(IV). Полностью отсутствуют данные по сорбции на сорбентах данного типа для Np, а также по поглощению актинидов из хлорнокислых сред, что представляет значительный научный интерес.

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение сорбции актинидов (Th, U, Np и Pu) в различных степенях окисления на ТОДГА-содержащем ТВЭКСе российского производства марки AXIONIT MND40T из азотнокислых, солянокислых и хлорнокислых сред для определения возможного применения данного сорбента для решения ряда практических задач.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента использовали твердый экстрагент (ТВЭКС) марки AXIONIT MND40T, ТУ 222790-003-67295660-2014 на основе макропористого стирол-дивинилбензольного сополимера и экстрагента – *N*,*N*,*N*,*N*-тетра-*н*-октилдигликольдиамида (ТОДГА) – с содержанием экстрагента 40 мас% (0.76 ммоль/г). По внешнему виду ТВЭКС представляет собой сферические гранулы белого цвета размером 0.315–0.8 мм. Производитель сорбента – АО «Аксион РДМ» (Пермь).

Сорбционные характеристики сорбента AXIONIT MND40T определяли на примере сорбции актинидов в различных степенях окисления, а также Nd в азотно-, соляно- и хлорнокислых средах.

Сорбцию проводили в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0.1 г, взвешенной с точностью 0.0001 г, с 10 см³ раствора в течение 24 ч. Затем сорбент отделяли от раствора путем фильтрования через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в фильтрате концентрацию сорбируемого металла. По результатам анализов рассчитывали значения статической емкости (СЕ, ммоль/г), по формуле:

$$CE = (C_0 - C_p) \times \frac{V_p}{m_c}$$

где C_0 и C_p – концентрация металла в исходном растворе и в фильтрате соответственно, ммоль/см³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г.

При определении СЕ проводили два параллельных опыта, относительное расхождение параллельных измерений не превышало 10%.

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

Габлица 1. Статическая емкост	гь (CE) сорбента AXIONIT
MND40T при сорбции актинид	ов и неодима из растворов
3.0 моль/дм ³ HNO ₃ , HCl и HCl	O_4

Сорбируемый	Значения СЕ, ммоль/г, в растворе:				
металл, степень	HNO	HC1	HCIO		
окисления	111103	nei	110104		
Pu(III)	0.10	_	—		
Pu(IV)	0.34	0.08	—		
Pu(VI)	0.05	_	—		
Np(IV)	0.15	0.10	0.05		
Np(V)	0.12	0.01	0.01		
U(IV)	0.13	0.07	0.12		
U(VI)	0.04	0.10	< 0.005		
Th(IV)	0.20	0.04	0.03		
Nd(III)	0.25	0.24	0.21		

Примечание: прочерки в таблице означают неустойчивость растворов на воздухе.

В качестве жидкой фазы при сорбции использовали растворы Th(IV), U(IV), U(VI), Np(IV), Np(V), Pu(III), Pu(IV), Pu(VI), а также Nd(III) с концентрацией по металлу около $3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ в среде 3.0 моль/дм³ HNO₃, HCl и HClO₄.

Растворы четырехвалентных U, Np и Pu в азотнокислых растворах готовили растворением навесок комплексов Cs[An(NO₃)₆] (An = U, Np, Pu) в 3 моль/дм³ HNO₃. В случае U(IV) раствор дополнительно содержал 0.005 моль/дм³ гидразин-нитрата. Np(IV) и Pu(IV) в растворах соляной и хлорной кислот получали растворением гидроксидов этих элементов в концентрированных кислотах с последующим разбавлением. Растворы Pu(III) получали восстановлением Pu(IV) гидразином в 6 моль/дм³ HNO₃ с последующим разбавлением и добавлением гидразин-нитрата до концентрации 0.005 моль/дм³.

Соляно- и хлорнокислые растворы U(VI) готовили растворением навески свежепрокаленного при 300°C UO₃ в 3 моль/дм³ HCl или HClO₄ соответственно. Азотнокислый раствор U(VI) получали растворением навески UO₂(NO₃)₂·6H₂O. Растворы U(IV) в соляной и хлорной кислотах получали электролизом растворов U(VI) в указанных кислотах на ртутном катоде. Раствор Np(V) в азотной кислоте готовили введением в исходный раствор нитрита натрия для восстановления Np(VI).

Концентрации всех изученных элементов, за исключением Th, в растворах определяли спектрофотометрическим методом с использованием спек-



Рис. 1. Значения статической емкости (CE) сорбента AXIONIT MND40T при сорбции актинидов и неодима из растворов $3.0 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3(I)$, HCl (2) и HClO₄(3).

трофотометра Shimadzu PC 3100. Концентрацию Th(IV) определяли весовым методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены значения статической емкости (СЕ) сорбента AXIONIT MND40T при сорбции актинидов в различных степенях окисления и неодима в среде 3.0 моль/дм³ HNO₃, HCl и HClO₄.

Полученные результаты показывают, что в азотнокислой среде значения CE изученных металлов убывают в следующей последовательности: $Pu(IV) > Nd(III) > Th(IV) > Np(IV) \sim U(IV) \sim Np(V) > Pu(III) > Pu(VI) \sim U(VI).$

Видно, что в среде 3.0 моль/дм³ HNO₃ наибольшая емкость сорбента AXIONIT MND40T наблюдается при сорбции Pu(IV), Nd(III) и Th(IV), а наименьшая – для Pu(VI) и U(VI).

В солянокислой среде ряд сорбционной способности актинидов изменяется: наибольшая сорбция характерна для Nd(III), а наименьшая – для Th(IV) и Np(V), промежуточные значения CE наблюдаются для Pu(IV), Np(IV) и U(IV).

В хлорнокислой среде наибольшая сорбция наблюдается для Nd(III), умеренная – для U(IV) и Np(IV). Крайне низкие значения СЕ в данной среде наблюдаются для Th(IV), Np(V) и U(VI).

Для более наглядного представления на рис. 1 полученные результаты приведены в виде столбчатых диаграмм.

Из рис. 1 видно, что в большинстве случаев наибольшая емкость наблюдается в азотнокислых средах. В соляно- и хлорнокислых средах емкость снижается в несколько раз. Исключением является Nd(III), для которого значения СЕ практически одинаковы во всех исследованных средах.

Для объяснения наблюдаемых результатов могут быть использованы данные по экстракции ионов металлов ТОДГА. Предполагается, что ионы металлов экстрагируются по сольватному механизму [7]: $Me_{aq}^{n+} + nA_{aq}^{m-} + a$ ТОДГА = Me_mA_n (ТОДГА)_a, где Me^{n+} – ион металла, А – анион, т.е. в органическую фазу наряду с металлом экстрагируется и присутствующий совместно с ним анион. Таким образом, существенное влияние может оказывать комплексообразование ионов металлов с анионами кислоты в водной фазе и конкурентная экстракция кислоты.

Исследование структур комплексов лантанидов и Pu(IV) с короткоцепочечными аналогами ТОДГА методами рентгеноструктурного анализа и XANES/ EXAFS [8] показало, что во всех случаях получены комплексы с мольным отношением Me : ТОДГА =

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

Сорбируемый металл, степень	Мольное соотношение ТОДГА/Ап в сорбенте				
окисления	3 M HNO ₃	3 M HCl	3 M HClO ₄		
Pu(III)	7.9	_	_		
Pu(IV)	2.2	9.7	—		
Pu(VI)	16.2	_	_		
Np(IV)	5.1	7.7	16.5		
Np(V)	6.2	91.6	71.7		
U(IV)	6.0	10.3	6.5		
U(VI)	19.0	7.6	_		
Th(IV)	3.8	19.5	27.4		
Nd(III)	4.3	5.5	6.1		

Таблица 2. Мольные соотношения ТОДГА/Ап в фазе сорбента после сорбции актинидов и неодима в различных средах (Ап – актинид)

1:3 и каждая молекула диамидов координирована тремя атомами кислорода к центральному атому металла. На основании этого можно было бы предположить, что четырехвалентные и шестивалентные актиниды будут экстрагироваться с более высокими коэффициентами распределения, поскольку ионы этих валентных форм обычно образуют более прочные комплексы, чем соответственно трехвалентные. Однако следует обратить внимание на то, что коэффициенты распределения при экстракции ТОДГА очень сильно изменяются при замене инертного разбавителя [9]. Хотя для приготовления AXIONIT MND40T используется чистый ТОДГА, в нем могут присутствовать как примеси исходных соединений, так и некоторое количество растворителей, используемых при синтезе. В связи с этим можно ожидать некоторого изменения в сорбционных характеристиках по сравнению с оценкой на основе данных по экстракции для отдельного иона металла.

Таким образом, можно констатировать, что полученные результаты свидетельствуют об отсутствии очевидной взаимосвязи между степенью окисления металла и его сорбцией. Также можно легко заметить отсутствие определенного влияния природы кислоты на сорбцию в изученных условиях.

Довольно неожиданными являются результаты для Np(V): по сорбции из 3.0 моль/дм³ HNO₃ он практически не отличается от четырех- и шестивалентных актинидов. В то же время в соляно- и хлорнокислых растворах сорбции Np(V) практически не наблюдается. Аналогичное поведение Np при экстракции из азотнокислых растворов наблюдали

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

авторы многих работ, что объясняли, по крайней мере, двумя возможными процессами. Во-первых, в кислой среде (обычно при $[HNO_3] > 4$ M) Np(V) может диспропорционировать на Np(IV) и Np(VI) по следующей схеме [10–12]:

$$2NpO_2^+ + 4H^+ = NpO_2^{2+} + Np^{4+} + 2H_2O.$$

При этом степень диспропорционирования Np(V) сильно увеличивается с увеличением концентрации HNO₃. Полученные в результате диспропорционирования ионы NpO₂²⁺ и Np⁴⁺ экстрагируются намного лучше, чем NpO₂⁺, в результате чего происходит резкое увеличение коэффициентов распределения Np.

Во-вторых, Np(V) может окисляться азотной кислотой согласно следующей реакции [12–17]:

$$NpO_2^+ + 1/2NO_3^- + 3/2H^+ =$$

= $NpO_2^{2+} + 1/2HNO_2 + 1/2H_2O$.

В результате этого процесса образуется ион NpO_2^{2+} , который, как уже было сказано выше, экстрагируется лучше, чем NpO_2^+ . При этом образующаяся в небольших количествах азотистая кислота катализирует реакцию окисления Np(V).

Подтверждением этого является то, что в 0.1 моль/дм³ HNO₃ сорбции Np(V) практически не происходит (CE < 0.01 ммоль/г). В слабокислых средах диспропорционирования Np(V), а также его окисления азотной кислотой с образованием Np(IV) и Np(VI) в соответствии с вышеуказанными схемами не происходит.

Были рассчитаны мольные соотношения ТОДГА/ Ап в фазе сорбента после сорбции актинидов и неодима в различных средах, по которым можно оценить мольное отношение металл–лиганд в сорбате (табл. 2).

В работе [18] было показано, что при экстракции ТОДГА трехвалентных элементов из азотнокислых сред мольное соотношение ТОДГА/Ап в органической фазе при насыщении равно трем. При сорбции на ТВЭКС-ТОДГА во всех случаях, кроме сорбции Pu(IV) из 3.0 моль/дм³ HNO₃, это соотношение больше 3. Это свидетельствует о том, что часть молекул ТОДГА в составе твердой фазы недоступна для координации с поглощаемыми металлами, по-видимому, вследствие стерических затруднений. При сорбции Pu(IV) в азотнокислой среде соотношение ТОДГА/Ри = 2.2, что позволяет предположить, что в данном случае в фазе сорбента возможно образование комплекса с мольным отношением ТОДГА : Ри, равным двум, за счет значительного снижения ионного радиуса плутония по сравнению с трехвалентными лантанидами и возможного формирования комплекса плутония с шестью атомами кислорода молекул ТОДГА в координационном полиэдре Pu(IV).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования сорбции актинидов (Th, U, Np и Pu) в различных степенях окисления на ТОДГА-содержащем ТВЭКСе российского производства марки AXIONIT MND40T в азотнокислых, солянокислых и хлорнокислых средах свидетельствуют об отсутствии четких закономерностей во влиянии степени окисления металла и природы кислоты на его сорбцию. В большинстве случаев емкость сорбента уменьшается в следующих рядах: An(IV) > An(III) > An(VI) и HNO₃ > HCl ~ HClO₄. Полученные экспериментальные результаты позволяют предложить ряд способов разделения различных актинидов за счет изменения их степени окисления и состава раствора.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sasaki Y., Tachimori S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20, N 1. P. 21–34.
- 2. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 91–103.
- Nigond L., Condamines N., Cordier P.Y., Livet J., Madic C., Cuillerdier C., Musikas C., Hudson M. J. // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30. P. 2075–2099.
- 4. https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/ HP104-GApapersubmittedversion.pdf
- 5. *Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E. //* Solvent Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23. P. 319–344.
- Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Фирсова Л.А., Харитонов О.В., Баулин В.Е. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 438–441.
- Chen J., Wang S., Wang X. // Proc. Int. Conf. Global 2003. New Orleans, LA, Sept. 16– 20, 2003. Vol. 2. P. 1915–1919.
- http://www.sacsess.eu/Docs/IWSProgrammes/15-SACSESSIWS-Wilden.pdf
- 9. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. vol. 19, N 1. P. 91–103.
- 10. Wisnubroto D.S., Ikeda H., Suzuki A. // J. Nucl. Sci. Technol. 1991. Vol. 28, N 12. P. 1100–1106.
- 11. *Kolarik Z.J., Horwitz E.P.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1988. Vol. 6, N 2. P. 247–263.
- Schulz W.W., Horwitz E.P. // J. Less-Common Met. 1986. Vol. 122. P. 125–138.
- Taylor R.J., Gregson C.R., Carrott M.J., Mason C., Sarsfield M.J. // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. Vol. 31, N 4. P. 442–462.
- Siddall E.K.D.T.H. // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol. 81, N 4. P. 790–794.
- 15. *Tochiyama O., Nakamura Y., Hirota M., Inoue Y. //* J. Nucl. Sci. Technol. 1995. Vol. 32, N 2. P. 118–124.
- Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 6. С. 33–38.
- 17. Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 6. С. 38–41.
- 18. Zhu Z.-X., Sasaki Y., Suzuki H., Suzuki S., Kimura T. // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 527. P. 163–168.

УДК 546.798.23+546.798.22+621.039.735+661.183.123

РАЗРАБОТКА СОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ПЛУТОНИЯ И АМЕРИЦИЯ ИЗ СРЕДНЕАКТИВНЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ ОТХОДОВ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2022 г. Е. В. Лызлова*, А. В. Глухова, А. В. Конников, К. О. Дюг

ПО «Маяк», 456780, Озёрск Челябинской области, пр. Ленина, д. 31 *e-mail: cpl@po-mayak.ru

Поступила в редакцию 15.02.2021, после доработки 05.07.2021, принята к публикации 12.07.2021

Исследованы процессы сорбционного извлечения Ри и Ат из азотнокислых имитационных растворов на твурдом экстрагенте (ТВЭКСе) AXIONIT MND 40Т в статическом режиме. Показано, что коэффициенты распределения Pu и Am на ТВЭКСе достигают максимальных значений в 7.5 моль/л HNO₃. Подобраны десорбирующие растворы, позволяющие избирательно извлекать целевые компоненты из фазы ТВЭКСа. Для эффективной десорбции Ри целесообразно применение восстановительного десорбирующего раствора состава: 3.5 моль/л HNO₃, 10 г/л аскорбиновой кислоты (C₆H₈O₆), 0.2 моль/л N₂H₄, для десорбции Am – раствора 10 г/л ДТПА с pH 5-6. Значения полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) ТВЭКСа по Ри и Ат составили 12 и 16 г/л соответственно. Установлена принципиальная возможность сорбционного выделения Ри и Ат из реальных жидких среднеактивных отходов химикометаллургического производства (САО ХМП) на ТВЭКСе. Разработана двухстадийная сорбционная технология выделения Pu и Am из жидких САО ХМП, предусматривающая корректировку концентрации HNO₃ в растворах, извлечение Ри на катионите Purolite S957, концентрирование Am из фильтрата на ТВЭКСе, десорбцию Ри и Ат из фазы сорбентов, регенерацию ТВЭКСа, дополнительную очистку десорбата Am на катионите Purolite S957 при необходимости получения очищенного концентрата²⁴¹Am. Ключевые слова: плутоний, америций, катионит Purolite S957, ТВЭКС AXIONIT MND 40Т. сорбция. десорбция, САО ХМП, азотнокислые растворы.

DOI: 10.31857/S0033831122020095, EDN: FOVEKK

В результате сорбционного выделения Ри из азотнокислых регенерационных растворов на ХМП образуются жидкие САО, которые в перспективе планируется перерабатывать по осадительно-фильтрационной технологии лля перевода в категорию промышленных отходов. В результате реализации данной технологии будут образовываться твердые отходы с высоким содержанием ²⁴¹Ат, относящиеся к категории высокоактивных отходов, которые предполагается направлять на длительное контролируемое хранение. С целью снижения затрат и рисков, хранением данных отходов, связанных с специалистами ПО «Маяк» разработан вариант снижения их активности за счет извлечения ²⁴¹Am из жидких САО. Предложена сорбционная технология двухстадийного глубокого выделения Pu и Am из отходов с использованием бифункционального катионита Purolite S957 и TBЭKCa AXIONIT MND 40T.

Для выделения америция из азотнокислых растворов предложено использовать ТВЭКС, синтезированный ЗАО «Аксион – редкие и драгоценные металлы» (г. Пермь). В процессе синтеза активный компонент ТВЭКСа – *N*,*N*,*N'*,*N'*-тетраоктил-3-оксапентан-1,5-диамид дигликолевой кислоты – в режиме суспензионной полимеризации вводили в матрицу стирол-дивинилбензольного

Наименование показателя	Kатионит Purolite S957	ТВЭКС AXIONIT MND 40T
Внешний вид	Сферические гранулы черного цвета	Сферические гранулы светло-бежевого цвета
Матрица	Полистирол, сшитый дивинилбензолом	Полистирол, сшитый дивинилбензолом
Структура	Макропористая	Макропористая
Функциональная (активная) группа	Фосфоновая и сульфоновая кислоты	<i>N,N,N',N'-</i> тетра-н-октиламид дигликолевой кислоты
Статическая обменная емкость,		
не менее	24 мг-экв/г (по Fe ³⁺)	0.5 мг-экв/г (по Nd ³⁺)
Влажность, %	55–70	5-15
Средний размер зерна, мм	0.55–0.75	0.40-0.70
Насыпной вес, г/л	755–785	518–590

Габлица 1. Ф	изико-химические	свойства	сорбционных	материалов
--------------	------------------	----------	-------------	------------

ТВЭКСа, сополимера. Активный компонент согласно литературным данным [1], позволяет эффективно извлекать Am из азотнокислых растворов. В то же время, согласно литературным данным [2], наряду с Am активный компонент ТВЭКСа способен извлекать Ри. С целью осуществления более эффективной сорбции Ат на ТВЭКСе и получения очищенного препарата ²⁴¹Ат предложена двухстадийная технология, предусматривающая предварительную очистку жидких САО ХМП от Ри на катионите Purolite S957 и последующее концентрирование Am на ТВЭКСе AXIONIT MND 40T [3-8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные физико-химические свойства сорбционных материалов, используемых в работе, приведены в табл. 1.

ИК спектроскопические исследования ТВЭКСов показали отсутствие химической связи между стиролдивинилбензольным сопо-лимером и активной группой, что в процессе эксплуатации может приводить к частичной потере активного компонента вследствие его растворимости при контакте с водными растворами и, соответственно, к снижению эффективности сорбции [9, 10]. Поэтому перед проведением экспериментов исследовали стабильность ТВЭКСа AXIONIT MND 40T при работе в цикличном режиме. В динамических условиях оценивали степень активного вымывания компонента – *N*,*N*,*N*',*N*'-тетра-н-октиламида дигликолевой кислоты – из матрицы ТВЭКСа раствором 5.5 моль/л HNO₃.

ТВЭКС загружали в стеклянную колонку, через которую пропускали раствор азотной кислоты со скоростью 2 колоночных объема в час (к.о./ч). Фильтрат отбирали по фракциям через 300, 600, 1200, 3000, 4200 и 5000 к.о. и измеряли концентрацию активного компонента в фильтратах ИК спектрометрическим методом. Затем рассчитывали отношение массы активного компонента в промывном растворе к массе активного компонента в фазе ТВЭКСа.

Для подготовки к сорбции в статическом режиме катионит промывали последовательно водой и раствором 5.5 моль/л HNO₃, ТВЭКС промывали три раза водой при объемном соотношении T : $\mathcal{M} = 1 : 10$.

Опыты по сорбции Ри и Ат, а также макропримесей Fe и Al на ТВЭКСе в статических условиях проводили путем периодического перемешивания навески сорбента в воздушносухом состоянии с аликвотой имитационного раствора при объемном соотношении T : $\mathcal{K} = 1$: 50 в течение 3 ч. Состав имитационного раствора: [Pu] = 1.0–2.0 мг/л, [Am] = 40–50 мг/л, [Fe] = 0.8– 1.2 г/л, [Al] = 0.8–1.2 г/л, [HNO₃] = 0.5–7.5 моль/л. Значения массового коэффициента распределения (K_d) по результатам анализа вычисляли по формуле

$$K_{\rm d} = \frac{C_0 - C_\infty}{C_\infty} \cdot \frac{V_{\rm p}}{m},\tag{1}$$

где C_0 — массовая концентрация извлекаемого компонента в исходном растворе, мг/л; C_{∞} — РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

178

массовая концентрация извлекаемого компонента в растворе после окончания процесса сорбции, мг/л; $V_{\rm p}$ – объем раствора, мл; m – масса сорбента, г.

При изучении процесса десорбции в статических условиях образцы ТВЭКСа предварительно насыщали Ри до 2.5 мг или Ат до 1 мг. Опыты по десорбции проводили путем перемешивания насыщенных образцов сорбента и десорбирующего раствора при объемном соотношении $T: \mathcal{K} = 1:20$ в течение 3 ч. В десорбате определяли концентрацию Ри и Ат. Использовали десорбирующие растворы следующего состава: № 1 – 0.01 моль/л HNO₃; № 2 – 3.5 моль/л HNO₃, 10 г/л C₆H₈O₆, 0.2 моль/л N₂H₄; № 3 – 10 г/л ДТПА, рН 5–6.

Степень десорбции ф вычисляли по формуле:

$$\phi = \frac{m_t}{m_0} 100 \tag{2}$$

где m_t – масса десорбированного компонента, мг; m_0 – исходная масса извлекаемого компонента на сорбенте, мг.

Полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) ТВЭКСа по извлекаемым компонентам определяли с использованием имитационных растворов состава: [Pu] = 430 мг/л, [Am] = 50 мг/л, [HNO₃] = 7.5 моль/л. Извлечение компонентов проводили на колонке, заполненной подготовленным ТВЭКСом. Фильтрат собирали по фракциям и измеряли концентрацию извлекаемого компонента в каждой фракции. Аналогичный режим сорбции применяли при исследовании процесса совместного извлечения Ри и Ат на ТВЭКСе из реальных жидких САО ХМП. Предварительно в растворах определяли концентрации Ри, Ат, HNO₃ и при необходимости проводили корректировку концентрации HNO₃ до значения 7.5 моль/л.

По окончании процесса сорбции сорбент промывали 5 к.о. раствора 7.5 моль/л HNO₃ для вытеснения исходного раствора. Извлечение Ри и Ат из фазы ТВЭКСа проводили десорбирующим раствором, выбранным по результатам статических экспериментов. В каждой фракции десорбата измеряли концентрацию Ри и Ат.

Исследование двухстадийной технологии глубокого извлечения Ри и Ат проводили с использованием жидких САО ХМП. Перед началом испытаний в растворах измеряли концентрацию

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

целевых компонентов и HNO₃. На основании результатов экспериментов, изложенных в работе [3], которые показали, что наиболее эффективное извлечение Ри на катионите Purolite S957 достигается из растворов 5.5 моль/л HNO₃, проводили корректировку концентрации HNO₃ в реальных растворах до данного значения.

Влажный образец катионита Purolite S957 загружали в сорбционную колонку, промывали водой, затем раствором 5.5 моль/л HNO₃. Воздушносухой образец ТВЭКСа AXIONIT MND 40T загружали в сорбционную колонку и промывали водой. Извлечение Pu из подготовленного к сорбции раствора на катионите Purolite S957 проводили до получения фильтратов с концентрацией Pu не более 0.1 мг/л. Ввиду низкой концентрации Ат фильтраты, полученные после катионита, укрепляли по Am и направляли на сорбцию на ТВЭКСе AXIONIT MND 40T.

Перед десорбцией сорбенты промывали раствором 5.5 моль/л HNO₃. Десорбцию Ри с катионита Purolite S957 осуществляли путем пропускания восстановительного десорбирующего раствора № 2, десорбцию Ат и доизвлечение Ри с ТВЭКСа – десорбирующего раствором, выбранного по результатам статических экспериментов.

Скорость фильтрации растворов на стадии сорбции составляла 5 к.о./ч, на стадии десорбции – 1 к.о./ч. Скорость фильтрации растворов выбирали исходя из условий обеспечения эффективных процессов сорбции и десорбции Am и Pu, а также оптимальной производительности промышленной сорбционной установки.

Концентрацию Ри в исходном растворе, фильтратах и десорбатах измеряли рентгеногамма-спектрометрическим методом, Am – гаммаспектрометрическим методом с использованием спектрометра энергии гамма- и рентгеновского излучений с полупроводниковым детектором CdZnTe CEPГ-103, HNO₃ – потенциометрическим методом с использованием анализатора жидкости «Анион-7000».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов по вымыванию активного компонента из матрицы ТВЭКСа

[HNO ₃],	$K_{ m d},$ мл/г			
моль/л	Am	Pu	Fe	Al
0.5	11	31	8	0
1.5	32	83	10	0
2.0	58	95	10	0
4.0	250	160	18	2
5.0	280	400	20	2
6.0	300	450	50	5
7.5	550	460	75	5

Таблица 2. Зависимость K_d компонентов на ТВЭКСе от концентрации HNO₃

AXIONIT MND 40Т в виде зависимости отношения массы экстрагента в фильтрате к массе в ТВЭКСе от объема пропущенного раствора представлены на рис. 1.

Из представленного рис. 1 видно, что при пропускании от 300 до 1200 к.о. раствора 5.5 моль/л HNO3 активный компонент достаточно активно вымывается из зерна матрицы. Однако при дальнейшем пропускании раствора лишь небольшая доля экстрагента (не более 3%) переходит из фазы ТВЭКСа в промывной раствор. Поскольку ранее полученные результаты микрорентгеноспектрального анализа показали, что активный компонент распределяется в гранулах ТВЭКСа равномерно по всему объему [9], можно предположить, что в первые порции промывного раствора активный компонент вымывается с поверхности гранул сорбента, а активный компонент, находящийся в подвижном капельножилком состоянии В порах макропористой матрицы, смывается гораздо медленнее. Данное предположение было проверено экспериментально. В результате экспериментов по извлечению Am на образце ТВЭКСа AXIONIT MND 40T, через который было предварительно пропущено 5000 к.о. раствора 5.5 моль/л HNO₃, установлено, что значение ПДОЕ «отмытого» ТВЭКСа сопоставимо со значением ПДОЕ «свежего» ТВЭКСа по Am и составило около 18 г/л, что подтверждает предположение о стабильности данного материала при работе в динамическом режиме.

САО ХМП имеют сложный солевой состав и характеризуются наличием макрокомпонентов Fe и Al, концентрация которых в растворах может достигать 1.2 г/л, и других примесей (Ca, Mg, Mn, Ba, Cr, Ni, Si, Mo, Ti, Cl, F), содержание которых в растворах значительно ниже. Для определения возможности извлечения И разделения Pu. Ат на ТВЭКСе AXIONIT MND 40T на фоне присутствующих в растворе макропримесей была изучена зависимость К_d данных элементов от концентрации HNO3 в растворе в статических условиях. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Из представленных в табл. 2 данных видно, что значения K_d Ри и Ат сопоставимы во всей исследованной области концентраций HNO₃, что указывает на невозможность разделения Ри и Ат на стадии сорбции в данных условиях. Показано, что K_d Ри и Ат на ТВЭКСе достигают максимальных значений в 7.5 моль/л HNO₃. Присутствие в растворе



Рис. 1. Кривая вымывания активного компонента из матрицы ТВЭКСа.

Fe в виде макрокомпонента в сильнокислых растворах может оказывать конкурирующее влияние на процесс сорбции Рu и Am. Присутствие в растворах Al практически не влияет на процесс сорбции данных компонентов.

В следующей серии экспериментов подбирали десорбирующие растворы, позволяющие избирательно извлекать Ри и Ат из фазы ТВЭКСа. Результаты экспериментов представлены в табл. 3.

Полученные результаты показали, что для эффективного извлечения Ри из фазы ТВЭКСа целесообразно применение восстановительного десорбирующего раствора № 2. Использование десорбирующего раствора № 3 позволяет практически полностью извлечь Ат из фазы ТВЭКСа.

На основании результатов, полученных в статических условиях, выбраны оптимальные условия сорбционного извлечения Pu и Am на ТВЭКСе и их разделения на стадии десорбции.

В ходе проведения динамических экспериментов с имитационными растворами установлено, что для ТВЭКСа ПДОЕ_{Ат} = 16 г/л, ПДОЕ_{Ри} = 12 г/л (при раздельном извлечении компонентов).

Результаты двух циклов сорбции Pu и Am из реальных жидких САО ХМП на ТВЭКСе представлены в табл. 4.

Таблица	3.	Результаты	опытов	по	десорбции	целевых
компонент	ГОЕ	в из фазы ТЕ	ЗЭКСа			

Десорбирующий	φ, %		
раствор	Am	Pu	
Nº 1	85	8	
Nº 2	6	98	
Nº 3	97	10	

Результаты экспериментов, представленные в табл. 4, показали, что концентрация радионуклидов в фильтрате не превышала 0.1 мг/л при концентрации Ри в фазе ТВЭКСа не менее 5.7 г/л, Ат – не более 5.3 г/л. Таким образом, наблюдалась равноценная по эффективности сорбция обоих компонентов на ТВЭКСе.

Результаты десорбции компонентов после каждого цикла сорбции в динамическом режиме с использованием оптимальных десорбирующих растворов, выбранных по результатам статических экспериментов (см. табл. 3), представлены в табл. 5.

В ходе проведения экспериментов по десорбции в опыте 1 на первом этапе проводили десорбцию Am раствором ДТПА, на втором – Pu восстановительным десорбирующим раствором. Как видно из табл. 5, при реализации данной схемы десорбции, удалось практически полностью извлечь Am из фазы ТВЭКСа в 10 к.о. раствора ДТПА и основную долю Pu в 10 к.о. восстановительного раствора. Однако на первом этапе десорбции наряду

№ цикла	Исходны	й раствор	Фильтрат			Сорбент	
сорбции	[Pu], мг/л	[Am], мг/л	<i>V</i> , к.о.	[Pu], мг/л	[Am], мг/л	[Pu], г/л	[Ат], г/л
1	2.2	2.1	750	0.5	< 0.1	1.3	1.2
			1250	< 0.1	< 0.1	2.4	2.3
			2750	< 0.1	< 0.1	5.7	5.4
2	3.2	4.3	500	< 0.1	< 0.1	1.6	2.2
			1000	< 0.1	< 0.1	3.2	4.3
			1250	< 0.1	0.1	4.0	5.3
			1500	< 0.1	0.2	4.8	6.2

Таблица 4. Результаты опытов по извлечению Ри и Ат из жидких САО ХМП на ТВЭКСе

Таблица 5. Результаты опытов по десорбции плутония и америция из фазы ТВЭКСа

№ цикла	Раствор ДТПА			Восстановительный десорбирующий раствор			Σφ, %		
десорбции	Vĸo	φ, %		Vro	φ,	φ, %			
	<i>ν</i> , κ.υ.	Am	Pu	V, K.O.	Am	Pu	Am	Pu	
1	10	94	12	10	0	80	94	92	
2	60	38	25	30	1	75	39	100	

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

№ цикла	№ цикла Характеристика исходного раствора		Характеристика исходного раствора Изв			ечение Pu на Purolite	S957
сорбции	[Pu], мг/л	[Am], мг/л	[Pu] в фильтрате, мг/л	[Am] в фильтрате, мг/л	[Pu] в фазе сорбента, г/л		
1	2.7	0.7	< 0.1	0.7	0.4		
2	1.5	0.2	< 0.1	0.2	0.5		
3	1.7	0.5	< 0.1	0.5	0.8		

Таблица 6. Результаты извлечения Ри на катионите при отработке двухстадийной технологии

с Ат в десорбат частично переходит Ри. С целью уменьшения доли Ри в десорбате Ат была изучена возможность изменения последовательности проведения процесса десорбции с ТВЭКСа. В опыте 2 на первом этапе проводили десорбцию Ри, на втором – Ат. Данный режим проведения десорбции оказался неприемлем ввиду того, что степень десорбции Ат не превышала 40%, кроме того, значительно увеличились объемы десорбирующих растворов.

С целью эффективного извлечения Ат на ТВЭКСе и получения «чистого» препарата ²⁴¹Ат рассмотрена возможность была реализации двухстадийной технологии, предусматривающей предварительную сорбционную очистку САО ХМП от Ри на катионите Purolite S957 и последующее концентрирование Am на ТВЭКСе AXIONIT MND 40Т. Возможность применения бифункционального катионита Purolite S957 для выделения Pu из данных растворов была подтверждена в работах [3, 5, 8]. Предварительная стадия очистки САО ХМП на ланном катионите позволит избежать накопления на ТВЭКСе смеси радионуклидов и, как следствие, исключить снижение эффективности извлечения на ТВЭКСе. Результаты Am экспериментов отработке двухстадийной по технологии лабораторных условиях представлены в табл. 6 и 7.

Полученный в результате извлечения Pu из CAO XMП на катионите Purolite S957 фильтрат с целью получения результатов в короткие сроки укрепляли до концентрации Am от 7.5 до 17.5 мг/л и направляли на следующую стадию – извлечение Am на TBЭКСе.

По окончании сорбции Pu полностью десорбировали из фазы катионита Purolite S957 в 6 к.о. восстановительного десорбирующего раствора. Из фазы ТВЭКСа в 10 к.о. раствора ДТПА извлечено 95.5% Ат. При проведении десорбции наряду с Ат в десорбирующий раствор частично переходит

Ри. После дополнительной очистки десорбата Am на катионите Purolite S957 получили очищенный концентрат ²⁴¹Am, соответствующий действующим техническим требованиям по содержанию Pu и стабильных химических примесей. Массовая доля Pu в десорбате составила 0.8% от массы америция. В результате регенерации ТВЭКСа восстановительным десорбирующим раствором Pu полностью выделен из фазы ТВЭКСа.

В ходе проведения работы было установлено, что реализация предложенной сорбционной технологии при условии получения фильтратов с концентрацией Am, не превышающей 0.025 мг/л, обеспечит при последующей переработке фильтратов по осадительно-фильтрационной технологии получение твердых отходов среднего уровня активности.

Результаты исследований показали эффективность применения разработанной двухстадийной технологии глубокого извлечения Ри и Am из CAO XMП, включающей следующие стадии:

- корректировку концентрации HNO₃ в САО XMП,

 – сорбционное извлечение Ри на катионите Purolite \$957,

– сорбционное концентрирование Am из фильтрата на ТВЭКСе AXIONIT MND 40T,

- десорбцию Ри из фазы катионита Purolite S957,

– десорбцию Am из фазы ТВЭКСа AXIONIT MND 40T,

Таблица 7. Результаты экспериментов по извлечению Am на ТВЭКСе при отработке двухстадийной технологии

№ цикла сорбции	[Am] в исходном растворе, мг/л	[Am] в фильтрате, мг/л	[Am] в фазе сорбента, г/л
1	14.5	0.0007	15
2	17.5	0.3	19
3	7.5	7.5	20

– десорбцию Ри из фазы ТВЭКСа AXIONIT MND 40Т,

– дополнительную очистку десорбата Am на катионите Purolite S957 при необходимости получения очищенного концентрата ²⁴¹Am.

Разработанная сорбционная двухстадийная технология легла в основу создания участка глубокой очистки жидких САО ХМП. В настоящее время на участке проводятся производственные испытания технологии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Zhi-Xuan Zhu, Sasaki Y., Suzuki S., Kimura T.* // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 527. P. 163–168.
- Mowafy E.A., Aly H.F. // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. Vol. 25. P. 205–224.

- Некрасова Н.А., Шумилова Ю.В., Милютин В.В., Гелис В.М., Логунов М.В., Лызлова Е.В., Глухова А.В. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 4. С. 333–335.
- Лызлова Е.В., Глухова А.В., Конников А.В., Логунов М.В. // Матер. Всерос. конф. «Радиохимия-2015». 2015. С. 116.
- 5. *Лызлова Е.В.* Выделение и концентрирование актинидов из азотнокислых растворов с применением новых ионообменных материалов: Автореф. дис. ... к.т.н. 2015.
- 6. Лызлова Е.В., Логунов М.В. // Вопр. атом. науки и техники. Материаловедение и новые материалы. 2014. № 3 (78). С. 26–37.
- Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Фирсова Л.А., Харитонов О.В., Баулин В.Е. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 438–441.
- Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3. С. 313–321.
- Барсукова К.В., Кремлякова Н.Ю., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 3. С. 1–8.
- 10. Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. // ЖОХ. 2017. Т. 87, № 6. С. 1001–1026.

УДК 544.58:544.723:544.43

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ⁶⁰Со КОМПОЗИТНЫМ СОРБЕНТОМ ТЕРМОКСИД 35 В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2022 г. Е. В. Поляков*, Е. И. Денисов, И. В. Волков

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91 *e-mail: Polyakov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 03.02.2021, после доработки 19.03.2021, принята к публикации 25.03.2021

С использованием метода ограниченного объема с рециркуляцией сорбата исследована кинетика сорбции микроколичеств ионов Co(II) сорбентом Термоксид 35 в хлоридно-ацетатном растворе с постоянной ионной силой в отсутствие и в присутствии природных гуминовых кислот (ГК). Получены детальные данные о сорбции радионуклида ⁶⁰Со сорбентом в реальном масштабе времени в зависимости от скорости пропускания раствора через сорбент, pH, температуры и концентрации ГК. Наиболее статистически точно и адекватно полученные данные описывает смешанно-диффузионная модель кинетики сорбции Co(II), включающая сменяющие друг друга стадии пленочной и гелевой диффузии в макро-микропорах зерна сорбента. Коэффициенты скорости пленочной (β , м/с) и гелевой диффузии (D_g , M²/с) не зависят от pH раствора, концентрации ГК. Среднее значение $D_g - (6.0 \pm 4.5) \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, энергия активации гелевой диффузии 20.7 ± 10.0 кДж/моль при pH 7.5. Найденные величины близки параметрам самодиффузии Co²⁺ в ультраразбавленных водных растворах. Сделан вывод о возможности эффективной сорбции Co(II) из природных водных растворов сорбентом термоксид 35 в присутствии гуминовых кислот.

Ключевые слова: кобальт-60, сорбция, Термоксид 35, гуминовые кислоты **DOI:** 10.31857/S0033831122020101, **EDN:** FOYKEU

Удаление радионуклидов кобальта из водных растворов составляет актуальную задачу перспективных технологий переработки жидких радиоактивных растворов АЭС. Демонтаж оборудования, строительных конструкций приводит к появлению дополнительных жидких радиоактивных отходов после реагентной дезактивации бетонов [1], причем сложность концентрирования радионуклидов из таких растворов связана с возможностью образования комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой [2]. Одним из известных подходов в дезактивации таких растворов считается извлечение радионуклидов ⁶⁰Со соосаждением с гидроксидом железа(III) при комнатной температуре [3]. Эффект очистки еще более возрастает при введении в очищаемый раствор смеси осадков цианоферратов железа-калия или никеля-калия, способствующих одновременному выделению из солевого раствора радионуклидов цезия за счет ситового эффекта и кобальта за счет гидролиза и координационной сополимеризации [4]. Для очистки от радионуклидов Co(II) водных сред с низким солесодержанием предложен композитный сорбент на основе имидных смол, пригодный для эксплуатации в диапазоне температур 50–200°С [5].

Эффективность разрабатываемых технологий выделения радионуклидов кобальта во многом зависит от знания и учета физико-химических форм состояния ионов Co(II) в перерабатываемых растворах. В природных водных средах основную роль в регулировании химического состава форм переноса радионуклидов принадлежит гуминовым веществам, повсеместно присутствующим в природных водах и оказывающим сильное и даже определяющее влияние на реакционную способность микроэлементов и их радионуклидов, включая ионы Co(II) [6–8].

Благодаря своей химической стойкости, способности к регенерации особое место среди применяемых оксидных сорбентов занимают материалы на основе оксида циркония, в частности сорбенты марки Термоксид, созданные для выделения и связывания продуктов деления и активации в высокотемпературных режимах сорбции [9, 10]. Термоксид 35 (далее Т-35) представляет собой композит, основой

которого является пористая матрица гидратированного оксида циркония марки Т-3. Ее сорбционная активность вызвана наличием на поверхности гидратированного оксида химически связанных молекул воды, ол- и оксо-групп, их способностью к поверхностному комплексообразованию [11, 12]. Сорбент Т-35, по данным ИК спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр Vertex 80 (Bruker) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения, приставка MVP-Pro (Harrick)), спектроскопии КР (рамановский дисперсионный спектрометр InVia Reflex RENISHAW, $\lambda = 532$ нм, P = 10 мВт), растровой электронной микроскопии с локальным элементным анализом (микроскоп JEOL JED-2300) и рентгенофазового анализа [13], представляет собой фазовую смесь рентгеноаморфного оксида циркония с слабым проявлением уширенных линий тетрагональной решетки (~93-95 мас%) и кристаллической фазы цианоферрата состава K₂Ni(Fe(CN)₆, пространственная группа F-43m (~5-7 мас%). Частицы K₂Ni(Fe(CN)₆ со средним размером 8.5 нм объединены в агрегаты размером 1-5 мкм и равномерно распределены по поровому пространству матрицы ZrO₂ [13], придавая композиту T-35 высокую специфичность к радионуклидам цезия $-K_{\rm d}$ > 10⁴ мл/г [14, 15]. Свойства матрицы ZrO₂ обеспечивают высокий K_d к ионам Co(II) [13], Eu(III), U(IV,VI), Np(IV,V) (>10² мл/г в области pH > 6) [12, 16, 17].

Поскольку радионуклиды Со(II) вносят существенный вклад в общую гамма-активность жидких радиоактивных отходов, важным представляется установить кинетические характеристики сорбции Со(II) на T-35 как в растворах минеральных кислот, так и в присутствии гуминовых кислот (ГК). Кинетика сорбции ионов Cs(I) двухфазным сорбентом Т-35 протекает в смешанно-диффузионном режиме и включает относительно быструю стадию пленочной диффузии и более медленную стадию гелевой диффузии катионов в поровом пространстве зерна сорбента [14]. Не исключено повторение подобного механизма и в случае сорбции микроколичеств ионов Co(II). Склонность к гидролизу ионов Co(II) и наличие высокой удельной поверхности у сорбента T-35 делает возможным сочетание диффузионных и химических стадий во внешне- или внутрикинетическом режиме сорбционного массопереноса [20, 21]. Так, при сорбции Мо(VI) сорбентом Термоксид Т-5 (гелированный гидроксид титана) скорость межфазного взаимодействия на начальном этапе (до 10 мин) лимитируется пленочной диффузией, после чего сорбция переходит во внешнекинетиче-

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022



Рис. 1. Блок-схема автоматизированной установки для непрерывного измерения скорости накопления гамма-излучающего радионуклида в твердой фазе в режиме ограниченного объема исследуемого раствора циркуляционным методом. Стрелками показано направление циркуляции раствора ⁶⁰Со.

ский режим, скорость которого зависит от быстроты превращения несорбируемых форм состояния Mo(VI) в сорбируемые гидроксоформы. Все стадии сорбции соответствуют реакции первого порядка по ионам Mo(VI). Заключительный по времени этап сорбции (интервал от 40 мин до 2–3 ч) протекает с наименьшей скоростью, наиболее вероятно в режиме диффузионного торможения ионов Mo(VI) в порах гидроксида титана [18, 19].

Целью работы являлась детализация механизма сорбции микроколичеств ионов Co(II) сорбентом T-35 путем установления параметров кинетики массопереноса Co(II) в сорбент и оценки влияния на эти параметры гуминовых кислот (ГК) [13]. Для детализации изменения концентрации ионов кобальта Co(II) в сорбенте со временем контакта фаз и достижения максимального подобия условий статики и динамики сорбции использовали циркуляционный вариант метода ограниченного объема и радиоактивный отметчик ⁶⁰Co(II) [20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические исследования сорбции ионов Co(II) сорбентом T-35 выполняли методом ограниченного объема в условиях, подробно изложенных ранее [13]. Основные отличия техники исследования кинетики заключались в организации непрерывного измерения концентрации исследуемого радионуклида в сорбенте в замкнутой проточной системе [23] в процессе накопления ⁶⁰Co(II) [6, 24]. Для этого использовали автоматизированную установку, позволявшую контролировать скорость накопления кобальта по радионуклиду ⁶⁰Co непосредственно в сорбенте в течение всего эксперимента. Схема установки представлена на рис. 1.

Исследуемый раствор термостатировали в реакторе идеального смешения, представлявшем собой стакан из стекла с двойными стенками, подключенный к термостату. Сорбент располагался в проточной колонке из стекла внутренним диаметром 4 мм, на вход которой поступал исследуемый раствор из термостатированного стакана через силиконовую (7/13 мм) трубку. Выходящий раствор опять возвращался в стакан. Перистальтический насос Cole Parmer Masterflex I/S допускал регулировку скорости потока через колонку в пределах 5-50 мл/мин, или 40-240 мл/(см²·мин), с погрешностью 0.1 мл/мин. Значения рН исследуемого раствора задавали ацетатным буферным раствором NaAc-HAc с общей концентрацией 0.28 моль/л и погрешностью задания рН ~0.1 ед. вследствие буферной емкости сорбента. Концентрация фонового электролита NaCl в исследуемом растворе 0.5 моль/л. Температуру в зоне колонки поддерживали тем же термостатом. Начальные условия сорбционного эксперимента: температура в колонке 20°С, скорость исследуемого раствора через колонку с загрузкой сорбента Т-35 15 мл/мин, рН 7.0.

Накопление у-активности радионуклида ⁶⁰Со в колонке с сорбентом во время эксперимента измеряли в полуавтоматическом режиме при ширкуляционной подаче исследуемого раствора из реактора в колонку. Время измерения (Δt , c) устанавливали: $\Delta t = 25$ в интервале 0–500 с, $\Delta t = 50$ в интервале 500-1000 с и $\Delta t = 100$ в интервале 1000-8000 с. Начальную J_0 и конечную $J_{t=\infty}$ активности раствора после завершения кинетического эксперимента ($t = \infty$) измеряли на гамма-спектрометре МКС-АТ1315 фирмы «Атомтех» со сцинтилляционным детектором NaI(Tl) 62×62 мм в сосуде «Дента». Равновесное значения сорбции в каждом эксперименте $S(t = \infty)$ вычисляли по формуле (3) после измерения раствора в геометрии «Дента» через неделю контакта раствора с сорбентом. Все измерения проводили на одной и той-же гамма-спектрометрической установке в идентичной геометрии.

Величину сорбции (S) кобальта в сорбционной системе по результатам измерения скорости счета 60 Со в колонке с сорбентом в спектрометрическом режиме вычисляли на основе измерения интегральной скорости счета от колонки I(t) на момент времени эксперимента t за время измерения Δt :

$$I(t) = (N_i - N_{\phi})/\Delta t \tag{1}$$

где N_i – значение числа импульсов в области фото-пика радионуклида ⁶⁰Со в диапазоне энергии гамма-квантов 1150–1500 кэВ на момент измере-

ния; N_{ϕ} – фоновое значение числа импульсов в том же спектральном диапазоне, установленное по результатам независимых измерений.

Переход от измеряемых величин I(t) к текущим значениям сорбции S(t) производили с помощью вспомогательной переменной G(t), представляющей собой функцию от времени относительной измеряемой активности ⁶⁰Со в сорбенте

$$G(t) = I(t)/I(t)_{\max}$$
(2)

где индекс тах характеризует максимальную зафиксированную скорость счета от радионуклида, измеренную в колонке с сорбентом по окончании кинетического эксперимента (далее – режим измерения в геометрии «сорбент в колонке»). Согласно уравнению баланса активность ⁶⁰Со в исследуемой закрытой системе, степень сорбции S(t) в произвольный момент времени эксперимента *t* по результатам измерения исследуемого раствора в сосуде «Дента» (далее – режим измерения «по раствору») определяли из выражения (3)

$$S(t) = (1 - \frac{J_t}{J_0}),$$
 (3)

в котором J_0 и J_t – начальная гамма-активность ⁶⁰Со и активность, измеренные в режиме «по раствору» методом гамма-спектрометрии на момент времени *t*, имп/с. Одновременно с этим измерение активности сорбента в геометрии «сорбент в колонке» применительно к (3) дает следующие соотношения:

$$S(t) = \left(\frac{\varphi(J_0 - J_t)}{\varphi J_0}\right) = \frac{I(t)}{\varphi J_0} = G(t)Sp = \frac{I(t)}{I_0},$$

$$Sp = \frac{(J_0 - J_{\min})}{J_0} = \frac{\varphi(I_0 - I_{\min})}{\varphi J_0} = \frac{I(t)_{\max}}{I_0}, \quad (4)$$

где I₀ – исходная (неизвестная) скорость счета исследуемого раствора, измеренная в геометрии «сорбент в колонке», имп/с; I(t)_{max} – максимальное значение скорости счета, измеренное в геометрии «сорбент в колонке» (последняя точка эксперимента), имп/с; Sp – степень сорбции, измеренная «по раствору» на момент окончания эксперимента, когда активность раствора минимальна ($J_t = J_{\min}$); J_t – скорость счета при измерении «по раствору» на момент времени t, имп/c, ϕ – интегральный коэффициент пересчета скорости счета при переходе от геометрии измерения «по раствору» (J_t) к геометрии измерения «сорбент в колонке» I(t). Соотношение (4) позволяет находить текущее значения сорбции S(t) в геометрии «по раствору» путем измерения активности ⁶⁰Со в геометрии «сорбент в колонке». Для этого использовали вместо неопределенной ве-



Рис. 2. Пример кинетики сорбции ⁶⁰Со композитом T-35 в растворе NaCl–NaAc (a) и NaCl–NaAc–ГК (б) в зависимости от pH раствора сорбата. Цифры у точек – значения pH. *V* = 15мл/мин, 20°C.

личины I_0 ее значение из данных по сорбции, измеренных в геометрии «по раствору», например, на момент окончания кинетического эксперимента, *Sp*. На рис. 2 приведен пример кинетики сорбции Co(II) сорбентом T-35 согласно уравнениям (3)–(5) при различных равновесных pH исследуемого раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесная сорбция ионных и молекулярных частиц Co(II) сорбентом T-35 определяется их химическим взаимодействием с поверхностными сорбционными центрами гидратированного оксида циркония по механизму поверхностного комплексообразования [12, 13, 25, 26]. Стадиями, лимитирующими сорбционный процесс, в общем случае могут быть (I) внешняя химическая кинетика перестройки равновесного состава комплексов Co(II) в процессе их взаимодействия с поверхностными ол- и оксо-группами матрицы – оксида циркония, (II) диффузионные торможения в пленке жидкости на поверхности гранулы сорбента (пленочная диффузия), (III) диффузия во внутрипоровом пространстве ионита (гелевая диффузия), (IV) объемная диффузия в фазе оксида циркония [22]. Согласно химическому составу раствора, в области рН 2-10 частицы Co(II) представлены в растворе аква-ионами Co^{2+} и гидроксокомплексами $Co(OH)^+$, $Co(OH)^0_2$, $Co(OH)_{3}^{-}$, а также частицами состава $CoAc^{+}$, $CoCl^{+}$ [13, 27, 28]. Химические реакции между этими частицами в объеме раствора могут контролироваться относительно медленными реакциями замещения молекул воды во внутренней сфере комплексов и

реакциями гидролиза, скорость которых для *d*-катионов имеет порядок ~ 10^{-4} – 10^{-10} с⁻¹, сравнимый с константами скорости диффузионных процессов в гетерогенных растворах электролитов [29]. Поверхностное комплексообразование перечисленных ионных комплексов рассматривают как поверхностный кинетический процесс, протекающий по механизму обратимой реакции первого или второго порядка относительно ионов сорбата. Существенное влияние на скорость сорбции способны оказывать также константы скорости прямой (*f*) и обратной (*b*) реакции диссоциации поверхностных молекул H₂O и OH [20]

$$SOH + H^+ \xleftarrow{f_H}{b_H} SOH_2^+ SOH + OH^- \xleftarrow{f_{OH}}{b_{OH}} SO^- + H_2O,$$

а также константы прямой и обратной реакций поверхностного комплексообразования с катионом M²⁺, например

$$SOH + M^{2+} \xleftarrow{f_M}{b_M} SOHM^{2+}.$$

Например, сорбция Co²⁺ на поверхности TiO₂, по данным работ [20, 21], характеризуется порядком констант скорости $f_H \sim 10^5 \text{ л/(моль·с)}$, $b_H \sim 10^1 \text{ c}^{-1}$, $f_{\text{Co}} \sim 10^1 \text{ л/(моль·с)}$, $b_{\text{Co}} \sim 10^4 \text{ л/(моль·с)}$. Очевидно, это быстро протекающие реакции, и они не могут являться скорость-определяющими в сравнении с реакциями обмена координированной воды и гидролиза катионов сорбата во внешнем растворе.

Вид полученных кинетических кривых сорбции с использование безразмерного параметра степени превращения $F = S(t)/S(t = \infty)$ показывает, что на начальном этапе ($F \le 0.35$) соблюдается пропорциональность $\ln(1 - F) \sim t$ и аппроксимирующая прямая



Рис. 3. Пример описания кинетики сорбции ⁶⁰Со композитом Т-35 приближенными уравнениями диффузионной кинетики: пленочная диффузия (F < 0.35), гелевая диффузия (F > 0.60). Раствор NaCl–NaAc, pH 7.0–7.3, V = 15 мл/мин, 20°С. Линии на рисунке – регрессионные уравнения –ln(1 - F) = a + bt для случая пленочной и гелевой диффузии

выходит из начала координат. Это характерно как для внешнекинетического режима сорбции, так и для внешнедиффузионного массопереноса. На завершающем этапе сорбции, когда F > 0.6, линейный характер зависимости $\ln(1 - F) \sim t$ рассматривают как признак внутридиффузионного торможения [22] (рис. 3). Таким образом, полученные кинетические кривые имеют признаки смешанно-диффузионного режима перенос сорбата с выравниванием концентрации сорбируемых ионов на границе зерна сорбента на начальном этапе и более медленного внутридиффузионного переноса ионов в порах или межзеренном пространстве сорбента на заключительных этапах сорбции [22]. В этом наблюдаемая кинетика массопереноса Со(II) в сорбенте Т-35 подобна поведению ионов Cs(I) [14, 15].

Для описания зависимостей *F*-*t* в случае смешанной пленочной-гелевой диффузионной кинетики в приближении постоянства концентрации сорбата на поверхности зерна сорбента мы использовали уравнение [22, 30] вида:

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 F o),$$

$$Fo = \frac{D_g t}{R^2}, Bi = \frac{\beta R}{D_g}, \beta = \frac{D}{Kd\delta}$$

$$B_n = 6Bi^2 / \mu_n^2 (\mu_n^2 + Bi^2 - Bi)$$
(5)

в котором µ_n – корни характеристического уравнения

$\mu \cdot ctg(\mu) = 1 - Bi,$

Ві – критерий Био, Fo – критерий гомохромности Фурье, $D_{\rm g}$ – коэффициент гелевой диффузии ионов, $M^{2}/c, \beta$ (M/c) – коэффициент пленочной диффузии (массопереноса ионов в слое электролита (б) вокруг гранулы сорбента), связанный с коэффициентом диффузии ионов в растворе электролита D и коэффициентом распределения Co(II), K_d (г/г), по уравнению (5), *R* – средний радиус зерна сорбента. Аналогичный по форме вид имеет уравнение смешанно-диффузионной кинетики сорбции из ограниченного объема [31]. Авторами выбрана модель смешанно-диффузионной кинетики, одним из условий точного решения диффузионного уравнения в которой является требование постоянства концентрации кобальта в объеме жидкой фазы. В использованной экспериментальной схеме это условие строго не выполняется. Вместе с тем, смешанно-диффузионная модель сорбции в шар предполагает, что для оценки коэффициента диффузии при сорбции из ограниченного объема используют участок кинетической кривой, в котором при больших временах сорбции соблюдается зависимость вида [22]

$$F \approx 1 - \exp(-\mu_1^2 Fo), Fo = \frac{D_g t}{R^2}.$$

Относительная погрешность определения D_g , вызванная изменением концентрации кобальта в растворе сорбата в условиях эксперимента, $\varepsilon(D_g)$, на конечной стадии сорбции (>4000 мин) связана с относительной погрешностью приближения о постоянной концентрации сорбата в растворе, а значит и постоянства степени завершенности процесса F, $\varepsilon(F)$. Выражение для накопления погрешности результатов косвенных измерений в этом случае имеет вид

$$\iota(\ln(F)) \approx \varepsilon(\ln(S)) \approx \frac{1}{\ln(\overline{S})} \varepsilon(S) \approx \varepsilon(D_g).$$

8

Здесь \overline{S} – среднее значение сорбции в диапазоне t = 4000-9000 мин, рис. 2. Оценка дает интервал относительной погрешности $\varepsilon(D_g)$ при использовании приближенного уравнения (5) ~0.1–0.7 для области рН 3–9.

С учетом этого искомые оценки параметров (D_g , β) находили по следующему алгоритму приближенного решения (5) для случая диффузии в шар [22, 30]. Методом регрессионного анализа вычисляли коэффициенты $B_{1,2}$ и $\mu_{1,2}$, используя приближение двух первых членов быстро сходящегося бесконечного ряда (5):

$$F \approx 1 - B_1 \exp(-(\mu_1 D_g/R^2)t) - B_2 \exp(-(\mu_2 D_g/R^2)t)$$
. (6)
РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022



Рис. 4. Пример описания кинетики сорбции Co(II) сорбентом T-35 в растворе NaCl–NaAc и том же растворе в присутствии гуминовых кислот (HA, 10 мг/л). Линия – регрессия по уравнению (6), пунктирная линия – границы 95%-ного доверительного интервала регрессии. pH 7.0–7.6, *V* = 15 мл/мин, 20°C.

Используя найденные коэффициенты под знаком экспоненты, вычисляли их отношение, μ_1/μ_2 , по ним из таблиц находили величину критерия Био *Bi* и соответствующее ему значение коэффициента μ_1 в уравнении (6) [30]. Затем вычисляли коэффициенты пленочной β и гелевой (D_g) диффузии по уравнению (5). Коэффициент распределения K_d находили из равновесных значений сорбции кинетических экспериментов по раствору [13], $S(t = \infty)$:

$$Kd = [S(t = \infty)/(1 - S(t = \infty))][m],$$
(7)

где [m] – отношение массы сорбента *m* к массе раствора *v*, г/г. Дисперсионный анализ коэффициентов регрессионной модели (5) показал, что увеличение числа слагаемых *n* до трех не приводит к значимому росту точности оцениваемых параметров критерия *Bi*. На рис. 4 приведен пример описания экспериментальной зависимости сорбции ⁶⁰Co(II) T-35 от времени из исследуемых растворов без гуминовых кислот и при концентрации гуминовых кислот 10.0 мг/л.

Пунктиром на рис. 4 показаны границы доверительного интервала найденных уравнений регрессии F-t. Статистические показатели оценки кинетики сорбции Co(II) сорбентом T-35 в циркуляционном режиме ограниченного объема по модели смешанной диффузии (5), соответствующие условиям рис. 4, приведены в табл. 1. Видно, что уравнение (5) с удовлетворительной точностью описывает экспериментальные зависимости в области F < 0.4-0.8.

Вклад пленочной (β) и гелевой диффузии (D_g) в кинетику сорбции ионов Co(II) сорбентом T-35 по-разному зависит от времени контакта раствор– сорбент, как видно из зависимости этих коэффициентов от скорости потока исследуемого раствора через сорбент V (рис. 5).

С ростом скорости потока коэффициент пленочной диффузии увеличивается, что в рамках пленоч-

Таблица 1. Пример описания кинетики сорбции Co(II) сорбентом T-35 в режиме ограниченного объема по модели смешанной диффузии (5). Масса раствора v = 100 г, масса сорбента m = 1.0 г, [m] = m/v = 0.01 г/г, pH 7.0–7.3, скорость протекания раствора через колонку сорбента V = 15 мл/мин, температура 20° С^а

Параметр	Значение	Стандартная погрешность	<i>t</i> -Критерий Стьюдента	ента 95%-ный интервал значений параметр	
<i>B</i> ₁	0.55	0.02	41	0.53–0.60	
μ_1	1.7×10^{-3}	7×10^{-5}	24	0.001-0.002	
B_2	0.40	0.02	28	0.37–0.45	
μ_2	2.1×10^{-4}	8×10^{-6}	26	0.0001-0.0002	

^а Коэффициент детерминации *R*² с учетом степеней свободы (115) 0.996, стандартная погрешность уравнения регрессии (5) 0.015, *F*-отношение 9700.

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

8×10 4×10^{-9} Ī (HA) ot 1 Regr Ŷ ₫ ĥ Dg Dg, (HA) Plot 1 Regr 10^9 2×10 Ŧ V 0 V V 0 20 Ż5 30 10 35 15 Скорость потока V, мл/мин

Рис. 5. Зависимость параметров приближенного уравнения (6) кинетики смешанной диффузии сорбции ⁶⁰Со сорбентом Т-35 от скорости потока через сорбент (V), pH 7.0–7.5, 20°С.

ной модели диффузии является следствием уменьшения толщины пограничного слоя электролита (δ) вокруг зерна сорбента. Величина коэффициента гелевой диффузии в тех же условиях практически не изменяется. Средние значения найденной величины $D_{g} = (6.0 \pm 4.5) \times 10^{-10} \text{ м}^{2}/\text{с}$ и измеренной по температурной зависимости Dg-1/T энергии активации гелевой диффузии 20.7 ± 10.0 кДж/моль для диапазона pH 3-5 близки к коэффициенту самодиффузии и энергии активации Co²⁺ в ультраразбавленных растворах (6.5 × 10⁻¹⁰ м²/с и 19.7–20.8 кДж/ моль соответственно) [32-33], но превышают эти значения для двухзарядных катионов в сульфокатионитах [34] и карбоксильных катионитах [35]. Из данных по низкотемпературной сорбции азота сорбентом следует [13], что удельный объем и удельная площадь поверхности Т-35, относимая к микропорам размерами менее 25 Å, составляет менее 30% от общей величины удельного объема пор и площади поверхности пор. Более 60% объема порового пространства относится к порам с размерами 25-462 Å. Это, вместе с высоким значением D_о показывает, что электролит, находящийся в поровом пространстве, препятствует взаимодействию диффундирующих ионов со стенками пор фазовых составляющих сорбента Т-35 в отличие от условий диффузии Co(II) в порах сульфакатионитов. Различие в величине коэффициента гелевой диффузии D_{a} у сорбента Т-35 для ионов Cs(I) [15] и ионов Co(II) по данным настоящей работы связаны, по нашему мнению, с различием в механизмах сорбции этих ионов и в величинах K_d. Так, при рН 7.8, для которого получены экспериментальные данные в работе [15], $\lg K_d$ [мл/г] ионов цезия составляет 5.6, а та же



Рис. 6. Зависимость величины критерия Био (Bi) от скорости потока через сорбент (V), вычисленная по уравнению (5). рН 7.0–7.3, 20°С.

величина для ионов кобальта, по нашим данным, равна 4.0. Это вызвано тем, что при внешнедиффузионном переносе в поровом пространстве сорбента ионы Cs(I) взаимодействуют преимущественно с фазой цианоферрата никеля-калия [15], а ионно-молекулярные комплексы Co(II) – с ZrO₂ [13]. Весьма высокий K_d у T-35 для ионов цезия приводит к тому, что хотя скорость сорбции определяется диффузией в поровом растворе T-35, наблюдаемый коэффициент диффузии Cs(I) здесь существенно ниже, чем в свободном электролите [15].

На рис. 5 приведены значения коэффициентов массопереноса β и D_g , полученные из данных по сорбции Co(II) в присутствии гуминовых кислот. Видно, что в пределах погрешности эти значения не отличаются от аналогичных коэффициентов массопереноса ионов кобальта. Такое возможно, когда гуматный комплекс Co(OH)A [13] является кинетически лабильным.

Величина критерия Bi характеризует конкурентный вклад пленочной и гелевой диффузии в смешанно-диффузионный массоперенос. Считается, что для области сорбции Генри при Bi > 20 преобладает внутренняя диффузия, при Bi < 1 массоперенос протекает в режиме пленочной диффузии, а в промежуточной области 1 < Bi < 5 вклады от внешней и внутренней диффузии соизмеримы [22]. Как видно из рис. 5 и 6, увеличение скорости пропускания раствора сопровождается как ростом коэффициента пленочной диффузии β , так и увеличением критерия Bi. Это вызвано уменьшением толщины диффузионного пограничного слоя δ с ростом скорости раствора и вместе с численными значения-



Рис. 7. Зависимость коэффициентов пленочной (β , м/с) и гелевой диффузии (D_g , м²/с) от рН исследуемого раствора. V = 15 мл/мин, 20°С. К&М – результаты оценки по теории [36].

ми найденных параметров диффузии (D_g и β) подтверждает правильность отнесения наблюдаемого сорбционного процесса к смешанно-диффузионному механизму. На диффузионный характер сорбционного массопереноса Co(II) в исследованной системе указывает также отсутствие зависимости коэффициентов массопереноса β и D_g от pH, ожидаемое для кинетического режима сорбции (рис. 7). Условием реализации диффузионных механизмов является большая удельная поверхность и доля порового пространства сорбента Т-35 с диаметром более 3 нм. Для независимой проверки изложенных выше выводов мы воспользовались теорией приближенного анализа кинетики смешанно-диффузионных сорбционных процессов [36, 37]. Пример результата расчетов β и D_g, выполненных по этой методике для рН 6 и скорости потока раствора через колонку с сорбентом T-35 V = 15 мл/мин, приведен на рис. 7. Видно, что найденные оценки коэффициентов пленочной и гелевой диффузии согласуются с полученными нами данными.

В целом совокупность данных по кинетике сорбции микроколичеств ионов Co(II) в хлоридно-ацететном растворе сорбентом T-35 показывает, что смешанно-диффузионная модель кинетики сорбции Co(II) описывает совокупность полученных данных наиболее адекватно с физико-химической и статистической точек зрения. По результатам оценки влияния скорости протекания раствора через сорбент, pH, концентрации ГК и температуры на сорбцию Co(II) гранулами сорбента можно заключить, что кинетика сорбции контролируется сочетанием пленочной диффузии на начальном этапе процесса

и гелевой диффузии ионов Co(II) в порах сорбента Т-35 на заключительной наблюдаемой стадии сорбнии. Коэффициент пленочной диффузии, как и толщина слоя пленки, зависит от скорости пропускания раствора через сорбент. Коэффициент гелевой диффузии характеризует массоперенос ионов в растворе электролита, находящемся в переходных порах сорбента. Установлено, что присутствие гуминовых кислот на уровне 10 мг/л статистически значимо не влияет на скорость смешанно-диффузионного переноса Co(II) в сорбент Т-35. Полученные данные показывают, что композитный сорбент Т-35 может применяться для эффективного извлечения ионов Co(II) из водных растворов в присутствии гуминовых кислот с точки зрения как K_d , так и скорости реализации сорбции в динамическом режиме.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по планам фундаментальных исследования ИХТТ УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Николаев А.Н. Оценка возможности дезактивации бетона от ¹³⁷Сѕ и ⁶⁰Со реагентным выщелачиванием: Дис. ... к.х.н. М.: МосНПО Радон, 2011. С. 70.
- Ремез В.П., Иошин А.А., Ташлыков О.Л., Щеклеин С.Е. // Молодежный научный семинар «Реакторы на быстрых нейтронах и соответствующие топливные циклы». Екатеринбург: УрФУ, 2017. С. 46.
- 3. Локшин Э.П., Иваненко В.И., Корнейков Р.И. // Атом. энергия. 2011. Т. 110, № 5. С. 285.
- Кулюхин С.А., Коновалова Р.А., Горбачева М.П., Румер И.А., Красавина Е.П., Мизина Л.В. Патент RU 2497213. 2013.
- 5. Муратов О.Э., Степанов И.К., Царева С.М. // Экология пром. производства. 2012. Т. 3. С. 30.
- Поляков Е.В. Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2003. 279 с.
- Volkov I.V., Polyakov E.V. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. P. 141. https://doi.org/10.1134/S1066362220020010

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022

- Zong P., Guo Zh., He Ch., Zhao Y., Liu Sh., Wang H., Pan H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 293. P. 289.
- 9. Шарыгин Л.М. Термостойкие неорганические сорбенты. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2012. 304 с.
- Производственно-научная фирма «Термоксид». http://термоксид.рф/catalog/dezaktivaciyatehnologicheskih-vod-aes-i-drugih-predpriyatiiatomnoi-otrasli/ (дата посещения 24 апреля 2020 г.).
- 11. Плетнев Р.Н., Золотухина Л.В., Губанов В.А. ЯМР в соединениях переменного состава. М.: Наука, 1983. 167 с.
- Eibl M., Virtanen S., Pischel F., Bok F., Lönnrot S., Shawd S., Huittinen N. // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 487. P. 1316.
- 13. Поляков Е.В., Денисов Е.И., Волков И.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 6. С. 545–552.
- 14. Voronina A.V., Nogovitsyna E.V. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 1. P. 79.
- Ноговицина Е.В. Получение и свойства поверхностно-модифицированных сорбентов для извлечения цезия. Радиохимии и приклодной экологии: Дис. ... к.х.н. Екатеринубрг: УрФУ, 2011. 169 с.
- Коршунов И.А., Черноруков Н.Г., Прокофьева Т.В. // Радиохимия. 1976. Т.18, № 1. С. 5.
- 17. Головин Ю.И., Кузнецов Д.Г., Васюков В.М., Шуклинов А.В., Коренков В.В., Григорьев И.П., Столяров А.А. // Вестн. ТГУ. 2013. Т. 18, № 6. С. 3150.
- Yiacoumi S., Tien C. Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions: Models, Algorithms, and Applications. New York: Springer, 1995.
- De Boodt M.F., Hayes M.H.B., McBride M.B. Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface/ Ed. G.H. Belt. Belgium: Springer, 1986.
- 20. Денисов Е.И., Бетенеков Н.Д. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 1. С. 27.
- Бетенеков Н.Д., Денисов Е.И. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 2. С. 540.

- 22. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
- Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K.S.W., Maurin G., Rouquerol J., Llewellyn F.P. Adsorption at the Liquid– Solid Interface: Thermodynamics and Methodology; Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. Marseille, France: Elsevier, 2012, P. 106.
- 24. Поляков Е.В., Нистель И.Г. // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 5. С. 604.
- 25. *Ali M.M.S., Sami M., El Sayed A.A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 324. P. 189.
- 26. *Печенюк С.И.* // Вестн. ЮУрГУ. Сер.: Химия. 2013. Т .5, № 2. С. 26.
- 27. *Kotrly S., Sucha L.* Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. Chichester, England: Wiley, 1985. 252 p.
- Migdisov A.A., Zizin D., Williamson-Jones A.E. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. Vol. 75, N 14. P. 4065.
- 29. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. С. 149.
- 30. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высш. шк., 1967. 600 с.
- 31. Аксельруд Г.А. // ЖФХ. 1959. Т. 33, № 10. С. 2317.
- 32. *Patil S.F., Rajurkar N.S., Borhade A.V. //* J. Radioanal. Nucl. Chem. 1990. Vol. 140, N 1. P. 31.
- Patil S.F., Patil P.R.S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. Vol. 245, N 3. P. 645.
- 34. *Grossbach R*. Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Berlin: Akademie, 1957. S. 276–290.
- 35. *Бобкова Л.А., Жаркова В.В., Козик В.В.* // Изв. Томск. политехн. ун-та. Химия. 2014. Т. 324, № 3. С. 74.
- 36. Кузьминых В.А., Мелешко В.П. // ЖФХ. 1980. Т. 54, № 8. С. 2063.
- Кузьминых В.А. Смешаннодиффузионная кинетика ионного обмена: Автореф. дис. ... к.х.н. Воронеж: ВГУ, 1999. 24 с.

192

УДК 544.58+546.36

СОРБЦИЯ Cs(I) НА ГЛИНАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МАРКОВСКОЕ (БЕЛАРУСЬ) И 10-й ХУТОР (ХАКАСИЯ, РОССИЯ)

© 2022 г. А. А. Баклай^{*a*, *,} Н. А. Маковская^{*a*}, Т. Г. Леонтьева^{*a*}, Д. А. Кузьмук^{*a*}, Л. Н. Москальчук^{*a*, ^{*б*}}

^а Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси, 220109, Минск, а/я 119 ^б Белорусский государственный технологический университет, 220006, Минск, ул. Свердлова, д. 13а *e-mail: a.baklay@tut.by

Поступила в редакцию 05.04.2021, после доработки 19.06.2021, принята к публикации 22.11.2021

Изучены минеральный состав и сорбционные характеристики образцов природных глин месторождений Марковское (Беларусь) и 10-й Хутор (Хакасия, Россия). Содержание основных глинистых минералов в образцах глин данных месторождений составляет, мас%: Марковское – монтмориллонит 37.6, иллит 3.6, каолинит 14.7; 10-й Хутор – монтмориллонит 58.8. Время установления сорбционного равновесия для изученных образцов глин при концентрации Cs⁺ в растворе 3.5×10^{-9} и 10^{-3} моль/дм³ составляет около 24 ч. Установлено, что pH раствора в диапазоне значений 4.0-10.5 практически не влияет на сорбцию Cs⁺ глинами. Определено, что глины имеют два типа сорбционных центров – T₁ и T₂, различающихся своей селективностью и емкостью по отношению к Cs⁺. Сорбционные емкости центров типа T₁ и T₂ глин месторождений по отношению к Cs⁺ составляют соответственно: Марковское – 3.2×10^{-5} и 0.03 моль/кг, 10-й Хутор – 2.5×10^{-6} и 0.07 моль/кг. Установлено, что сорбция ¹³⁷Cs из растворов с удельной активностью не более 1.3×10^{10} Бк/дм³ выше на глине месторождения Марковское по сравнению с глиной месторождения 10-й Хутор. Сделан вывод о возможности ее использования в составе подстилающего экрана пункта захоронения низко- и среднеактивных радиоактивных отходов Белорусской АЭС.

Ключевые слова: природная глина, монтмориллонит, иллит, цезий, сорбция, сорбционные центры, радиоактивные отходы.

DOI: 10.31857/S0033831122020113, EDN: FPIGYW

В 2020 г. в Беларуси введен в эксплуатацию первый энергоблок Белорусской АЭС. В этой связи особую актуальность приобретает проблема долговременного безопасного захоронения в геологической среде радиоактивных отходов (РАО) различного состава, которые будут образовываться и накапливаться на Белорусской АЭС. Согласно постановлению Совета Министров Республики Беларусь от 02.06.2015 № 460 «Об утверждении стратегии обращения с радиоактивными отходами Белорусской атомной электростанции» долговременная безопасность захоронения РАО должна обеспечиваться реализацией принципа многобарьерности, основанного на применении системы барьеров (естественных и инженерных) на пути распространения ионизирующего излучения и радиоактивных веществ в окружающую среду. Исходя из вышеизложенного для решения проблемы изоляции РАО Белорусской АЭС от окружающей среды планируется строительство приповерхностного пункта захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО) с использованием многобарьерной защитной системы, представляющей собой совокупность естественных и инженерных барьеров. Буферная засыпка, подстилающий

Шифр образца	Наименование образца	Наименование месторождения (место отбора образца)	
ГМ	Глина	Марковское (Гомельская обл., Беларусь)	
ΓХ	Глина	10-й Хутор (Хакасия, Россия)	

Таблица 1. Образцы природной глины, отобранные для исследований

и покрывающий экраны являются элементами системы инженерных барьеров приповерхностного ПЗРО [1], для создания которых требуется большое количество глинистых материалов. Исходя из принципа МАГАТЭ для стран, эксплуатирующих АЭС, рекомендовано использовать местные глинистые материалы для снижения стоимости строительства ПЗРО [2].

Целью данной работы является изучение сорбционных характеристик природных глин, залегающих на территориях Беларуси и России, и оценка возможности использования белорусской глины в составе подстилающего экрана ПЗРО Белорусской АЭС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали образцы природной глины, представленные в табл. 1.

Выбор природной глины месторождения Марковское обусловлен тем, что по сравнению с ранее исследованными образцами глин, отобранными из 7 месторождений Беларуси [3], находящихся в промышленной эксплуатации, она обладает наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к цезию. Выбор глины месторождения 10-й Хутор связан с тем, что в России она рассматривается в качестве перспективного глинистого материала для создания барьеров безопасности при изоляции РАО [4]. Образец данной природной глины, основным глинистым минералом в которой является монтмориллонит, предоставило для исследований ООО «Компания Бентонит» (Россия). Характеристики образца: содержание монтмориллонита 58.8 мас%, емкость катионного обмена 45.6 мг-экв/100 г.

Исследования природных глин проводили в следующей последовательности: минеральный состав–удельная поверхность–сорбционные свойства. Минеральный состав образца природной глины месторождения Марковское определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Ultima-IV, Rigaku (Япония) с использованием Cu K_{α} -излучения в диапазоне съемки $2\theta = 2^{\circ}-70^{\circ}$. Для расшифровки рентгенограмм использовали программу Jade 6.5 (MDI) с порошковой базой данных PDF-2. Количественный минеральный состав данного образца глины определяли методом Ритвельда [5] в программном пакете PROFEX GUI для BGMN [6]. Соотношение глинистых минералов в тонкой фракции (менее 2 мкм) образца глины месторождения Марковское рассчитывали методом математического моделирования рентгеновских дифракционных картин от ориентированных препаратов в воздушно-сухом и насыщенном этиленгликолем состояниях в программном пакете Sybilla (Sevron).

Удельную поверхность образцов природных глин определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) с использованием прибора ASAP-2010 (Micromeritics, США). Емкость катионного обмена (ЕКО) определяли по адсорбции метиленового голубого согласно ГОСТ 21283–93 [7].

Сорбционные характеристики образцов природных глин определяли с использованием радиоактивного и стабильного цезия [8]. Перед проведением исследований образцы глин высушивали в сушильном шкафу при температуре $105 \pm 5^{\circ}$ С до постоянной массы, затем растирали в ступке и просеивали через сито с размером ячеек 1 мм. Модельные радиоактивные растворы готовили путем добавления радиоактивной метки ¹³⁷Cs в дистиллированную воду. Удельная активность растворов составляла 1.5 × 10⁶ Бк/дм³. Ионную силу растворов (0.01 моль/дм³) устанавливали с использованием NaClO₄ марки ч.д.а.

Эксперименты по изучению сорбции цезия (Cs) из растворов проводили в статических условиях при температуре $20 \pm 2^{\circ}$ С путем периодического перемешивания образца глины фракции менее 0.63 мм с аликвотой раствора [9]. Время, необходимое для установления сорбционного равновесия в системе глина–модельный раствор, определяли на основании изучения кинетики сорбции цезия с использованием ¹³⁷Cs в качестве

194

радиоактивной метки. Кинетические эксперименты проводили при pH 6.5 с концентрацией Cs, равной 3.5 × 10⁻⁹ (низкая) и 10⁻³ моль/дм³ (высокая). По результатам экспериментов рассчитывали степень сорбции (*S*, %) и коэффициент распределения (K_d , дм³/кг) Cs по формулам:

$$S = \frac{A_0 - A_p}{A_0} \times 100\%, \qquad (1)$$

$$K_{\rm d} = \frac{A_0 - A_{\rm p}}{A_{\rm p}} \times \frac{V}{m}, \qquad (2)$$

где A_0 , A_p — соответственно удельная активность радионуклида в исходном растворе и в фильтрате после сорбции соответствующего радионуклида, Бк/дм³; V— объем жидкой фазы, дм³; m — масса сорбента, кг.

Зависимость сорбции Cs образцами глин от pH раствора изучали при изменении значений pH в интервале от 2 до 11, которые регулировали растворами HCl и NaOH с концентрацией 1.0 и 0.1 моль/дм³ соответственно.

Изотермы сорбции Cs получали при заданном значении pH от 6 до 7 и концентрации NaClO₄, равной 0.01 моль/дм³, изменяя концентрацию цезия в растворе от 10^{-10} до 10^{-2} моль/дм³. Для экспериментов с высокой концентрацией Cs (более 10^{-7} моль/дм³) к радиоактивной метке добавляли необходимое количество стабильного CsNO₃ марки х.ч. Содержание цезия в растворе (C_p , моль/дм³) и твердой фазе образца глины ($C_{\rm T}$, моль/кг) рассчитывали по формулам

$$C_{\rm p} = \frac{C_0}{\left(1 + K_{\rm d} \times \frac{m}{V}\right)},\tag{3}$$

$$C_{\rm T} = (C_0 - C_{\rm p}) \times \frac{V}{m}, \qquad (4)$$

где C_0 и C_p – исходная и равновесная концентрация цезия в растворе, моль/дм³.

Емкость селективной сорбции определяли по изотермам сорбции цезия в координатах $\lg C_{\rm T} - \lg C_{\rm p}$. Для оценки влияния концентрации калия ($C_{\rm K}$, моль/дм³) в растворе на сорбцию ¹³⁷Cs образцами природных глин строили зависимость коэффициента распределения ¹³⁷Cs ($K_{\rm d}$, дм³/кг) от $C_{\rm K}$ в координатах $\lg K_{\rm d}$ - $\lg C_{\rm K}$. Концентрацию калия в растворе регулировали добавлением KNO₃ марки х.ч.

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы валового образца глины ГМ (а) и его глинистой фракции (б). Межплоскостные расстояния даны в ангстремах. Красная линия (1) – воздушно-сухой препарат, зеленая линия (2) – препарат, насыщенный этиленгликолем. Обозначения рефлексов отдельных минеральных фаз: І – иллит, К – каолинит, Q – кварц, F – полевые шпаты.

Отношение твердой и жидкой фаз во всех экспериментах составляло 10 г/дм³. Жидкую и твердую фазу разделяли центрифугированием при 8000 об/мин в течение 30 мин. В полученном фильтрате определяли удельную активность ¹³⁷Cs прямым спектрометрическим методом по линии $E_{\gamma} = 662$ кэВ с использованием универсального спектрометрического комплекса РУС-91М.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика образцов исследуемых глин. Исследование минерального состава природной глины месторождения Марковское (ГМ) методом РФА для оценки возможности ее использования в составе подстилающего экрана ПЗРО показало, что в валовом образце содержатся следующие минеральные фазы: монтмориллонит, каолинит, кварц, микроклин, а также следовые количества альбита и анатаза (рис. 1).

БАКЛАЙ и др.

1	1 1	· 1 / 1		L
Шифр образца	Месторождение	Удельная поверхность, м ² /г	ЕКО, мг-экв/100 г	Содержание монтмориллонита, мас%
ГМ	Марковское	42.7 ± 2.4	24.2 ± 0.8	37.6 ± 2.0
ΓХ	10-й Хутор	48.9 ± 1.5	45.6 ^a	58.8 ^a

Таблица 2. Характеристика образцов глин месторождений Марковское и 10-й Хутор

^а Данные предоставлены ООО «Компания Бентонит» (Россия).

Положение рефлекса (d₀₀₁) на рис. 1, а для образца ГМ составляет 14.57 Å и указывает на то, что монтмориллонит в межпакетных позициях содержит преимущественно катионы кальция и магния [10]. При исследовании валового образца ГМ следовые количества такой минеральной фазы, как иллит, не установлены. Дополнительные исследования ориентированных препаратов глинистой фракции с размером частиц менее 2 мкм, выделенной из образца глины ГМ (рис. 1, б), показали, что монтмориллонитовая фаза состоит из переслаивающихся смешанных иллит-монтмориллонитовых слоев [11, 12], среди которых 9% составляют иллитовые слои. По результатам исследований установлен минеральный состав образца глины месторождения Марковское, мас%: монтмориллонит 37.6, иллит 3.6, каолинит 14.7, кварц 34.3, микроклин 6.7, альбит 2.3 и анатаз 0.8.

В работах [13–15] показано, что сорбционные свойства природных глин по отношению к ¹³⁷Cs зависят в основном от их удельной поверхности, содержания глинистых минералов монтмориллонита, иллита, каолинита и конкурирующих ионов в растворе. По данным работы [15], глины с высоким содержанием монтмориллонита являются наилучшими для создания противомиграционных и противофильтрационных барьеров для обеспечения безопасности приповерхностного ПЗРО. Результаты исследований удельной поверхности, ЕКО и содержания глинистого минерала монтмориллонита приведены в табл. 2.

Согласно данным табл. 2 и работ [13–15], сорбция цезия из растворов должна быть выше для образца глины из месторождения 10-й Хутор (Россия).

Изучение сорбции Cs(I) образцами глин. Одна из основных функций слоя глины в составе подстилающего экрана ПЗРО – препятствовать выходу радионуклидов за его пределы в случае разгерметизации емкостей с РАО. В работе [16] показано, что цезий в условиях окружающей среды присутствует в форме моновалентного катиона Cs⁺, и это обусловливает его высокую растворимость и миграционную подвижность. Радионуклид ¹³⁷Cs образуется при делении топлива АЭС на основе урана и является основным компонентом низко-, средне- и высокоактивных РАО, удельная активность которых составляет соответственно 10^{6} – 10^{7} , 10^{7} – 10^{10} и более 10^{10} Бк/кг. В связи с этим эксперименты по изучению кинетики сорбции Cs⁺ на образцах глин ГМ и ГХ выполняли при концентрациях Cs⁺ в растворе 3.5×10^{-9} (низкая) и 10^{-3} моль/дм³ (высокая), что соответствует удельной активности ¹³⁷Cs, равной 1.5×10^{6} и 4.4×10^{11} Бк/дм³. На рис. 2 представлены зависимости степени сорбции 137 Cs (*S*, %) изучаемыми образцами глин от времени контакта с радиоактивным раствором.

Как видно из рис. 2, при вышеуказанных концентрациях Cs⁺ в растворе его сорбция на образцах исследуемых глин (ГМ и ГХ) имеет схожий характер. Наиболее быстро сорбция протекает в начальный период времени. Форма кинетической кривой показывает, что сорбция Cs⁺ за первые 7 ч взаимодействия образца глины с раствором возрастает, чему соответствует резкий подъем кривой. Затем сорбция замедляется, и в течение 24 ч устанавливается сорбционное равновесие Cs⁺ в системе глина-раствор. Установлено, что при низкой концентрации максимальная степень сорбции Cs⁺ на образцах глин ГМ и ГХ составляет соответственно 99.1 и 94.1% (рис. 2, а), а при высокой – 68.8 и 91.1% (рис. 2, б). Здесь и далее приведены средние значения соответствующих величин 3-х параллельных экспериментов. Максимальное стандартное отклонение величины степени сорбции ¹³⁷Сs (S, %) составляло не более 1.5% (рис. 2 и 3). На основании полученных результатов дальнейшие сорбционные эксперименты выполняли при времени контакта образца глины с раствором 72 ч.

Известно [9], что pH водного раствора является одним из параметров, влияющим на сорбцию радионуклидов. На рис. 3 приведены зависимости сорбции Cs⁺ от pH для образцов глин ГМ и ГХ при его низкой и высокой концентрациях в растворе.



Рис. 2. Кинетика сорбции Cs⁺ при концентрации 3.5×10^{-9} (а) и 10^{-3} моль/дм³ (б) на образцах глин ГМ и ГХ. pH 6.5 ± 0.1 , $I(\text{NaClO}_4) = 0.01$ моль/дм³, m/V = 10 г/дм³; то же на рис. 3–5.



Рис. 3. Зависимость сорбции Cs^+ от pH раствора на образцах глин ГМ и ГХ при $[Cs^+] = 3.5 \times 10^{-9}$ (а) и 10^{-3} моль/дм³ (б).

Из рис. 3 видно, что для обеих концентраций Cs⁺ в растворе степень его сорбции на образцах глин в диапазоне pH 4–10.5 практически не изменяется и снижается при pH < 4. В работе [17] показано, что при pH < 4 или pH > 10 может иметь место значительное растворение глинистых минералов, входящих в состав глин. Поэтому снижение сорбции Cs⁺ на образцах глин при pH < 4 может быть связано с его конкуренцией как с высвобождающимися ионами при частичном растворении глинистых минералов, так и с H⁺.

На рис. 4 представлены изотермы сорбции цезия для образцов глин ГМ и ГХ в виде зависимостей концентрации цезия в твердой фазе образца глины $(C_{\rm T}, {\rm моль/kr})$ и коэффициента распределения цезия $(K_{\rm d}, {\rm дм}^3/{\rm kr})$ от его равновесной концентрации в растворе $(C_{\rm p}, {\rm моль/дm}^3)$ в билогарифмических координатах.

Приведенные на рис. 4 данные позволяют определить емкости сорбции различных сорбционных центров из линейных участков и сравнивать значения величин коэффициента распределения цезия для образцов глин. Если сорбция Cs на образце глины линейна, то изотерма в координатах lgC_{T} - lgC_{p} будет выглядеть как прямая линия с наклоном, равным единице. Обработку экспериментальных результатов проводили методом наименьших квадратов с использованием уравнения линейной регрессии

$$\lg C_{\rm T} = A \lg C_{\rm p} + B,\tag{5}$$

где *А*, *В* – константы.

Установлено (рис. 4, а), что сорбция Cs^+ на образцах глин отклоняется от линейной, так как тангенс угла наклона (параметр *A*) уравнения линейной регрессии (5) для образцов ГМ и ГХ значительно отличается от единицы. Уравнения линейной регрес-

197

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022



Рис. 4. (а) изотермы сорбции Cs на образцах глин ГМ и ГХ (красная линия – сорбционные центры типа T₁, зеленая линия – сорбционные центры типа T₂), (б) зависимость коэффициента распределения Cs от его равновесной концентрации в растворе.

сии для образцов ГМ и ГХ имеют соответственно следующий вид:

$$\lg C_{\rm T} = 0.65 \lg C_{\rm p} + 0.83,\tag{6}$$

$$\lg C_{\rm T} = 0.78 \lg C_{\rm p} + 1.50. \tag{7}$$

При этом на изотермах сорбции (рис. 4, а) можно выделить два линейных участка, для которых тангенс угла наклона близок к единице. Уравнения линейной регрессии в диапазонах равновесных концентраций цезия 1.5×10^{-11} — 7.7×10^{-9} и 8.6×10^{-7} — 1.9×10^{-5} моль/дм³ для образца ГМ (8), (9) и 9.5×10^{-11} — 1.0×10^{-9} и 8.6×10^{-7} — 9.5×10^{-5} моль/дм³ для образца ГХ (10), (11) имеют следующий вид:

$$lgC_{\rm T} = 0.98 lgC_{\rm p} + 4.01, \tag{8}$$

$$lgC_{\rm T} = 0.94 lgC_{\rm p} + 2.34,\tag{9}$$

$$\lg C_{\rm T} = 0.99 \lg C_{\rm p} + 3.53,\tag{10}$$

$$\lg C_{\rm T} = 0.92 \lg C_{\rm p} + 2.31. \tag{11}$$

Перегибы на изотермах сорбции Cs свидетельствуют о существовании в образцах глин ГМ и ГХ двух типов сорбционных центров (Т₁ и Т₂). До насыщения сорбционных центров T₁ сорбция цезия является линейной (участок постоянного значения K_d в пределах ошибки эксперимента, рис. 4, б). После насыщения центров T₁ наблюдается другой участок линейной сорбции с постоянным значением K_{d} (рис. 4, б). Это соответствует наличию сорбционных центров второго типа (Т2). Величины $K_{\rm d}$ больше для сорбционных центров T₁, чем для T₂ (рис. 4, б).

Согласно данным работ [16, 18], глинистые минералы монтмориллонит и каолинит имеют один тип сорбционных центров, а иллит несколько типов сорбционных центров. Появление в образцах глин ГМ и ГХ двух сорбционных центров, различающихся селективностью И емкостью, связано, по-видимому, с присутствием смешанных иллит-монтмориллонитовых слоев, которые могут структурно приводить к существованию в монтмориллоните таких же селективных сорбционных центров, как в иллите [16]. Сорбционная емкость по цезию сорбционных центров типа Т1 и Т2 образцов глин ГМ и ГХ определяли из прямолинейных участков изотерм сорбции (рис. 4, а). Для образцов глин ГМ и ГХ величины емкости сорбции по цезию центров типа T_1 составляют соответственно 3.2 × 10⁻⁵ и 2.5 × 10^{-6} моль/кг, а центров T₂ – 0.03 и 0.07 моль/кг.

Согласно данным работы [19], необходимая масса природной глины для предотвращения выхода ¹³⁷Cs за пределы ПЗРО в случае разгерметизации емкостей с РАО обратно пропорциональна K_d ¹³⁷Cs для данной глины. Из рис. 4, б видно, что для образца глины ГХ значения K_d ¹³⁷Cs для центров типа T₁ меньше, а для центров типа T₂ больше по сравнению с образцом глины ГМ. Установлено, что при концентрации Cs⁺ в растворе не более 3 × 10⁻⁵ моль/дм³, что эквивалентно удельной активности ¹³⁷Cs 1.3 × 10¹⁰ Бк/дм³, значения K_d ¹³⁷Cs для образца глины ГМ больше, чем для образца глины ГХ.

В работах [9, 20] показано, что катион К⁺, являясь аналогом цезия, среди конкурирующих катионов Na⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺ в грунтовой воде ока-

зывает наибольшее влияние на K_d ¹³⁷Cs в глинах. Концентрация калия в грунтовых водах может меняться в достаточно широких пределах: от 0.5 до 25 ммоль/дм³ [21]. При эксплуатации ПЗРО возможен контакт грунтовых вод с его подстилающим экраном. В связи с этим изучено влияние концентрации иона K⁺ в растворе на коэффициент распределения ¹³⁷Cs для образцов глин ГМ и ГХ. В процессе изучения сорбции ¹³⁷Cs образцами глин из солевого раствора KNO₃ изменения рН не наблюдалось. На рис. 5 приведены зависимости значений K_d ¹³⁷Cs для образцов глин ГМ и ГХ от исходной концентрации иона K⁺ в растворе.

Представленные на рис. 5 результаты свидетельствуют о том, что образцы глин ГМ и ГХ селективно сорбируют ¹³⁷Cs из раствора при концентрации иона K⁺ менее 2 и 1 ммоль/дм³ соответственно. Значения K_d ¹³⁷Cs для изученных образцов глин закономерно снижаются при дальнейшем увеличении концентрации K⁺ в растворе. Кроме того, из рис. 5 видно, что значения K_d ¹³⁷Cs для образца глины ГМ во всем диапазоне изменения концентрации K⁺ в растворе от 0.5 до 100 ммоль/дм³ больше, чем для образца глины ГХ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

результате проведенных В исследований установлено, что образцы глин месторождений Марковское (ГМ) Гомельской обл. Беларуси и 10-й Хутор (ГХ) Хакасии, Россия имеют два типа сорбционных центров Т₁ и Т₂, которые отличаются своей селективностью и емкостью. Емкость сорбционных центров типа Т₁ образца глины ГМ $(3.2 \times 10^{-5} \text{ моль/кг})$ больше в 12.8 раз, чем образца глины ГХ (2.5 × 10⁻⁶ моль/кг). При концентрации цезия в растворе не более 3×10^{-5} моль/дм³ (эквивалентно удельной активности ¹³⁷Cs, равной 1.3×10^{10} Бк/дм³) сорбция Cs⁺ образцом глины ГМ выше по сравнению с образцом глины ГХ, что, по-видимому, связано с тем, что данный процесс контролируется В основном сорбционными центрами типа Т₁.

Следовательно, глину месторождения Марковское (Гомельская обл., Беларусь) можно использовать в качестве компонента подстилающего экрана при строительстве пункта захоронения низко- и среднеактивных радиоактивных отходов Белорус-

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022



Рис. 5. Зависимость K_d ¹³⁷Cs от концентрации иона K⁺ в растворе на образцах глин ГМ и ГХ при [Cs] = 3.5 × 10^{-9} моль/дм³.

ской АЭС. Показано, что в составе подстилающего экрана глина данного месторождения способна существенно снизить миграцию ¹³⁷Cs за пределы ПЗРО.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Ильиной О.А. (ООО «Компания Бентонит», Россия) за предоставление образца глины месторождения 10-й Хутор и Крупской В.В. за помощь в проведении минералогических исследований глины в ИГЕМ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Варлакова Г.А., Осташкина Е.Е., Голубева З.И. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 6. С. 549.
- Procedures and techniques for closure of near surface disposal facilities for radioactive waste: IAEA-TECDOC-1260. Vienna: IAEA, 2001. 96 p.
- Маковская Н.А., Баклай А.А., Леонтьева Т.Г. // Докл. VIII Междунар. конф. «Атомная энергетика, ядерные и радиационные технологии XXI века». Минск, 23–26 июня 2020. Минск: Право и экономика, 2020. С. 161.
- 4. Семенкова А.С. Сорбция Cs(I), Eu(III), Np(V) на глинах различного минерального состава: Автореф. дис. ... к.х.н. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2019. 22 с.

- Post J.E., Bish D.L. // Rev. Mineral. Geochem. 1989. Vol. 20. P. 277.
- Doebelin N., Kleeberg R. // J. Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48. P. 1573.
- ГОСТ 21283–93: Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена. М.: Госстандарт России, 1993. 8 с.
- Леонтьева Т.Г., Москальчук Л.Н., Баклай А.А., Маковская Н.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. № 5. С. 726.
- 9. Москальчук Л.Н., Баклай А.А., Леонтьева Т.Г., Маковская Н.А. // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 4. С. 334.
- 10. Белоусов П.Е., Бочарникова Ю.И., Боева Н.М. // Вестн. РУДН. Сер.: Инженерные исследования. 2015. Т. 16, № 4. С. 94.
- Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М: ГЕОС, 2013. 578 с.
- 12. Fernandez A.M., Baeyens B., Bradbuty M., Rivas P. // Phys. Chem. Earth. 2004. Vol. 29. P. 105.

- 13. Прядко А.В., Жаркова В.О., Ершова Я.Ю., Тюпина Е.А., Крупская В.В. // Успехи в химии и хим. технологии. 2017. Т. 31, № 10. С. 19.
- 14. Галыш В.В. // Поверхность. 2015. Вып. 7(22). С. 94.
- 15. Крупская В.В., Бирюков Д.В., Белоусов П.Е., Лехов В.А., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. // Радиоактивные отходы. 2018. № 2(3). С. 30.
- Missana T., García-Gutiérrez M., Benedicto A., Ayora C., De-Pourcq K. // Appl. Geochem. 2014. Vol. 47. P. 177.
- Siroux B., Wissocq A., Beaucaire C., Latrille Ch., Petcut C., Calvaire J., Tabarant M., Benedetti M.F., Reiller P.E. // Appl. Geochem. 2018. Vol. 99. P. 65.
- Missana T., Benedicto A., García-Gutiérrez M., Alonso U. // Geochem. Cosmochim. Acta. 2014. Vol. 128. P. 266.
- 19. *Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. //* Тр. ВЕСЭМПГ-2020 / Отв. ред. О.А. Луканин. М.: ГЕОХИ РАН, 2020. С. 307.
- 20. Robin V., Tertre E., Beaufort D., Regnault O., Sardini P., Descostes M. // Appl. Geochem. 2015. Vol. 59. P. 74.
- 21. Снакин В.В., Присяжная А.А., Рухович О.В. Состав жидкой фазы почв. М.: РЭФИА, 1997. 325 с.

200