

СОДЕРЖАНИЕ

Том 62, номер 5, 2020

| | |
|--|-----|
| К 90-летию академика Бориса Федоровича Мясоедова | 363 |
| Персульфат-ион в химии <i>f</i> -элементов <i>В. П. Шилов, А. М. Федосеев, Б. Ф. Мясоедов</i> | 366 |
| Разделение америция и кюрия в азотнокислых растворах окислением Am(III) висмутат- и перксенат-ионами <i>Ю. М. Куляко, Д. А. Маликов, Т. И. Трофимов, С. А. Перевалов, К. С. Пилюшенко, С. Е. Винокуров, Б. Ф. Мясоедов</i> | 385 |
| Термическая и радиационная устойчивость экстракционных смесей на основе TODGA <i>А. С. Емельянов, Е. В. Белова, А. В. Пономарев, Б. Ф. Мясоедов</i> | 391 |
| Генератор актиния-228 и изучение сорбции актиния углеродными наноматериалами <i>А. Г. Казаков, Б. Л. Гаращенко, Р. Ю. Яковлев, С. Е. Винокуров, С. Н. Калмыков, Б. Ф. Мясоедов</i> | 396 |
| Изучение титано-цирконатных керамик на основе фаз муратаит-пирохлоровой серии, содержащих Th и U, методом РФЭС <i>К. И. Маслаков, Ю. А. Тетерин, О. И. Стефановская, С. Н. Калмыков, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов, С. В. Юдинцев, Б. Ф. Мясоедов</i> | 402 |
| Структура спектров РФЭС U 5 <i>p</i> -электронов и степень окисления урана <i>К. И. Маслаков, В. Г. Яржемский, Ю. А. Тетерин, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов</i> | 411 |
| Молибдатные комплексы Np(V) с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ и катионами Na^+ во внешней сфере <i>М. С. Григорьев, И. А. Чарушникова, А. М. Федосеев</i> | 419 |
| Использование нитрата карбамида в гидрометаллургии урана <i>Ю. В. Островский, Г. М. Заборцев, Д. Ю. Островский</i> | 425 |
| Радиохимический анализ отработавшего ядерного топлива реактора ВВЭР-440 <i>В. Н. Момотов, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков, В. Н. Курриянов</i> | 430 |
| Разделение скандия и тория при переработке черного скандиевого концентрата, полученного из возвратных растворов подземного выщелачивания урана <i>Е. Ю. Мешков, И. Д. Акимова, Н. А. Бобыренко, А. А. Соловьев, Н. В. Клочкова, А. А. Савельев</i> | 440 |
| Сорбционно-диффузионная модель поглощения ^{137}Cs донными отложениями озер в реконструкции выпадения ^{137}Cs на водоемы <i>Н. А. Бакунов, Д. Ю. Большаянов, С. А. Правкин, А. С. Макаров</i> | 446 |

К 90-летию академика Бориса Федоровича Мясоедова



DOI: 10.31857/S0033831120050019

Действительный член РАН Б.Ф. Мясоедов – выдающийся ученый, признанный лидер в области радиохимии, аналитической химии радиоактивных элементов и радиэкологии, крупный организатор академической науки – родился 2 сентября 1930 г. в г. Рязани.

Сразу по завершении Великой отечественной войны в стране начались работы по созданию Атомного проекта СССР, который привлек в свои ряды когорту молодых инженеров и исследователей. Специальный физико-химический факультет МХТИ им. Д.И. Менделеева (ныне РХТУ им. Д.И. Менделеева) открыл набор радиохимиков-технологов, на который перешел для обучения и Б.Ф. Мясоедов, связав свою жизнь с атомной отраслью еще со студенческой скамьи. По завершении обучения он получил специальность «химик-технолог» и в 1953 г. поступил на работу в Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР (ныне ГЕОХИ РАН).

Директор ГЕОХИ РАН академик А.П. Виноградов и заведующий лабораторией академик И.П. Алимарин обратили внимание на одаренного молодого специалиста и уже в 1954 г. командировали Б.Ф. Мясоедова в Лабораторию измерительных приборов АН СССР (ныне НИЦ «Курчатовский институт») в создающуюся группу молодых ученых под руководством Г.Н. Флерова и И.В. Курчатова для участия в начинающихся работах по синтезу и изучению свойств новых сверхтяжелых элементов.

Молодому ученому Борису Мясоедову была поставлена сложная задача разработки эффективных экспрессных методов выделения химических элементов с атомными номерами 100–104 с последующей их идентификацией. Задача была успешно решена, а полученные под руководством академика Г.Н. Флерова фундаментальные знания в этой области оказались весьма востребованными Б.Ф. Мясоедовым не только для разработки новых технологических приложений, но и для отстаивания отечественных приоритетов в области открытия синтезированных сверхтяжелых элементов, когда он стал членом Отделения неорганической химии Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) и зам. председателя Национального комитета советских химиков (в настоящее время Национальный комитет российских химиков).

Вернувшись в ГЕОХИ АН СССР (1960 г.), Б.Ф. Мясоедов работает младшим научным сотрудником в лаборатории радиохимии, руководимой проф. П.Н. Палеем. В то время во многих странах и в СССР возник интерес к возможности использования в атомных электростанциях альтернативного торий-уранового топливного цикла. Основой ядерного топлива в этом случае является природный торий, при облучении которого нейтронами образуется короткоживущий изотоп протактиний-233, генерирующий при распаде делящийся изотоп уран-233. Химические свойства

и методы выделения малодоступного природного элемента – протактиния – в то время были исследованы лишь в незначительной степени. К тому времени наиболее значимые научные результаты по химии протактиния были накоплены во Франции. Именно в этой связи А.П. Виноградов, невзирая на существующий «железный занавес», командировал Б.Ф. Мясоедова в Институт радия (Париж) к профессору М. Гайсинскому для исследования химических свойств протактиния и методов его выделения.

Накопленный во время командировки опыт и полученные новые знания позволили Б.Ф. Мясоедову уже после возвращения в ГЕОХИ (1964 г.) сначала разработать перспективные методы выделения и высокочувствительного определения протактиния в урановых рудах, продуктах их переработки, а в дальнейшем выполнить классическую радиохимическую работу по выделению радиохимически чистого протактиния (около 3 г) из 20 тонн урановой смолки, а также актиния в микрограммовых количествах из облученного нейтронами образца радия (100 г). На основе полученных результатов Б.Ф. Мясоедов успешно защищает диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук, а за серию опубликованных работ по аналитической химии протактиния ему совместно с А.В. Давыдовым и Е.С. Пальшиным была присуждена премия Президиума АН СССР им. В.Г. Хлопина (1975 г.).

Под руководством Б.Ф. Мясоедова Лаборатория радиохимии ГЕОХИ, которую он возглавил в 1970 г., и в которой работало в то время около 90 сотрудников, широким фронтом были развернуты работы по изучению химических свойств трансплутониевых элементов (ТПЭ), в особенности в необычных состояниях окисления: Am(IV), Am(VI), Bk(IV), а также по вопросам ядерного топливного цикла (ЯТЦ). В короткие сроки были разработаны высокочувствительные, селективные и прецизионные спектрофотометрические, спектральные, люминесцентные, радиометрические и кулонометрические методы определения актинидов в различных технологических растворах и образцах ядерного топлива.

Большой вклад Борис Федорович с сотрудниками лаборатории внесли в развитие газохроматографических, термохроматографических и субли-

мационных методов применительно к выделению и разделению Pa, Th, U, Np, Pu, ТПЭ, РЗЭ и их отделению от осколочных элементов.

В 1976 г. Б.Ф. Мясоедов блестяще защитил докторскую диссертацию «Исследование свойств трансплутониевых элементов в различных степенях окисления. Новые методы выделения и определения», а в 1977 г. ему было присвоено звание профессора по специальности «Аналитическая химия».

Многoletняя научная деятельность Б.Ф. Мясоедова связана с ГЕОХИ РАН, в котором он почти 50 лет руководил лабораторией радиохимии. В 2002 г. под его руководством была создана новая лаборатория радиозоологических и радиационных проблем в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, в которой проводятся работы по синтезу и изучению физико-химических свойств матриц различной природы, предназначенных для длительного, экологически безопасного хранения радиоактивных отходов. Большое значение имеют исследования, направленные на обеспечение пожаро-, взрыво- и радиационной безопасности экстракционных технологий, используемых в атомной промышленности.

В последние годы под руководством Б.Ф. Мясоедова выполнены фундаментальные исследования, направленные на создание инновационных технологий для использования в ЯТЦ и решения проблем радиозоологии. Были разработаны научные основы эффективных способов производства ураноксидного и уран-плутонийоксидного ядерного топлива с использованием СВЧ-излучения, переработки отработанного ядерного топлива с использованием слабых растворов азотной кислоты и ионов железа; предложена технология иммобилизации радиоактивных отходов в калий-магнийфосфатную керамическую матрицу, формирующуюся при комнатной температуре.

Большой вклад Б.Ф. Мясоедовым с сотрудниками внесен в решение проблем фракционирования высокоактивных отходов, а также в изучение научных аспектов мониторинга и реабилитации загрязненных радионуклидами территорий. Так, впервые было установлено, что миграция долгоживущих радионуклидов в районах ПО «Маяк» и ОАО СХК происходит в виде коллоидных частиц. Новым и перспективным научным направлением, в которое активно включился Б.Ф. Мясоедов, –

ядерная медицина. Под его руководством предложена и запатентована технология производства радиофармпрепаратов на основе ^{225}Ac для альфа-терапии онкологических заболеваний.

Научные достижения Б.Ф. Мясоедова и его школы отражены в пяти монографиях, около 1000 научных работ, 40 патентах и авторских свидетельствах. В течение многих лет он возглавляет ведущую научную школу «Физико-химические свойства актинидных элементов и их поведение в техногенных и природных системах». Он воспитал несколько поколений молодых ученых, под его руководством подготовлено 7 докторов и более 20 кандидатов наук.

Б.Ф. Мясоедов – авторитетный руководитель академической науки. В 1990 г. он был избран членом-корреспондентом АН СССР, а в 1994 г. – действительным членом РАН.

Б.Ф. Мясоедов имеет заслуженно высокий научный авторитет не только в стране, но и за рубежом. Он участник большого числа международных конференций, на которых выступает с пленарными докладами, посвященными актуальным проблемам фундаментальной и прикладной радиохимии, радиоэкологии. В течение ряда лет он являлся организатором совместных научных симпозиумов с Японией и Финляндией. Он выступает с лекциями в университетах, научных центрах и крупных химических компаниях Франции, Германии, Бельгии, США, Японии, Китая, Вьетнама и других стран, участвует в организации и проведении работ в рамках комплексных и международных научных программ.

Творческую научную деятельность Б.Ф. Мясоедов успешно сочетает с активной научно-организационной работой. Он является членом бюро Отделения химии и наук о материалах РАН, зам. председателя Совета ветеранов РАН, членом бюро Научного совета РАН по глобальным экологическим проблемам и зам. председателя Национального комитета российских химиков РАН. В течение многих лет он – главный редактор жур-

нала «Радиохимия», член редколлегий ряда отечественных и международных научных журналов. С 1998 по 2007 г. он занимал должность заместителя Главного ученого секретаря Президиума РАН, а с 2007 г. – советник Президиума РАН.

Большое внимание в своей деятельности академик Б.Ф. Мясоедов уделяет постоянному взаимодействию с ГК «Росатом», являясь с 1985 г. председателем Межведомственного научного совета по радиохимии при Президиуме РАН и ГК «Росатом», руководителем тематическим советом №5 НТС, а с февраля 2019 г. научным руководителем приоритетного направления научно-технологического развития ГК «Росатом» «Переработка ОЯТ и мультирециклирование ЯМ».

Заслуги Б.Ф. Мясоедова получили всеобщее мировое признание и отмечены присуждением Государственной премии СССР (1986), премий Правительства РФ (2000, 2007), премий Президиума РАН им. В.Г. Хлопина (1962) и им. В.Н. Ипатьева (2004) и правительственных орденов: «Знак Почета» (1975), Трудового Красного Знамени (1982), Почета (1999), Дружбы народов (1986), «За заслуги перед Отечеством» IV степени (2005), а также Почетной грамоты Президента РФ (2011) за заслуги в области науки и многолетнюю плодотворную работу. Б.Ф. Мясоедов является лауреатом престижной международной награды в области радиохимии – медали им. Г. де Хевеши (2012 г.).

Бориса Федоровича Мясоедова отличают живой интерес к науке и коллегам, завидная работоспособность и энергия, широкий научный кругозор, чувство нового, внимательное и критическое отношение к полученным результатам, ответственность во всем, демократичность и доброжелательность в общении. Крупнейший ученый, занимающий лидирующее положение в отечественной науке, Б. Ф. Мясоедов полон новых идей, творческих планов и желания их осуществить.

Редколлегия и редакция журнала «Радиохимия»

ПЕРСУЛЬФАТ-ИОН В ХИМИИ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

© 2020 г. В. П. Шилов*, А. М. Федосеев**, Б. Ф. Мясоедов***

*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, стр. 4;
e-mail: *ShilovV@ipc.rssi.ru; **A.Fedosseev@gmail.com; ***bfmyas@mail.ru*

Получена 09.04.2020, после доработки 20.05.2020, принята к публикации 21.05.2020

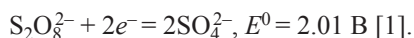
Рассмотрены свойства и устойчивость иона $S_2O_8^{2-}$ и механизмы его реакций с ионами *f*-элементов в водных растворах в широком диапазоне pH. $S_2O_8^{2-}$ превращается в ион-радикалы SO_4^- . Разложение ускоряют ионы H^+ , OH^- , Ag^+ , Co^{2+} и другие. При разложении в растворах с $[H^+] > 0.5$ или $[OH^-] > 0.5$ моль/л образуется монопероксосерная кислота, гидролиз ее генерирует H_2O_2 . Радикалы SO_4^- окисляют ионы *f*-элементов и переводят ионы OH^- и CO_3^{2-} в радикалы-окислители OH и CO_3^- , трансформируют ионы $H_2PO_4^-$, NO_3^- в соединения-восстановители. В аэрированных щелочных растворах радикалы OH превращаются в ион-радикалы O_2^- , которые окисляют Np(VI), Pu(VI) и Am(VI) до семивалентного состояния. В слабокислых растворах гетерополисоединений радикалы SO_4^- переводят Tb(III), Am(III), Cm(III), Cf(III) в четырехвалентное состояние. Смесь Ag^+ и $S_2O_8^{2-}$ используется для окисления Np(VI) до Np(VII) в щелочной среде, Pu^{4+} до PuO_2^{2+} в кислых растворах, Am(III) до Am(IV) в растворах H_3PO_4 и в присутствии гетерополисоединений в растворах 5 моль/л HNO_3 или 3 моль/л H_2SO_4 , Am^{3+} до AmO_2^{2+} в растворах кислот. Разложение $S_2O_8^{2-}$ на радикалы происходит при фото- и радиационном облучении. Реакции окисления ионов *f*-элементов радикалами SO_4^- протекают по закону скорости нулевого порядка. Еще одна группа реакций – взаимодействие $S_2O_8^{2-}$ с ионами NpO_2^+ , Pu^{3+} , Am^{3+} . Реакции совершаются со скоростью первого порядка относительно *f*-иона. В случае U^{4+} , Np^{4+} в кислых средах, Pu(IV) в растворе K_2CO_3 образуются комплексы указанных ионов с $S_2O_8^{2-}$. Комплексы распадаются по закону скорости первого порядка. Намечены исследования реакций с участием $S_2O_8^{2-}$ и ионов *f*-элементов, в том числе во фторидных растворах, содержащих актиниды и продукты деления, и реакции радикалов SO_4^- при низких температурах для получения актинидов в высших степенях окисления.

Ключевые слова: персульфат-ион, водные растворы, лантаниды, актиниды, окислительно-восстановительные реакции, кинетика, механизмы реакций

DOI: 10.31857/S0033831120050020

Персульфат (пероксидисульфат)-ион является сильным окислителем, поэтому он используется в научных исследованиях и аналитической практике. В данном обзоре рассмотрена устойчивость персульфата в разных средах и его взаимодействие с ионами *f*-элементов в водных растворах разного состава.

Стандартный окислительный потенциал персульфат-иона



Персульфат-ион – двух электронный окислитель. Стандартные потенциалы полуреакций:

полуреакция 1: $S_2O_8^{2-} + e^- = SO_4^- + SO_4^{2-}$, $E_1 = 1.45 \text{ В [2];}$

полуреакция 2: $SO_4^- + e^- = SO_4^{2-}$, $E_2 = 2.43\text{--}2.6 \text{ В [2].}$

В работе [3] было показано, что при низкотемпературном радиолизе водных растворов персульфат-ионов первой стадией восстановления $S_2O_8^{2-}$ является образование ион-радикала $S_2O_8^{3-}$. Окислительный потенциал этой стадии должен быть меньше 1.45 В, так как часть свободной энергии затрачивается на разложение $S_2O_8^{3-}$.

Исследованию устойчивости $S_2O_8^{2-}$ в водных растворах посвящен ряд работ (экспериментальных) и несколько обзоров, в том числе недавно опубликованный [4]. Термическое разложение $S_2O_8^{2-}$ в растворах 0.1 моль/л NaOH–5 моль/л $HClO_4$ изучено в работе [5]. Вода в растворах была обогащена $H_2^{18}O$. Наряду с кинетикой убыли $S_2O_8^{2-}$ определяли изотопный состав выделяющегося O_2 (табл. 1).

Таблица 1. Источник кислорода при разложении $S_2O_8^{2-}$ в воде, обогащенной $H_2^{18}O$, $t = 50^\circ C$ [5]

| Раствор | pH | % O_2 из H_2O | $O_2(H_2O)/O_2(S_2O_8^{2-})$ |
|---------------------|------|-------------------|------------------------------|
| 0.1 моль/л NaOH | 13.0 | 100 | ∞ |
| Фосфатный буфер | 2.6 | 94 | 16.00 |
| 0.1 моль/л $HClO_4$ | 1.0 | 29 | 0.41 |
| 0.5 моль/л $HClO_4$ | 0.3 | 0 | 0.00 |

Разложение $S_2O_8^{2-}$ протекает по закону скорости первого порядка. Константа скорости при $50^\circ C$ в растворе 0.1 моль/л NaOH равна $1 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ и не зависит от ионной силы ($I = 0.1\text{--}1.0$ моль/л). В растворе 0.1 моль/л $HClO_4$ константа уменьшается от 9.52×10^{-6} до $4.63 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ с ростом I (0.1–1.0 моль/л). Это указывает на взаимодействие противоположно заряженных частиц в кислом растворе. Переход от 0.1 к 0.4 моль/л $HClO_4$ увеличивает скорость реакции, которая описывается уравнением

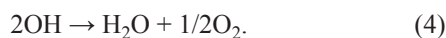
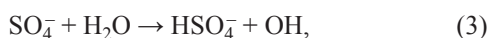
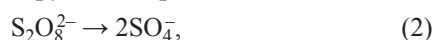
$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = k_1[S_2O_8^{2-}] + k_2[H^+][S_2O_8^{2-}], \quad (1)$$

где $k_1 = 1 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 5.83 \times 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$.

Энергия активации в диапазоне температур $50\text{--}90^\circ C$ некатализируемой и катализируемой реакции равна 140 и 109 кДж/моль соответственно.

Было найдено, что при разложении $S_2O_8^{2-}$ в щелочной, нейтральной и слабокислой среде ($[HClO_4] = 0.5$ моль/л) выделяется кислород, в кислых растворах (2–5 моль/л $HClO_4$) образуется кислота Каро H_2SO_5 , которая в дальнейшем гидролизуется до H_2O_2 (табл. 2).

Авторы работы [5] предлагают следующий механизм некатализируемого процесса:



Стандартный потенциал $OH, H^+/H_2O$ равен 2.56 В [6]. В то же время потенциал пары OH/OH^- при пересчете предыдущего значения потенциала к pH 14 составляет 1.73 В. По другим данным, стандартный потенциал пары OH/OH^- равен 1.90 В [2]. Поэтому, по нашему мнению, в растворе 0.1 моль/л NaOH идут реакции

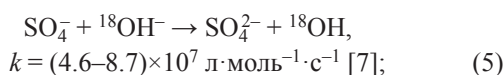
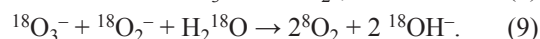
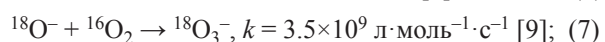
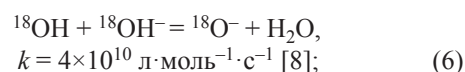


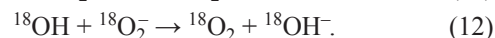
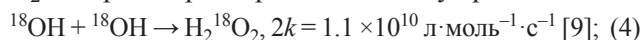
Таблица 2. Отношение кислорода к кислоте Каро, образованной при разложении $S_2O_8^{2-}$ в растворах 0.5–5 моль/л $HClO_4$ при $50^\circ C$

| $[HClO_4]$, моль/л | $k \times 10^5, \text{ c}^{-1}$ | O/H_2SO_5 |
|---------------------|---------------------------------|-------------|
| 0.5 | 2.5 | ∞ |
| 1.0 | 4.7 | 0.51 |
| 1.5 | 7.5 | 0.18 |
| 2.0 | 11.5 | 0.03 |
| 5.0 | 2.5×10^3 | 0.00 |

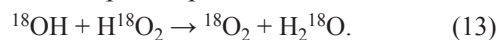
^a $k = k_1 + k_2[H^+]$.



Эта схема описывает 100%-ный выход O_2 из H_2O . В растворах с pH ниже 12 идут реакции



В более кислых растворах



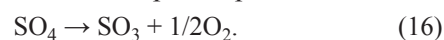
Катализируемой ионом H^+ реакции разложения $S_2O_8^{2-}$ предшествует протонирование



Авторы работы [5] установили, что при $50^\circ C$ в растворах, содержащих от 0.1 моль/л NaOH до 0.5 моль/л $HClO_4$, выделяется O_2 , в более кислых растворах появляется кислота Каро. В растворе 0.1 моль/л NaOH весь кислород образуется из воды, в буферных растворах и растворе с pH 1 – частично из воды, частично из $S_2O_8^{2-}$, в растворе 0.5 моль/л $HClO_4$ – полностью из персульфата. Поэтому авторы работы [5] считают, что $HS_2O_8^-$ исчезает по схеме



В разбавленном кислом растворе



В более кислом растворе

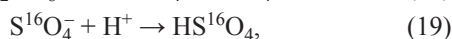


Уравнение (17) не отражает влияние H^+ , хотя реакция идет в растворах с $[H^+] > 1$ моль/л. Реакции (15)–(17) вызвали сомнение у авторов работы [10]. С помощью ${}^{18}O$, введенного в пероксидную

группу $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, показано, что в растворах H_2SO_4 (0.1–10 г-экв/л) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ разлагается с выделением пероксидного кислорода, то есть гидролизуется сначала до H_2SO_5 с разрывом связи S–O, подтверждая предположение, высказанное в работе [11]. H_2SO_5 в растворе кислоты гидролизуется до H_2O_2 и затем до O_2 с сохранением связи O–O. В растворе 0.1–0.2 г-экв/л кислоты H_2SO_5 разлагается с разрывом связи O–O.

Утверждение о разрыве связи S–O в растворах с $[\text{H}^+] > 0.5$ моль/л вполне объясняет полученные результаты и в работе [5] и [10]. Однако предположение о появлении H_2SO_5 в растворе 0.1–0.2 г-эка/л H^+ не согласуется с данными работы [5], где показано, что H_2SO_5 образуется в растворах с $[\text{H}^+] > 0.5$ г-экв/л.

Мы считаем, что в слабокислом растворе после реакции (14) имеют место реакции (персульфат содержит ^{16}O)

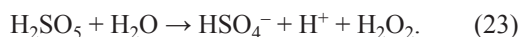


Поэтому часть H_2O_2 и затем O_2 содержат ^{16}O , происходящий из персульфата. С ростом концентрации HClO_4 до 0.5 моль/л все ион-радикалы SO_4^- переходят в HSO_4 . В результате реакции (20) и рекомбинации радикалов ^{16}OH возникает $\text{H}_2^{16}\text{O}_2$, а затем по реакциям (10) и (13), но с участием ^{16}OH образуется $^{16}\text{O}_2$.

В растворах 1–5 моль/л HClO_4 происходит протонирование HS_2O_8^-

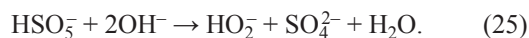
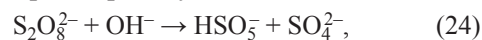


И затем согласно работы [10] образуется кислота Каро, гидролиз ее генерирует H_2O_2



Разложение $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ускоряется в растворах NaOH [12, 13]. Этот процесс изучен в растворах 0.1–2 моль/л NaOH , содержащих 0.04 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [13]. При 80°C в растворе 0.1 моль/л NaOH константа скорости 1-го порядка k изменяется от 82.3×10^{-6} до $65.4 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ с увеличением I от 0.22 до 2.12 моль/л. В растворе 1 моль/л NaOH k растет от 91.4×10^{-6} до $106.5 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ с повышением I от 1.12 до 2.12 моль/л. Скорость разложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ увеличивается пропорционально $[\text{OH}^-]$. Авторы работы [13] предположили, что в щелочных рас-

творах идут реакции (2)–(4) и взаимодействуют $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и OH^- , образуя кислоту Каро, которая в щелочном растворе гидролизуется



Далее рассмотрим реакции персульфата с ионами лантанидов и актинидов.

Лантаниды. Персульфат был использован для окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} в растворах кислот и Tb(III) до Tb(IV) в растворах гетерополисединений

Церий. В работе [14] изучена кинетика окисления Ce^{3+} ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в водном растворе H_2SO_4 в присутствии Ag^+ . В растворе 0.5 моль/л H_2SO_4 , содержащем 0.02 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и 5×10^{-5} моль/л Ag^+ , при 35°C в интервале концентраций Ce^{3+} 5.6×10^{-6} – 5.6×10^{-4} моль/л реакция протекает по закону скорости нулевого порядка, $k_0 = 0.91 \times 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В тех же условиях, но при $[\text{Ce}^{3+}] = 2.8 \times 10^{-4}$ моль/л, k_0 увеличивается от 0.9×10^{-8} до $8.87 \times 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ с ростом $[\text{Ag}^+]$ от 0.5×10^{-4} до 5×10^{-4} моль/л, т.е. порядок по $[\text{Ag}^+]$ первый.

Зависимость k_0 от $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ носит нелинейный характер. В растворе 0.5 моль/л H_2SO_4 + 5×10^{-5} моль/л Ce^{3+} при 35°C k_0 увеличивается от 0.5×10^{-8} до $2.95 \times 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ с ростом $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ от 0.01 до 0.10 моль/л. Повышение $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ от 0.1 до 1 моль/л снижает k_0 от 2.44×10^{-8} до $0.15 \times 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Увеличение концентрации кислоты до 3 моль/л не влияет на k_0 . Введенный ион HSO_4^- тормозит реакцию. Энергия активации (35–50°C) составляет 39 кДж/моль. Авторы работы [14] считают, что Ag^+ реагирует с $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8^-$. При этом возникают Ag^{2+} и SO_4^- , которые окисляют Ce^{3+} .

Фотоокисление Ce^{3+} в азированном растворе 0.4 моль/л H_2SO_4 в присутствии 0.01 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ изучено в работе [15]. Механизм включает фотовозбуждение Ce^{3+} и его реакцию с ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, приводящую к образованию Ce^{4+} .

Окисление Ce^{3+} смесью AgNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_9$ в растворах HNO_3 исследовано в работах [16, 17]. В растворах 0.1–10 моль/л HNO_3 при ~23°C Ce^{3+} с концентрацией 10^{-6} – 10^{-4} моль/л окисляется смесью 0.01 моль/л AgNO_3 и 0.1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ полностью. Скорость окисления Ce^{3+} увеличивается с ростом $[\text{HNO}_3]$ от 0.5 до 5 моль/л. В растворе 5 моль/л HNO_3 выход Ce(IV) достигает 100%

через 20 мин. В растворах 8–10 моль/л HNO_3 через 5 мин Ce^{3+} переходит в Ce(IV) . Скорость окисления не зависит от концентрации Ce^{3+} в диапазоне 1.6×10^{-5} – 1.8×10^{-4} моль/л. Полнота окисления зависит от $[\text{AgNO}_3]$. При $[\text{AgNO}_3] < 1 \times 10^{-3}$ моль/л окисление Ce^{3+} не наблюдается. В диапазоне концентраций AgNO_3 $(2\text{--}6) \times 10^{-3}$ моль/л окисление неполное, и только при содержании $(8\text{--}10) \times 10^{-3}$ моль/л AgNO_3 достигается 100%-ный выход Ce(IV) . При содержании AgNO_3 ниже 3.9×10^{-3} моль/л наблюдается восстановление Ce(IV) . В растворе 10 моль/л HNO_3 , содержащем 0.01 моль/л AgNO_3 , для заметного окисления Ce^{3+} требуется 5×10^{-3} моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. С увеличением $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ от 3×10^{-3} до 0.1 моль/л выход Ce(IV) изменяется от 70 до 100%, время максимального окисления уменьшается от 4 ч до 5 мин.

Для выяснения механизма реакции к бесцветному раствору AgNO_3 в 1–10 моль/л HNO_3 при комнатной температуре добавляли $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, что приводило к окрашиванию раствора в коричневый цвет. Спектр поглощения соответствовал спектру раствора Ag(II) , полученному растворением AgO в азотной кислоте. Измеренные потенциалы системы $\text{Ag}^+ \text{--} \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворах 1, 4 и 10 моль/л HNO_3 устойчивы во времени и равны 1.78, 1.80 и 1.83 В соответственно.

Механизм окисления Ce^{3+} включает реакции образования Ag^{2+} и окисления Ce^{3+} . Более высокие значения $[\text{Ag}^+]$ по сравнению с работой [14] приводят к значительной стационарной концентрации Ag(II) . Скорость увеличивается в 10 и более раз.

Добавление $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ к раствору Ce(IV) в 100% H_2SO_4 приводит к исчезновению Ce(IV) [18]. В системе образуется H_2SO_5 , при гидролизе возникает H_2O_2 , восстанавливающий Ce(IV)

Тербий. Стандартный потенциал пары Tb(4+/3+) равен 3 В [6], поэтому Tb^{4+} неустойчив в водном растворе. Для стабилизации Tb(IV) использовали ненасыщенные фосфорвольфраматы, в частности соединение $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ [19]. Бесцветный нейтральный раствор 0.09 ммоль/л $\text{Tb(NO}_3)_3$, содержащий 2 ммоль/л $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ и 0.1–0.2 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, при нагревании становится красно-коричневым. В спектре поглощения раствора наблюдается широкая полоса поглощения с переносом заряда с максимумом около 440 нм,

что свидетельствует о появлении Tb(IV) . Титрование Tb(IV) раствором $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ показало, что Tb(III) окисляется на 70–80 %. Медленное окисление Tb(III) в таких растворах происходит и при 20–25°C.

Механизм окисления рассмотрим с учетом форм существования Tb^{3+} . Известно, что Ce(III) в растворах $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ образует с анионами $\text{K}_7\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{3-}$ (L) в зависимости от pH комплексы $\text{CeL} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и CeL_2 [20]. Поэтому в нейтральном растворе при избытке $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ Tb(III) существует в виде TbL_2 . Разложение $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ приводит к снижению pH раствора. При $\text{pH} < 3$ TbL_2 переходит в $\text{TbL} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который окисляется радикалом SO_4^-



Нагревание растворов Tb(III) , содержащих гетерополианионы $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ или $\text{BW}_{11}\text{O}_{39}^{9-}$ и 0.15–0.2 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, до 80–90°C приводит к окрашиванию растворов в красновато-коричневый цвет. В спектре поглощения имеется полоса с максимумом около 440 нм, т.е. образуется Tb(IV) [21]. Выход Tb(IV) после завершения реакции находится на уровне 30–50%, что было установлено титрованием стандартным раствором FeSO_4 .

Для стабилизации Tb(IV) были использованы декавольфрамат-ионы. Бесцветный раствор, содержащий 1.7 ммоль/л $\text{Na}_7\text{H}_2\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}$, 8.3 ммоль/л $\text{Na}_5\text{HW}_6\text{O}_{21}$ и 0.02 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, после нагревания до 90°C становится коричневым. В спектре поглощения присутствует полоса с максимумом 460 нм, что свидетельствует о появлении Tb(IV) [22]. Выход Tb(IV) около 2% по титрованию раствором оксалата натрия.

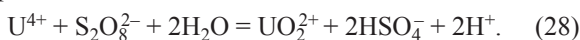
Празеодим. Стандартный потенциал пары Pr(4+/3+) равен 3.2 В [6]. В работе [19] была проверена возможность получения Pr(IV) с использованием в качестве стабилизатора ненасыщенного фосфорвольфрамата. В условиях, близких к режиму окисления Tb(III) , наблюдается частичный переход празеодима в четырехвалентное состояние. Горячий раствор Pr(IV) имеет темно-коричневый цвет. При охлаждении раствора Pr(IV) переходит в трехвалентную форму. Механизм окисления Pr(III) аналогичен таковому для Tb(III) .

Зеленые растворы, содержащие 1–5 ммоль/л декавольфрамата Pr(III) и 0.05–0.1 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$,

при нагревании выше 80°C становятся темно-коричневыми, т.е. образуется Pr(IV), который устойчив 1–3 мин [22].

Актиниды. Персульфат был использован для получения Am(IV) в растворах H₃PO₄ и растворах HNO₃, содержащих гетерополисоединения, а также для окисления актинидов в щелочных средах до семивалентного состояния [23].

Уран. Реакция U(IV) с (NH₄)₂S₂O₈ в растворах HClO₄ и H₂SO₄ (по-видимому, при 20–25°C) изучена в работах [24, 25]. Стехиометрия реакции $\Delta[U(IV)]/\Delta[S_2O_8^{2-}]$ в растворах 0.5 моль/л H₂SO₄, содержащих 0.03 моль/л U(IV) и 0.03 или 0.015 моль/л (NH₄)₂S₂O₈, равна 1.0 и 1.2 соответственно [23], т.е. стехиометрия реакции передается уравнением



Кинетические кривые в полулогарифмических координатах спрямляются, что указывает на первый порядок по [U(IV)]. По наклону прямых можно оценить константу скорости первого порядка k . В растворе, содержащем U(IV) и 0.030 моль/л S₂O₈²⁻, $k = 1.59 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [23] или $k = 4.81 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [24]. С повышением [S₂O₈²⁻] от 0.015 до 0.030 и 0.158 моль/л константа скорости увеличивается. Экспериментальные точки убыли U(IV) в растворах 0.45, 0.51, 1.1 и 3.04 моль/л H₂SO₄ лежат вблизи одной кинетической кривой, то есть скорость реакции почти не зависит от [H₂SO₄]. Поэтому скорость реакции передается уравнением

$$-d[U(IV)]/dt = k[U(IV)][S_2O_8^{2-}]. \quad (29)$$

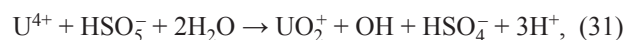
В растворе 0.5 моль/л H₂SO₄ + 0.03 моль/л S₂O₈²⁻ k равна $5.3 \times 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [24] или $1.6 \times 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [25]. В растворе 0.5 моль/л HClO₄, содержащем 0.03 моль/л S₂O₈²⁻, $k = 7.4 \times 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [25]. Видно, что в растворе H₂SO₄ скорость окисления U(IV) несколько ниже, чем в растворе HClO₄. Вызвано это тем, что часть ионов U⁴⁺ связана в сульфатные комплексы, которые более медленно реагируют с персульфат-ионами.

В изученных растворах ионы S₂O₈²⁻ протонируются, с U(IV) реагируют HS₂O₈⁻ и H₂S₂O₈. В последнем случае скорость не зависит от [H⁺] и ионной силы. Протекает реакция

$$U(IV) + H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + HSO_4^- + HSO_4^- + 4H^+, \quad (30)$$

реакции радикала HSO₄ с U(IV) и диспропорционирования UO₂⁺.

Окисление U(IV) персульфатом в растворах HClO₄ изучено в работе [26]. Для анализа кинетических данных автор работы [26] использует начальные скорости V_0 . Значения V_0 в зависимости от [U(IV)] в растворе 1.30 моль/л HClO₄, содержащем 0.1 моль/л S₂O₈²⁻, при 30°C лежат на прямой, указывая на 1-й порядок реакции по [U(IV)]. Экстраполяция прямой к [U(IV)] = 0 привела к значению $V_0 = 2 \times 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Если константы скорости разложения S₂O₈²⁻ k в растворах 1.0 и 1.5 моль/л HClO₄ при 50°C, заимствованные из работы [5], пересчитать на k в растворе 1.30 моль/л HClO₄ при 30°C, то скорость окисления U(IV) будет составлять менее 10% от экстраполированной величины V_0 . Добавочное окисление U(IV) вызвано кислотой Каро и H₂O₂, которые образуются за время от момента приготовления раствора (NH₄)₂S₂O₈ до момента добавления U(IV), т.е. идут реакции



В растворе 0.5 моль/л HClO₄ + 0.03 моль/л H₂O₂ время окисления U⁴⁺ на 50% равно 0.16 ч, $k_{32} = 0.04 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [25]. По другим данным, $k = 0.41 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ в растворе 0.4 моль/л H₂SO₄ [27].

Время окисления 9.88 ммоль/л U(IV) на 50%, найденное нами по рис. 1 работы [26], для растворов 0.4, 0.80, 1.30 и 1.92 моль/л HClO₄, содержащих 0.1 моль/л S₂O₈²⁻, при 30°C составляет 7.9, 6.4, 5.9 и 3.9 мин. Автор работы [26] указывает на 1-й порядок скорости реакции по [S₂O₈²⁻], поэтому $k_{30} \times 10^2$ равна 1.46, 1.8, 1.96 и 2.96 л·моль⁻¹·с⁻¹ для перечисленных растворов кислоты, т.е. k_{30} увеличивается непропорционально с ростом [HClO₄].

Пересчет константы разложения S₂O₈²⁻ в растворе 0.4 моль/л HClO₄, взятой из работы [5], от 50 к 30°C приводит к величине $1.22 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, т.е. скорость появления радикалов в растворе 0.1 моль/л S₂O₈²⁻ $V = 2.44 \times 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Скорость окисления U(IV) в таком растворе $V = 1.45 \times 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. За счет разложения S₂O₈²⁻ окисляется 2% U(IV).

В работе [26] предполагается, что U⁴⁺ образует с S₂O₈²⁻ комплекс US₂O₈²⁺. Далее происходит внутримолекулярное окисление U(IV)



Параллельно ион $S_2O_8^{2-}$ протонируется, поэтому идут реакции образования кислоты Каро и реакции (30)–(33). С ростом $[HClO_4]$ доля реакции (30) растет, это увеличивает общую скорость окисления $U(IV)$.

$U(VI)$, возникающий в реакции U^{4+} с $S_2O_8^{2-}$, находится в возбужденном состоянии и излучает свет, т. е. реакция сопровождается хемилюминесценцией [28–31]. В работе [31] отмечается, что в кислом растворе $K_2S_2O_8$ со временем накапливается кислота Каро и H_2O_2 .

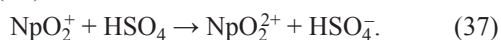
Нептуний. Окисление $Np(V)$ персульфатом аммония изучено в работе [32]. Для анализа опытных данных авторы работы [32] используют начальные скорости окисления V . Значения V в зависимости от $[Np(V)]_0$ в растворе 2 моль/л $HClO_4$, содержащем 0.5 моль/л $S_2O_8^{2-}$, при 45.5°C лежат на прямой, что свидетельствует о 1-м порядке скорости реакции по $[Np(V)]$. Экстраполяция прямой $k[Np(V)] = 0$ показывает наличие добавочной скорости. Параллельное окисление вызвано вторым окислителем. Мы считаем, что таковым является кислота Каро. В растворе идут реакции



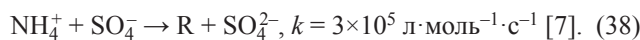
Величина V в растворе 2 моль/л $HClO_4$ при 45.5°C прямо пропорциональна $[S_2O_8^{2-}]$ в диапазоне 0.1–0.7 моль/л, что указывает на 1-й порядок по $[S_2O_8^{2-}]$.

На рис. 1 работы [32] приведены кинетические кривые убыли $Np(V)$ в растворах $HClO_4$, содержащих 0.5 моль/л $S_2O_8^{2-}$ и 3.2 ммоль/л $Np(V)$, при 45.5°C. Время окисления $Np(V)$ на 50%, по нашей оценке, составляет 8.5, 7.24 и 5.15 мин для растворов 0.2, 1.0 и 2.0 моль/л $HClO_4$, т.е. константы скорости 1-го порядка $k \times 10^3$ составляют 1.36, 1.60 и 2.24 c^{-1} , начальные скорости $V \times 10^6$ равны 4.35, 5.12 и 7.17 $л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$, т.е. увеличиваются с ростом $[HClO_4]$.

Константа скорости разложения $S_2O_8^{2-}$ в растворе 0.2 моль/л $HClO_4$ при 50°C $k = 11.2 \times 10^{-6} c^{-1}$ [5]. Пересчет до 45.5°C дает $k = 6.4 \times 10^{-6} c^{-1}$. В растворе, содержащем 0.5 моль/л $S_2O_8^{2-}$, скорость появления радикалов $V = 2k[S_2O_8^{2-}] = 6.4 \times 10^{-6} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$, что превышает скорость окисления $Np(V)$. В растворе протекают реакции (14), (18)–(20), (36) и



Известно, что в растворе с pH 7 имеет место реакция



Вполне вероятно, что и в растворе 0.2 моль/л $HClO_4$ имеет место реакция (38). Возникающий радикал, скорее всего, является восстановителем NpO_2^{2+} .

Константа скорости разложения $S_2O_8^{2-}$ в растворе 2 моль/л $HClO_4$, пересчитанная от 50 до 45.5°C, составляет $6.57 \times 10^{-5} c^{-1}$, т.е. скорость разложения 0.5 моль/л $S_2O_8^{2-}$ равна $3.3 \times 10^{-5} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$, что почти в 5 раз выше скорости окисления NpO_2^+ . По-видимому, это связано с медленной скоростью реакции (35), хотя некоторую роль играют реакции NpO_2^+ с HS_2O_8 и $H_2S_2O_8$.

Гидролиз кислоты Каро – реакция (24) – приводит к появлению H_2O_2 и реакциям восстановления NpO_2^{2+} пероксидом водорода и радикалом HO_2 . По этой же причине происходит восстановление $Np(VI)$ в растворе 3.93 моль/л $HClO_4$, содержащем 0.1 моль/л $S_2O_8^{2-}$ и 2.24 ммоль/л NpO_2^{2+} , при 50°C.

Влияние $Fe(III)$ на окисление $Np(V)$ персульфат-ионами в растворе HNO_3 изучено в работе [33]. При 40°C в растворе 1 моль/л HNO_3 , содержащем 0.066 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$, 1 ммоль/л $Np(V)$ и 1.8–36 ммоль/л $Fe(III)$, реакция окисления $Np(V)$ протекает согласно закону скорости 1-го порядка с константой скорости k , которая увеличивается от 0.014 до 0.12 $мин^{-1}$, т.е. порядок скорости реакции по $[Fe(III)]$ близок к 0.7. Порядок реакции по $S_2O_8^{2-}$ в диапазоне 0.041–0.45 моль/л составляет 0.85 (1 моль/л HNO_3 и 28.5 ммоль/л $Fe(III)$). С ростом $[HNO_3]$ от 0.22 до 1,0 моль/л k остается практически постоянной. При увеличении $[HNO_3]$ до 3.53 моль/л k примерно пропорциональна концентрации кислоты.

Сравним скорость разложения $S_2O_8^{2-}$ в растворе 1 моль/л HNO_3 , содержащем 0.066 моль/л $S_2O_8^{2-}$, 28.5 ммоль/л $Fe(III)$ и 1 ммоль/л $Np(V)$, с найденной скоростью окисления $Np(V)$ ($k = 1.52 \times 10^{-3} c^{-1}$, $V = 1.52 \times 10^{-6} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$). Константа скорости разложения $S_2O_8^{2-}$ для раствора 1 моль/л $HClO_4$ ($k = 4.7 \times 10^{-5} c^{-1}$, пересчитанная от 50 до 40°C, составляет $1.3 \times 10^{-5} c^{-1}$. Скорость разложения $S_2O_8^{2-}$ в этом растворе $8.6 \times 10^{-7} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$, скорость появления окислителей $1.72 \times 10^{-6} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$. Но выше показано, что скорость окисления $Np(V)$ в растворе 2 моль/л $HClO_4$ в 5 раз меньше, чем ско-

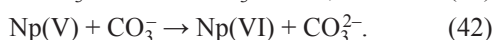
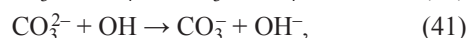
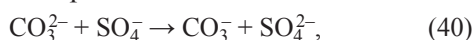
рость появления окислителей, т.е. Fe(III) ускоряет окисление Np(V).

Механизм реакций включает образование комплекса FeS_2O_8^+ и его взаимодействие с NpO_2^+ [33]. Параллельно идут те же реакции, что и в растворе без Fe(III).

Окисление Np(V) персульфатом аммония в карбонатных растворах изучено в работе [34]. Авторы работы предлагают схему процесса, включающую реакции (2), (3) и



Мы добавляем реакции



Скорость окисления Np(V) описывается уравнением

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k_{39}[\text{Np(V)}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + k_{42}[\text{Np(V)}][\text{CO}_3^-].$$

Применяя к промежуточным продуктам приближение стационарного состояния, получаем

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = 2(k_2 + k_{39}[\text{Np(V)}])[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]. \quad (43)$$

В координатах $\Delta[\text{Np(V)}]/(\Delta t[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]) - [\text{Np(V)}]$ экспериментальные данные лежат на прямых. По наклону прямых находили k_{39} , по отрезку, отсекаемому на оси ординат, $-k_2$.

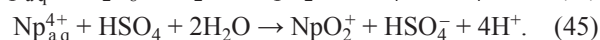
В растворах 0.54–1.92 моль/л Na_2CO_3 при 50.4°C k_2 и k_{39} не зависят от концентрации Np(V) (0.8–1.6 ммоль/л) и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0.1–0.5 моль/л), k_2 уменьшается от 0.78×10^{-6} до $0.38 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ с переходом от 0.54 к 1.92 моль/л Na_2CO_3 , $k_{39} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и не зависит от содержания Na_2CO_3 .

В растворах K_2CO_3 при 57°C k_2 и k_{55} не зависят от концентрации Np(V) (1.02–2.03 ммоль/л) и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0.030–0.156 моль/л), k_2 уменьшается от 2.11×10^{-4} до $1.55 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ с увеличением $[\text{K}_2\text{CO}_3]$ от 0.53 до 2.45 моль/л, k_{39} растет от 0.93×10^{-2} до $1.83 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Уменьшение k_2 с ростом концентрацией карбоната вызвано влиянием ионной силы. При равных концентрациях CO_3^{2-} и одинаковой температуре k_{39} в растворе K_2CO_3 выше, чем в растворе Na_2CO_3 . Это, возможно, связано с образованием ионной пары K^+ с $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$, что облегчает взаимодействие с $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Энергия активации реакции (39) составляет $71 \pm 4 \text{ кДж/моль}$ в растворах Na_2CO_3 (50.4–61.5°C) и K_2CO_3 (51.0–63.0°C).

Кинетика реакции Np(IV) с $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворах HClO_4 изучена в работе [35]. За реакцией следили по изменению оптической плотности при 723 и 980 нм, где поглощает Np(IV) и Np(V) соответственно. В растворе 0.2 моль/л HClO_4 , содержащем 3.50 ммоль/л Np(IV), при 50.4°C начальная скорость окисления V сложным образом зависит от $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ или соотношения $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0/[\text{Np(IV)}]_0$. На экспериментальной кривой можно выделить три участка. На первом ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{Np(IV)}]_0 < 2$) начальная скорость пропорциональна $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$, на втором ($3 < [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{Np(IV)}]_0 < 30$) она монотонно уменьшается при повышении $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$, на третьем ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{Np(IV)}]_0 > 30$) – не зависит от $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$.

Измерения при 723 нм показали, что в исследуемых растворах образуется комплекс $\text{NpS}_2\text{O}_8^{2+}$ с константой устойчивости 50 л/моль (22°C). Отсюда следует, что при $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] < 10$ ммоль/л более 2/3 нептуния(IV) существует в виде гидратированного иона $\text{Np}_{\text{aq}}^{4+}$. При концентрации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ более 0.1 моль/л преобладающей формой Np(IV) является комплекс $\text{NpS}_2\text{O}_8^{2-}$. По рис. 1 работы [35] можно оценить V , которая на первом участке увеличивается от 5×10^{-6} до $28 \times 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ с ростом отношения $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0/[\text{Np(IV)}]_0$ до 2 или $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ до 7 ммоль/л. Скорость появления радикалов в растворе 7 ммоль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при 50°C составляет $2k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ или $1.57 \times 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что заметно ниже V . При малой концентрации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ нептуний(IV) окисляется непосредственно персульфат-ионами. На первом участке продуктом окисления является Np(V), т.е. идут реакции



Скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Np(IV)}]/dt = k_{44}[\text{Np(IV)}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + k_{45}[\text{Np(IV)}][\text{HSO}_4].$$

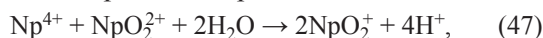
Применяя метод стационарной концентрации для $[\text{HSO}_4]$, приходим к выражению

$$-d[\text{Np(IV)}]/dt = 2k_{44}[\text{Np(IV)}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]. \quad (46)$$

Если в это уравнение подставить величину скорости на первом участке и концентрации Np(IV) и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, то $k_{44} = 0.57 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В работе [35] уравнение (46) трансформировали в громоздкое интегральное выражение и получили $k_{44} = 0.5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Увеличение $[\text{HClO}_4]$ от 0.2 до 1.2 моль/л уменьшает k_{44} от 0.5 до $0.02 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что связано с появлением HS_2O_8^- , снижением

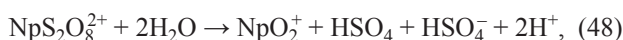
$[S_2O_8^{2-}]$ и влиянием ионной силы. Энергия активации в диапазоне 40.4–55.2°C равна 77.4 ± 4.2 кДж/моль.

На 2-м и 3-м участке кривой $V-[S_2O_8^{2-}]_0/[Np(IV)]_0$ начальная скорость окисления Np(IV) сравнима со скоростью разложения $S_2O_8^{2-}$. В растворе, где $[S_2O_8^{2-}]/[Np(IV)] > 3$, наряду с Np(V) образуется Np(VI). При $[HClO_4] < 1$ моль/л концентрация Np(VI) возрастает только после окисления более 80% Np(IV), при $[HClO_4] > 1$ моль/л накопление Np(VI) идет с самого начала. Эти данные указывают на протекание реакции

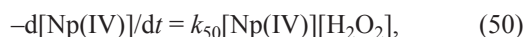


скорость которой уменьшается с ростом $[H^+]$.

На третьем участке V не зависит от $[S_2O_8^{2-}]$ и прямо пропорциональна $[Np(IV)]_0$. В этих растворах Np(IV) существует в виде $NpS_2O_8^{2+}$, поэтому основной реакцией является внутримолекулярное окисление



В растворах с $[HClO_4] > 0.5$ моль/л образуется кислота Каро, гидролиз которой приводит к появлению H_2O_2 и окислению Np^{4+} пероксидом водорода. Скорость последней реакции



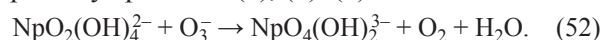
где $k_{50} = 1.67 \times 10^{-4}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ при $[HClO_4] = 1$ моль/л и 24°C [36].

Ионы $S_2O_8^{2-}$ окисляют Np(VI) до Np(VII) в растворах NaOH [37, 38]. В растворе 0.2 моль/л NaOH, содержащем $S_2O_8^{2-}$ и 0.23 ммоль/л Np(VI), при 60°C скорость реакции окисления имеет нулевой порядок по $[Np(VI)]$ и первый по $[S_2O_8^{2-}]$, т.е. описывается уравнением

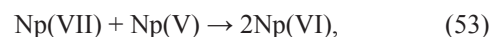


где $k_{51} = 3.4 \times 10^{-6}$ с⁻¹ в диапазоне 0.025–0.30 моль/л $S_2O_8^{2-}$ [38]. При 60°C ($I = 2$ моль/л) скорость накопления Np(VII) практически одинакова в растворе 0.1 и 0.2 моль/л NaOH. Рост $[NaOH]$ до 0.9 моль/л снижает скорость, в растворе 1.0 моль/л NaOH кинетическая кривая проходит через максимум. В более крепких щелочах максимум появляется раньше, высота его меньше. В растворе 3–4 моль/л NaOH нептуний(VII) не образуется. При 70–80°C в растворе 12 моль/л NaOH выход Np(VII) достигает той же величины, что и в растворах с низкой концентрацией щелочи, но через некоторое время $[Np(VII)]$ убывает.

Скорость окисления Np(VI) в растворе 0.2 моль/л NaOH мало зависит от ионной силы в диапазоне $I = 0.5$ –2.0. В растворе 0.7 моль/л NaOH скорость уменьшается с ростом ионной силы, а при $I = 3.1$ моль/л кинетическая кривая проходит через максимум. Энергия активации в растворе 0.7 моль/л NaOH ($I = 1.0$ моль/л) равна 140 кДж/моль, что совпадает с энергией активации некатализируемого разложения $S_2O_8^{2-}$. В изученных растворах идут реакции (2), (5)–(7) и



В растворе 0.1 моль/л NaOH при 60°C $k_2 = 5 \times 10^{-6}$ с⁻¹ [5], т.е. при $[S_2O_8^{2-}] = 0.1$ моль/л скорость появления радикалов SO_4^- и соответственно O_3^- составляет 1×10^{-5} л·моль⁻¹·с⁻¹. Скорость накопления Np(VII) в этих условиях 3.5×10^{-6} л·моль⁻¹·с⁻¹. Разложение O_3^- приводит к возникновению O_2^- и HO_2^- , которые восстанавливают Np(VII) и Np(VI) [39]. Кроме того идут реакции



На реакцию окисления Np(VI) влияют гидроксиды переходных элементов. В растворе 4 моль/л NaOH при введении солей Fe(III) (2×10^{-5} моль/л), Ag(I) (1×10^{-5} моль/л), Cu(II) (5×10^{-6} моль/л), Ni(II) (1×10^{-7} моль/л), Co(II) (2×10^{-8} моль/л) ионы $S_2O_8^{2-}$ переводят Np(VI) в Np(VII) при 25°C. Ионы $S_2O_8^{2-}$ превращают гидроксиды перечисленных металлов в соединения более высокой валентности. Эти соединения окисляют Np(VI). Отмечается, что в случае никеля и кобальта Np(VII) через 15–20 ч восстанавливается. Очевидно, за это время коагулируют и стареют гидроксиды металлов. Повторная добавка соли Co(II) в таком же количестве снова вызывает появление Np(VII). В случае добавки соли Ag(I) нептуний(VII) в растворе остается неизменным и через сутки.

Окисление Np(VI) персульфат-ионами в растворе 0.5 моль/л NaOH ускоряют Ni(II) с концентрацией 5×10^{-4} моль/л, Ag(I) и Co(II). В случае Ag(I) кинетические кривые окисления Np(VI) ионами $S_2O_8^{2-}$ сохраняют нулевой порядок. Скорость реакции не зависит от $[NaOH]$ в интервале 0.2–0.8 моль/л. В растворе 0.5 моль/л NaOH, содержащем 0.025–0.20 моль/л $S_2O_8^{2-}$ и 0.18 ммоль/л Np(VI), при 50°C константа скорости не зависит от $[S_2O_8^{2-}]$ и линейно растет с увеличением $[Ag(I)]$ в диапазоне $(1-20) \times 10^{-6}$ моль/л, т.е. $k = k' + k''[Ag(I)]$,

где $k' = 1 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и $k'' = 0.3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Энергия активации в диапазоне 30–50°C равна 67 кДж/моль. Механизм процесса включает реакции $\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, (5)–(7), (52) и



При добавлении соли Co(II) в раствор NaOH, содержащий $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и Np(VI), начальные участки кинетических кривых накопления Np(VII) спрямляются в координатах время– $\lg(D_\infty - D)$, где D – оптическая плотность раствора. Уравнение скорости имеет вид

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = d[\text{Np(VII)}]/dt = k[\text{Np(VI)}]. \quad (56)$$

Константа скорости при 50°C несколько увеличивается с повышением $[\text{NaOH}]$ (0.2–0.8 моль/л) или $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (0.1–0.8 моль/л) и линейно увеличиваются с ростом $[\text{Co(II)}]$ в диапазоне $(2-20) \times 10^{-6}$ моль/л (0.5 моль/л NaOH и 0.1 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), т.е. $k = k' + k''[\text{Co(II)}]$, где $k' = 3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $k'' = 230 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Энергия активации 42 кДж/моль (30–50°C).

Ионы Co(II) в щелочной среде под действием O_2 переходят в Co(III). В растворе NaOH, содержащем $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Np(VI) и гидроксид Co(III), идут реакции

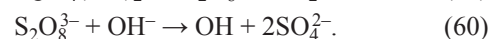
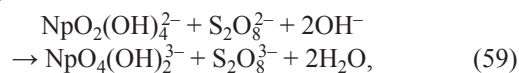


Изучение реакции $\text{Np(VI)} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворах с pH 6–10 показало, что частичное окисление Np(VI) происходило в растворах с pH > 8.5 [40]. Окислителями выступают $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, SO_4^- и OH. Структуры Np(VI) и Np(VII) при таком pH различны, поэтому скорость окисления низкая.

Из работы [41] видно, что в дезаэрированных (ток аргона) растворах 0.5–14 моль/л NaOH со взвесью 7 ммоль/л Np(OH)_4 под действием $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ происходит последовательное накопление Np(V), (VI) и (VII). Скорости всех стадий растут с повышением $[\text{NaOH}]$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ и t . В растворах 4–14 моль/л NaOH + 0.02 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при 21°C Np(IV) переходит в Np(VI) менее чем за 10 мин, далее образуется Np(VII). В растворе 4 моль/л NaOH, содержащем 7 ммоль/л суспензии Np(OH)_4 и 0.005 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, при 36°C после завершения реакции обнаружены Np(V) и Np(VI). Сумма окисленных эквивалентов 0.010 ммоль/л, т.е. ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ расходуются на окисление нептуния и не участвуют в побочных реакциях.

Начальная скорость окисления Np(IV) в растворе 0.5 моль/л NaOH, содержащем 7 ммоль/л Np(IV) и 0.02 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, при 36°C равна $4 \times 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Экстраполяция константы скорости разложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ k в 0.1 моль/л NaOH от 50 к 36°C приводит к величине $k = 0.93 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, что обеспечивает в растворе 0.02 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ появление ион-радикалов SO_4^- со скоростью $3.7 \times 10^{-9} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Это на 3 порядка ниже скорости окисления Np(IV). Окислителем выступает ион $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

На характер окисления Np(VI) влияют концентрация его и щелочи. При $[\text{Np(VI)}] = 2-7$ ммоль/л окисление Np(VI) происходит во всем диапазоне от 1 до 14 моль/л NaOH. Скорость накопления Np(VII) превышает скорость появления радикалов и увеличивается с ростом $[\text{OH}^-]$, что свидетельствует о реакциях



В дезаэрированном растворе OH превращается в O^- [реакция (6)], далее идет реакция



Энергия активации окисления Np(VI) персульфат-ионами в растворе 4 моль/л NaOH в диапазоне 21–60°C равна 68 кДж/моль, что меньше, чем по реакциям (2), (5)–(7), (52).

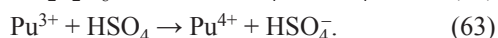
В растворах LiOH или NaOH, содержащих $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и 0.2 ммоль/л Np(VI), под действием УФ света образуется Np(VII) (раствор перемешивали струей воздуха) [42]. Окисление Np(VI) идет по реакции нулевого порядка. Скорость окисления растет с повышением $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ от 0.02 до 0.15 моль/л (порядок по $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ равен 0.6) и падает с увеличением $[\text{OH}^-]$ от 0.02 до 2 моль/л. Молярный коэффициент погашения ϵ при переходе от 300 к 250 нм в случае $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ изменяется от 3 до 20 [43], но в случае Np(VI) – от 1600 до 3000 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [44]. Процесс окисления складывается из реакций фотовозбуждения Np(VI) и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, которые реагируют с невозбужденными $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и Np(VI) соответственно. В отсутствие $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ нептуний(VII) под действием УФ света восстанавливается.

Ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{3-}$ были использованы в качестве акцепторов гидратированных электронов [45]. При γ -облучении (мощность дозы 3.2 Гр/с) аэрирован-

ных растворов NaOH, содержащих 0.02 моль/л $K_2S_2O_8$ и 0.2 ммоль/л $Np(VI)$, образуется $Np(VII)$. Начальный выход $Np(VII)$ увеличивается с ростом $[NaOH]$ и достигает 0.47 мкмоль/Дж в растворе 2 моль/л NaOH. В растворе под действием γ -излучения возникают продукты радиолиза воды: H^+ , e_{aq}^- , OH , H , H_2O_2 , H_2 . Атом H превращается в e_{aq}^- , который восстанавливает $Np(VI)$ и взаимодействует с $S_2O_8^{2-}$. При этом образуются радикалы SO_4^- . Трансформация их и радикалов OH в O_3^- приводит к реакциям (52) и (54). H_2O_2 восстанавливает $Np(VII)$ и $Np(VI)$.

Константы скорости реакций (52) и (54), т.е. взаимодействия O_3^- с $Np(VI)$ и $Np(V)$, были определены методом импульсного радиолиза в аэрированных растворах 0.2–2.0 моль/л $LiOH$, содержащих 0.02–0.10 моль/л $K_2S_2O_8$ и 2 ммоль/л $Np(VI)$, по убыли оптического поглощения при 430 нм, отвечающего O_3^- [46]. Найденны значения $k_{52} = 2.1 \times 10^5$ и $k_{54} = 2 \times 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Плутоний. Персульфат-ионы окисляют Pu^{3+} до Pu^{4+} в растворах $HClO_4$ или HNO_3 при 30–50°C [47]. Для определения стехиометрии реакции к избытку Pu^{3+} в растворе 0.5–2.5 моль/л $HClO_4$ при 25°C добавляли известное количество $(NH_4)_2S_2O_8$. На 1 г-атом Pu^{3+} расходуется 0.5 моля $S_2O_8^{2-}$. Следовательно, в изученных условиях протекают реакции



С повышением температуры до 50°C расход $S_2O_8^{2-}$ увеличивается, что связано с образованием кислоты Каро и появлением H_2O_2 , который восстанавливает Pu^{4+} . В растворах 0.25–2.5 моль/л $HClO_4$ (ионную силу, равную 2.6 моль/л, поддерживали добавлением $LiClO_4$), содержащих 2.43 ммоль/л $Pu(III)$ и 0.002–0.028 моль/л $S_2O_8^{2-}$, при 30–59.5°C кинетика реакции описывается уравнением

$$-d[Pu^{3+}]/dt = 2k_{84}[Pu^{3+}][S_2O_8^{2-}]. \quad (64)$$

С ростом $[HClO_4]$ от 0.25 до 2.5 моль/л ($t = 50.5^\circ C$) k_{84} увеличивается от 0.121 до 0.146 л·моль⁻¹·с⁻¹. Увеличение k_{84} объясняют влиянием солевого состава при постоянном, но высоком значении ионной силы. Энергия активации равна 60.7 ± 4.2 кДж/моль.

В растворе 0.5 моль/л $HClO_4$ при 50°C скорость появления радикалов SO_4^- $V = 2k[S_2O_8^{2-}] =$

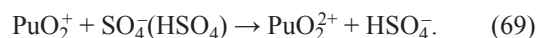
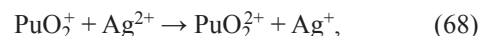
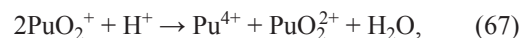
$2 \times 2.5 \times 10^{-5} [S_2O_8^{2-}]$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [5]. Скорость окисления Pu^{3+} в таком же растворе при 50.5°C равна $0.126 \times 2.43 \times 10^{-3} [S_2O_8^{2-}]$, т.е. она в 6 раз выше, чем скорость появления радикалов. Процесс окисления Pu^{3+} осуществляется в основном за счет реакций (62) и (63).

Подобные результаты получены в растворах 0.5–2.5 моль/л HNO_3 . Энергия активации в диапазоне 34.9–49.5°C составляет 56.5 ± 4.2 кДж/моль. Константы скорости в растворах HNO_3 несколько ниже, чем в хлорнокислых растворах, что вызвано реакцией SO_4^- с NO_3^-



Радикал NO_3 окисляет Pu^{3+} и взаимодействует с H_2O , образуя восстановители H_2O_2 и NO_2 .

Pu^{4+} (индикаторные и макроколичества) окисляется ионами $S_2O_8^{2-} + Ag^+$ до PuO_2^{2+} в растворах H_2SO_4 и HNO_3 при 25°C или нагревании [48]. Автор полагает, что $S_2O_8^{2-}$ окисляет $Ag(I)$ до $Ag(III)$, а $Ag(III)$ окисляет $Pu(IV)$. Более вероятны реакции образования Ag^{2+} и

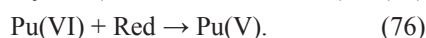
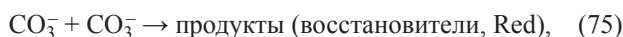
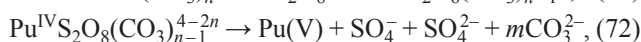
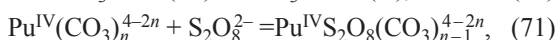
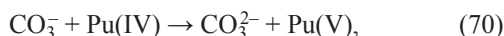


$Pu(IV)$ окисляется ионами $S_2O_8^{2-}$ до $Pu(VI)$ в растворах Na_2CO_3 [49]. На рис. 4 этой работы приведена зависимость начальной скорости V_0 от $[Pu(IV)]$ (1.74–7.73 ммоль/л) в растворе 1.57 моль/л Na_2CO_3 , содержащем 0.30 моль/л $S_2O_8^{2-}$, при 78°C. Экспериментальные точки лежат на прямой, что указывает на 1-й порядок реакции по $[Pu(IV)]$. Экстраполяция к $[Pu(IV)] = 0$ дает значение $V_0 = 5.8 \times 10^{-7}$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Если эта величина вызвана реакцией радикалов с $Pu(IV)$, а их нужно 2 для окисления $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$, то радикалы должны появляться со скоростью $2V_0 = 1.16 \times 10^{-6}$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Можно принять, что в карбонатной среде константа скорости разложения $S_2O_8^{2-}$ подобна таковой в растворе 0.1 моль/л NaOH, т.е. равная 9.17×10^{-5} с⁻¹ при 80°C [5]. В пересчете к 78°C $k = 6.66 \times 10^{-5}$ с⁻¹. Отсюда $V = 4 \times 10^{-5}$ л·моль⁻¹·с⁻¹, что много выше V_0 . С повышением $[S_2O_8^{2-}]_0$ V_0 растет, зависимость носит параболический характер. Порядок реакции относительно $[S_2O_8^{2-}]$ изменяется от 1 до 0. Авторы работы [49] выдвинули версию образования комплекса $Pu(IV)$

с ионом $S_2O_8^{2-}$. Окисление происходит в результате внутримолекулярного переноса заряда.

В растворе 1.57 моль/л Na_2CO_3 , содержащем 0.05 моль/л $S_2O_8^{2-}$ и 3.86 ммоль/л $Pu(IV)$, при $78^\circ C$ $V_0 = 1.2 \times 10^{-6}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Для окисления $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$ требуется скорость появления окислителя, равная $2V$, т.е. 2.4×10^{-6} л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. За счет разложения $S_2O_8^{2-}$ скорость появления радикалов $V = 6.66 \times 10^{-6}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, поэтому только часть радикалов участвует в окислении $Pu(IV)$.

В изученных растворах идут две параллельные реакции: нулевого и первого порядка. Энергия активации реакции нулевого порядка равна 134 ± 8 , первого – 94 ± 4 кДж/моль. Процесс окисления $Pu(IV)$ включает реакции, предлагаемые авторами работы [49], а также реакции диспропорционирования $Pu(V)$ и реакции, приводящие к восстановлению $Pu(VI)$. В итоге протекают реакции (2), (5), (40), (41) и



Уравнение скорости имеет вид

$$-d[Pu(IV)]/dt = k_{70}[Pu(IV)][CO_3^-] + k_{72}[Pu^{IV}S_2O_8(CO_3)_{n-1}^{4-2n}] - 2k_{73}[Pu(V)]^2. \quad (77)$$

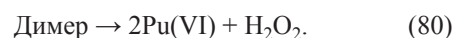
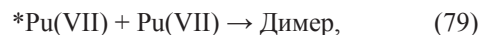
Ионы $S_2O_8^{2-}$ окисляют $Pu(VI)$ до $Pu(VII)$ в щелочных растворах, нагретых до $80-95^\circ C$ [50]. При $80^\circ C$ в растворе 1 моль/л KOH , содержащем 0.75 ммоль/л $Pu(VI)$ и 0.026–0.130 моль/л $K_2S_2O_8$, кинетические кривые большей частью напоминают реакцию нулевого порядка. Скорость накопления и выход $Pu(VII)$ увеличиваются с ростом $[K_2S_2O_8]$. Скорость окисления описывается уравнением реакции 1-го порядка относительно $[K_2S_2O_8]$. Выход $Pu(VII)$ в растворе 1 моль/л KOH при $80^\circ C$ близок к 100%, если $[S_2O_8^{2-}] > 0.1$ моль/л. В растворе 1 моль/л KOH , содержащем 0.75 ммоль/л $Pu(VI)$ и 0.103 моль/л $K_2S_2O_8$, с ростом температуры увеличивается скорость образования (в ~4 раза на $10^\circ C$) и выход $Pu(VII)$. По-видимому, энергия активации реакции $Pu(VI)$ с $S_2O_8^{2-}$ больше энергии активации восстановления $Pu(VII)$ водой.

При повышении $[KOH]$ от 0.2 до 1.2 моль/л ($[S_2O_8^{2-}] = 0.103$ моль/л, $t = 80^\circ C$) скорость нако-

пления $Pu(VII)$ увеличивается, достигает максимума в растворе ~0.5 моль/л KOH , затем снижается. Выход $Pu(VII)$ линейно растет до ~1 моль/л KOH и после этого резко падает. При низкой концентрации KOH велика скорость восстановления $Pu(VII)$ водой и его выход мал. С ростом $[OH^-]$ устойчивость $Pu(VII)$ повышается и его выход увеличивается. Падение выхода в растворе с $[KOH] > 1$ моль/л вызвано изменением механизма разложения $S_2O_8^{2-}$ в нагретых щелочных растворах.

Из анализа экспериментальных данных следует, что в горячих щелочных растворах, содержащих $Pu(VI)$ и $S_2O_8^{2-}$, идут реакции (2), (5)–(7), (78) $Pu(VI) + O_3^- \rightarrow Pu(VII) + O_2$, $k = 6.3 \times 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [51], (78) и реакции разложения O_3^- , приводящие к образованию HO_2^- и O_2^- [39], реакция появления кислоты Каро, реакции $Pu(VII)$ и $Pu(VI)$ с H_2O_2 , $Pu(VII)$ с H_2O [52] и реакция $Pu(VII)$ с $Pu(V)$.

Механизм восстановления $Pu(VII)$ водой рассмотрен в работе [53]. Часть ионов $Pu(VII)$ активируется термическим путем, возникает возбужденный $*Pu(VII)$, который образует с $Pu(VII)$ димер – реакция (79), затем идут реакции (80), $Pu(VII)$ и $Pu(VI)$ с HO_2^- и O_2^- .

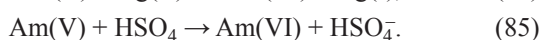
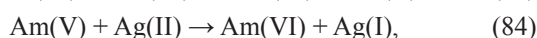
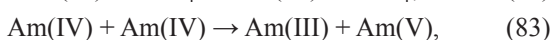
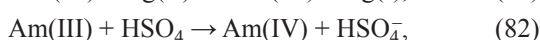
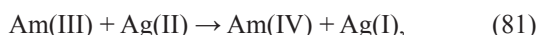


В работе [54] показано, что в растворах 0.5–8 моль/л $NaOH$, содержащих взвесь 6.8 ммоль/л свежесоажденного гидроксида $Pu(IV)$ и 0.01–0.05 моль/л $S_2O_8^{2-}$, при $23-62^\circ C$ накапливается $Pu(VI)$, в растворах 4–8 моль/л $NaOH$ появляется $Pu(VII)$. Кинетические кривые накопления плутония в растворах щелочи, содержащих 0.02 моль/л $S_2O_8^{2-}$, при $40^\circ C$ имеют индукционный период, который сокращается с увеличением $[NaOH]$. Почти полное растворение осадков в 0.5–1.5 моль/л $NaOH$ требовало сотен минут. В растворе 8 моль/л $NaOH$ за 80 мин растворилось 90% осадка. Максимальная скорость накопления плутония в растворах, содержащих 0.02 моль/л $S_2O_8^{2-}$, при $40^\circ C$ растет от 7×10^{-6} до 400×10^{-6} моль·л $^{-1}$ ·мин $^{-1}$ с повышением $[NaOH]$ от 0.5 до 8 моль/л. В интервале $[S_2O_8^{2-}] = 0.01-0.05$ моль/л скорость растворения $Pu(OH)_4$ увеличивается. Энергия активации, оцененная по скорости растворения гидроксида плутония в 4 моль/л $NaOH$ (0.02 моль/л $S_2O_8^{2-}$), в диапазоне $23-62^\circ C$ равна ~45 кДж/моль.

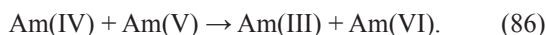
Схема реакций в щелочных средах, содержащих Pu(IV) и S₂O₈²⁻, подобна Np(IV) и S₂O₈²⁻.

Образование Pu(VII) наблюдали [55] при γ -радиолизе щелочных (1 моль/л NaOH) растворов Pu(VI) в присутствии персульфат-ионов. В растворах идут реакции, похожие на реакции в случае γ -радиолиза раствора нептуния.

Америций. Америций в растворах существует в нескольких степенях окисления. Самой устойчивой формой является Am(III). Для стабилизации Am(IV) сначала предложили концентрированный раствор фторида аммония, затем стали использовать H₃PO₄ или растворы гетерополисоединений. Персульфат был примерен для окисления Am(III) до Am(IV). Действие смеси Ag₃PO₄ и (NH₄)₂S₂O₈ на Am(III) в растворах 0.5–3 моль/л H₃PO₄ при 20–22°C приводило к появлению Am(IV), который сорбировался на хроматографической колонке с фосфатом циркония [56]. В растворе 1 моль/л H₃PO₄, содержащем 0.2 моль/л S₂O₈²⁻ и 1 ммоль/л Ag₃PO₄, увеличение времени окисления от 0.5 до 30 мин снижает выход Am(IV) от 65 до 20%. Повышение [S₂O₈²⁻] и [H₃PO₄] уменьшает выход. Возможно, это связано с изменением сорбционной емкости фосфата циркония. Рост [Ag₃PO₄] от 10⁻⁵ до 10⁻³ моль/л в растворе 1 моль/л H₃PO₄ + 0.2 моль/л (NH₄)₂S₂O₈ (время окисления 0.5 мин) поднимает выход от 0 до 65%. Вероятно, идут реакции Ag⁺ + S₂O₈²⁻ и



Am(IV) (0.1–0.4 ммоль/л) в растворе 5.5 и 10 моль/л H₃PO₄ быстро окисляет Am(V) (0.3–0.4 ммоль/л) [57], поэтому в растворе 0.5 моль/л H₃PO₄ возможна реакция (86)



Если [Am(III)] на уровне *n* мкмоль/л, то реакции (83)–(86) влияют на выход Am(IV) за время окисления более 0.5 мин.

Окисление Am(III) смесью AgNO₃ и (NH₄)₂S₂O₈ в растворах 3–12 моль/л H₃PO₄ изучено в работах [58–63]. Продуктами реакции при 20–22°C является Am(IV) в 9–12 моль/л H₃PO₄, Am(IV) и Am(VI) в 3–9 моль/л H₃PO₄, Am(VI) в 3 моль/л H₃PO₄. Окис-

ление наблюдается при [Ag⁺] > 1 ммоль/л. Выход Am(IV) в растворе 12 моль/л H₃PO₄, содержащем 0.01 моль/л S₂O₈²⁻ и 8–10 ммоль/л Ag⁺, составляет 58%. Рост [S₂O₈²⁻] до 0.045 моль/л повышает выход до 100%. Полнота окисления Am(III) при [S₃O₈²⁻] = 0.045 моль/л и [Ag₃PO₄] = 10 ммоль/л не зависит от [Am(III)] в диапазоне 2–0.04 ммоль/л. Окисление Am(III) протекает по реакции 1-го порядка относительно Am(III) в растворе 12 или 3 моль/л H₃PO₄ до Am(IV) или Am(VI) соответственно по реакциям (81)–(86).

В растворах 2–5 моль/л H₃PO₄ протекает реакция



скорость которой описывается уравнением (88) [64]

$$-d[\text{Am(V)}]/dt = k[\text{Am(V)}]^n[\text{H}_3\text{PO}_4]^2, \quad (88)$$

где *n* = 1 при 25°C и приближается к 2 с ростом температуры до 55–65°C.

Окисление Am(III) в растворе 10 моль/л H₃PO₄ смесью (NH₄)₂S₂O₈ и Ag₃PO₄ при изменении температуры от 10 до 50°C не влияет на выход Am(IV). Дальнейший рост температуры резко снижает выход Am(IV), при 90°C в растворе только Am(III) [63].

Окисление микроколичеств Am(III) в растворах H₃PO₄ смесью 0.1 моль/л (NH₄)₂S₂O₈ и 10 ммоль/л Ag₃PO₄ изучено в работе [62]. Образовавшийся Am(IV) соосаждался с фосфатом циркония. В растворе 9.6 моль/л H₃PO₄ после 60 мин окисления в осадок с фосфатом циркония перешло 54% Am. Доля перешедшего в осадок Am(IV) увеличивается с ростом [H₃PO₄], достигая максимума (70%) при 9 моль/л. Но в растворе 10.5 моль/л H₃PO₄ в осадке оказалось 47% Am. При последовательном выделении нескольких порций осадка фосфата циркония из одного и того же окисленного раствора оказалось, что из раствора 9.6 моль/л H₃PO₄ перешло в осадок после 1-го осаждения 54, 2-го – 54 и 3-го – 29% Am.

Ненасыщенные фосфорвольфрамат-ионы PW₁₁O₃₉⁷⁻ и P₂W₁₇O₆₁¹⁰⁻ стабилизируют Am(IV) [19]. Кинетика окисления Am(III) ионами S₂O₈²⁻ в присутствии K₁₀P₂W₁₇O₆₁ (L) изучена при 50–70 [65] и 96°C [66, 67]. При 50–70°C Am(III) окисляется в интервале pH 0.3–3.5. Скорость реакции имеет нулевой порядок по Am(III), первый по S₂O₈²⁻ и ли-

нейно растет с переходом от pH 2 к 1. В растворе 0.5 моль/л HClO_4 скорость снижается, кинетическая кривая проходит через максимум, после которого концентрация Am(IV) убывает. Энергия активации составляет 126 и 134 кДж/моль в растворе с pH 1 и 2. В растворе с pH > 4 Am(III) существует в виде $\text{Am}^{\text{III}}\text{L}_2$. Снижение pH приводит к появлению комплекса $\text{Am}^{\text{III}}\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, он взаимодействует с SO_4^{2-} , образуя $\text{Am}^{\text{IV}}\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, затем возникает $\text{Am}^{\text{IV}}\text{L}_2$.

В кислой среде образуются H_2SO_5 и H_2O_2 , который восстанавливает AmL_2 . Нагревание нейтрального раствора $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$, персульфата (30 мг/мл) и Am(III) почти до 100°C в течение 5 мин приводило к образованию Am(IV) [66]. Нагревание более 10 мин дает в итоге Am(VI) [67]. Если Am(III) вводили в предварительно нагретый (10 мин при 96°C) и охлажденный до ~22°C раствор $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$, то происходило медленное окисление Am(III) , оно завершалось за 105 ч [66].

Для стабилизации Am(IV) использовали гетерополианионы $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ и $\text{BW}_{11}\text{O}_{39}^{9-}$ [21]. Нагревание желтых растворов 0.33 ммоль/л Am(III) в присутствии 1.5 ммоль/л $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ или $\text{BW}_{11}\text{O}_{39}^{9-}$ с добавкой 0.15 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ до 80–90°C приводит к окрашиванию растворов в оранжевый и красно-коричневый цвет. Реакция характеризуется небольшим индукционным периодом. После завершения реакции полосы поглощения Am(III) исчезают. Выход Am(IV) близок к 100%.

Ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ окисляют Am(III) до Am(IV) в растворах паравольфрамата натрия [22]. При нагревании раствора паравольфрамата Am(III) с ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ цвет из розового становится желтым, затем бесцветным и вновь желтым. Спектрофотометрически установлено, что сначала образуется Am(IV) , затем Am(V) и, наконец, Am(VI) . По мере увеличения избытка паравольфрамат-ионов устойчивость Am(IV) повышается. В растворах с отношением $\text{Am} : \text{W} = 1 : 20$ единственным продуктом является Am(IV) .

Для получения Am(IV) в растворах с $[\text{HNO}_3] > 0.3$ моль/л, содержащих $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$, предложена смесь $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ [69, 70]. В растворе 1 моль/л HNO_3 100%-ный выход Am(IV) наблюдается при $[\text{Am}] : [\text{L}] = 1 : 4$ и 0.020–0.400 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 0.2–5 ммоль/л AgNO_3 . С увеличением содержания Ag^+ и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ до максимального значения время

окисления сокращается от 110 до 3 мин. С ростом $[\text{HNO}_3]$ до 5 моль/л скорость окисления снижается. Смесь $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ окисляет Am(III) в присутствии $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ в растворе 3 моль/л H_2SO_4 или 1 моль/л HClO_4 [71]. Таким же способом можно получить Am(IV) в растворах 0.05–3 моль/л H_2SO_4 , содержащих $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{K}_8\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}$ [72].

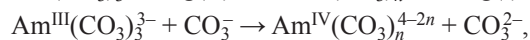
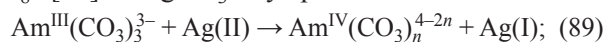
Окисление микроколичеств Am(III) до Am(IV) в растворах минеральных кислот смесью AgNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ изучено в работе [73].

В растворах до 0.1 моль/л HClO_4 , содержащих $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и гетерополисоединения (ГПС) $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$, $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{K}_9\text{BW}_{11}\text{O}_{39}$ при облучении УФ светом Am(III) ($\sim 9 \times 10^{-5}$ моль/л) переходит в Am(IV) или более высокие степени окисления [74]. Для количественного получения Am(IV) должно быть $[\text{L}] : [\text{Am}] > 2$. С первыми тремя ГПС фотохимическое образование Am(IV) происходит при pH не выше 3.5–4, в случае $\text{K}_9\text{BW}_{11}\text{O}_{39}$ pH должен быть 4. В растворе 0.01 моль/л HClO_4 , содержащем 0.07 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 100%-ный выход Am(IV) был получен при 6 кратном избытке ГПС. Время полного окисления Am(III) до Am(IV) для разных ГПС колеблется от 8 до 30 мин.

Изменение $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ в пределах 1.8–23 ммоль/л приводит к прямо пропорциональному изменению скорости окисления. Эти данные указывают, что скорость фотоокисления Am(III) обусловлена скоростью фоторазложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Не исключено, что возбужденный $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ взаимодействует с $\text{Am}^{\text{III}}\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Квантовый выход фотоокисления Am(III) до Am(IV) в растворе 0.01 моль/л HClO_4 , содержащем $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, равен 0.10 ± 0.02 . При $[\text{L}] : [\text{Am}] < 2$ окисление продолжается до количественного образования Am(VI) .

Конденсированные фосфаты стабилизируют Am(IV) . В растворе 0.2 моль/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (pH 1.5) персульфат (0.1 моль/л) при 95°C окисляет Am(III) через 2–5 мин на 63 % до Am(IV) , через 10 мин на 100% до Am(VI) [75].

Am(III) в карбонатных растворах окисляется до Am(IV) смесью AgNO_3 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [76], а также при фотолизе бикарбонатных растворов, содержащих $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [77]. С AgNO_3 идут реакции



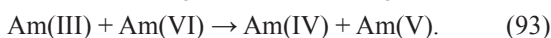
$$k = 2.5 \times 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \text{ [78]}. \quad (90)$$

При фотолитизе протекают реакции возбуждения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, (40) и (90)

В растворе K_2CO_3 Am(III) окисляется ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ до Am(V), который выпадает в осадок [79] в результате реакций (2), (40), (90) и реакции диспропорционирования Am(IV)



Фотолитиз при pH 11.2 приводит к появлению и расходованию Am(VI)



Am(V), полученный разными методами, в водных растворах восстанавливается продуктами радиолиза воды, возникающими под действием α -частиц, излучаемых америцием. Устойчивость Am(V) повышается в присутствии $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [81–83]. Образующиеся радикалы SO_4^- и OH реагируют с продуктами радиолиза.

В растворах 0.2 моль/л HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 при 85°C ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ за 10 мин окисляют Am^{3+} до AmO_2^{2+} [84, 85]. В более кислых растворах Am(VI) не образуется. Изучение реакций Am^{3+} и AmO_2^+ с ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворах HNO_3 показало [86], что для кинетических кривых характерны 3 области: (1) индукционный период, (2) постоянной скорости, (3) уменьшения скорости. Скорость окисления на прямолинейном участке не зависит от $[\text{Am}^{3+}]$ (0.7–4.1 ммоль/л), прямо пропорциональна $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (0.1–0.4 моль/л), увеличивается в интервале 45.6–69°C и уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$ от 0.09 до 0.5 моль/л. В растворах $[\text{HNO}_3] > 0.5$ моль/л реакция не идет. Подобным образом окисляется AmO_2^+ . Энергия активации для окисления Am^{3+} и AmO_2^+ равна 135 и 145 кДж/моль (цифры взяты у авторов), что близко к энергии активации некаталитического разложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Индукционный период по версии в работе [87] связан с тем, что при разложении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ возникают ионы SO_4^{2-} . Они образуют комплексы с Am^{4+} , из-за чего снижается потенциал пары Am(IV)/(III). Кроме того, в азотнокислом растворе персульфата до внесения Am^{3+} образовалась кислота Каро и H_2O_2 , который восстанавливает Am^{4+} [88].

На участке постоянной скорости имеют место реакции (14), (18), (19), (82), (83), (85). Реакцию (86) не наблюдали в растворе HClO_4

[88]. Реакция (87) идет в крепкой кислоте. При 50.6°C в растворе 0.09 моль/л HNO_3 , содержащем 0.4 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 2.15 ммоль/л Am^{3+} или 3.0 ммоль/л AmO_2^+ , реакция Am^{3+} заканчивается за 120 мин (рис. 1 работы [86]), а реакция AmO_2^+ – за 52–53 мин (рис. 2 работы [86]). С учетом исходных концентраций скорость окисления Am^{3+} $V_{\text{III}} = 2.1 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹·мин⁻¹ и AmO_2^+ $V_{\text{V}} = 6 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹·мин⁻¹. Для разложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворе 0.1 моль/л HClO_4 , содержащем 0.1 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($I = 0.4$ моль/л), при 50°C $k = 4 \times 10^{-4}$ мин⁻¹ [5]. При пересчете этой величины к значению ее в растворе 0.09 моль/л HNO_3 , содержащем 0.4 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($I = 1.3$ моль/л), получаем $k = 2.6 \times 10^{-4}$ мин⁻¹. Скорость появления радикалов 2.08×10^{-4} моль·л⁻¹·мин⁻¹, что в 3 раза превышает скорость окисления AmO_2^+ . Связано это с реакциями (38) и (65), в которых возникают восстановители для AmO_2^{2+} .

В растворах 0.8–3 моль/л HNO_3 Am(VI) восстанавливается в присутствии $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [89]. С повышением $[\text{H}^+]$ (0.4 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 50°C) скорость восстановления растет. В растворе 0.8 моль/л HNO_3 подъем t до 50°C увеличивает скорость восстановления, так как скорость реакций (22), (23) – появления H_2O_3^- и восстановления AmO_2^{2+} пероксидом водорода – превышает скорость реакций (14), (18), (19), (85). При дальнейшем повышении температуры реакция (85) преобладает. В растворе 3 моль/л HNO_3 скорость восстановления немонотонно растет в диапазоне 45–75°C. После восстановления AmO_2^{2+} и образования AmO_2^+ в нагретых растворах идут реакции (85) и восстановление AmO_2^+ пероксидом водорода.

В обзоре [90] отмечается, что в растворах с $[\text{H}^+] < 0.5$ моль/л с помощью $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ можно окислить 10^{-8} –0.2 моль/л Am^{3+} до AmO_2^{2+} . Однако в растворе 0.2 моль/л HNO_3 ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ смогли окислить до 80% Am^{3+} с концентрацией 10^{-7} моль/л. Добавление AgNO_3 позволило окислить 98–99% Am^{3+} [91]. В растворе 0.02 моль/л HNO_3 , содержащем 6.4 ммоль/л Am^{3+} , 0.05 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 5 ммоль/л AgNO_3 , при 60°C Am^{3+} окисляется по реакции 1-го порядка ($k = 2.3 \times 10^{-2}$ мин⁻¹) [92].

В работе [82] изучено окисление 8.3×10^{-7} моль/л Am^{3+} в растворе 0.1 моль/л HNO_3 при 50–89°C персульфатом аммония (50 мг/мл) и при 50°C в присутствии 12 ммоль/л AgNO_3 . При

50–59°C наблюдается индукционный период. Он сокращается с ростом температуры или в присутствии Ag^+ . Окисление протекает по закону скорости 1-го порядка. Полное окисление достигается при повышенных температурах или в присутствии Ag^+ .

Окисление 0.33–4 мкмоль/л Am^{3+} в растворах 0.03–0.50 моль/л HNO_3 , содержащих 5–50 ммоль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 0–10 ммоль/л AgNO_3 , при 40–70°C изучено в работах [93, 94]. Реакция окисления Am^{3+} без Ag^+ протекает с индукционным периодом. Он сокращается с ростом концентрации Am^{3+} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и температуры. Скорость реакции описывается уравнением

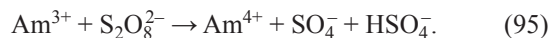
$$-d[\text{Am}^{3+}]/dt = k[\text{Am}^{3+}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = (k_1 + k_2[\text{Ag}^+])[\text{Am}^{3+}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]. \quad (94)$$

В растворе 0.06 моль/л HNO_3 при ионной силе 0.5 моль/л (NaNO_3) и 60°C значения k_1 и k_2 равны 0.36 л·моль⁻¹·мин⁻¹ и 915 л²·моль⁻²·мин⁻¹ соответственно. При уменьшении $[\text{H}^+]$ k увеличивается обратно пропорционально $[\text{H}^+]$, достигая максимума при $[\text{H}^+] = 0.06$ моль/л. Зависимость k_1 и k_2 от T приводит к значениям энергии активации 120 ± 3 и 72.8 ± 2.5 кДж/моль. В растворах протекают реакции (14), (18), (19), (81)–(86).

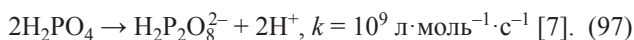
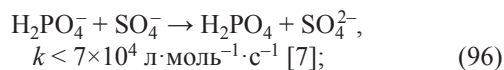
Ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в водных растворах повышают устойчивость Am(VI) при α -радиолизе [81, 83, 95]. Продукты радиолиза восстанавливают Am(VI) , HSO_4 окисляет Am(V) .

В растворе 0.1–1 моль/л H_3PO_4 ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ окисляют Am^{3+} до Am(VI) [96]. Скорость окисления 0.5 ммоль/л Am(III) в растворах H_3PO_4 , содержащих 0.05 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, при 20°C зависит от $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ и температуры. При 70°C после индукционного периода реакция протекает по закону скорости 1-го порядка. Вероятно, порядок сохраняется при 20°C, когда за 30 мин Am(III) окисляется на 40% в 0.1 моль/л H_3PO_4 , на 15% в 0.5 моль/л H_3PO_4 а в 1 моль/л H_3PO_4 не окисляется за 2.5 ч. В растворе 0.1 моль/л H_3PO_4 реакция проходит на 50% за 40.7 мин, $k = 0.017$ мин⁻¹. При рассмотрении механизма процесса нужно принять во внимание тот факт, что Am^{3+} образует с H_2PO_4^- комплексы $\text{Am}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n^{-n+3}$, $n = 1-3$, $\lg\beta_1 = 1.48$, $\lg\beta_2 = 2.10$, $\lg\beta_3 = 2.85$ [97]. В растворе 0.1 и 1 моль/л H_3PO_4 концентрация H_2PO_4^- равна 0.0274 и 0.0867 моль/л. По расчету доля Am^{3+} около 52 и

20% в растворе 0.1 и 1 моль/л H_3PO_4 . Отсюда следует, что в растворе идет реакция



Далее протекают реакции (82), (83), (85), (86), (38) и



Весьма вероятно, что $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ взаимодействует с H_2O , образуя H_2O_2 . Скорость окисления Am^{3+} $V = k[\text{Am}^{3+}] = 8.5 \times 10^{-6}$ моль·л⁻¹·мин⁻¹. В растворе 0.1 моль/л H_3PO_4 для разложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при 50°C $k = 2 \times 10^{-4}$ мин⁻¹ [5], или при пересчете до 20°C $k = 2 \times 10^{-6}$ мин⁻¹. Скорость появления радикалов SO_4^- , равная 2×10^{-7} моль·л⁻¹·мин⁻¹, позволяет окислять Am^{3+} до Am(VI) со скоростью 6.7×10^{-8} моль·л⁻¹·мин⁻¹. При нагревании раствора 1 моль/л H_3PO_4 , содержащего Am(III) и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, прочность комплексов Am(III) уменьшается, повышается доля Am^{3+} и роль реакции (95). За время нагревания накапливался $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ и продукт его гидролиза H_2O_2 . При 70°C за индукционный период основная часть восстановителей ликвидируется, скорость окисления Am^{3+} становится больше скорости восстановления. Энергия активации равна 86 кДж/моль в диапазоне 70–95°C.

Смесь 10 ммоль/л Ag_3PO_4 и 0.1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 20–22°C окисляет 0.5 ммоль/л Am(III) до Am(VI) за 10 мин на 40, 80, 96 и 96% в растворе 3, 1, 0.5 и 0.1 моль/л H_3PO_4 [96]. Кинетические кривые в полулогарифмических координатах соответствуют реакции 1-го порядка по $[\text{Am}^{3+}]$. Реакция замедляется с ростом $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ от 0.5 до 3 моль/л и ускоряется с подъемом температуры от 10 до 95°C. Энергия активации составляет 38 кДж/моль.

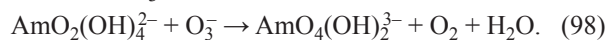
Am(VI) устойчив в растворе, содержащем 10 ммоль/л Ag_3PO_4 и 0.05 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, при 20–22°C 40 ч в 1 моль/л H_3PO_4 , 30 ч в 0.1 моль/л H_3PO_4 , затем он восстанавливается по реакции нулевого порядка, кажущаяся константа 3.6×10^{-3} ч⁻¹.

Am(VI) получали действием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на Am(III) в растворе NaHCO_3 при нагревании или на Am(V) в растворе 2 моль/л Na_2CO_3 при 90°C [98]. Окисление Am(III) персульфатом аммония изучено в растворах K_2CO_3 [99, 100], $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и Na_2CO_3 [100]. Концентрация Am(III) убывала с постоянной ско-

ростью, накопление Am(VI) начиналось, когда оставалось 10% Am(III), так как Am(VI) исчезал в реакции (93). В растворе 1.9 моль/л K_2CO_3 , содержащем 0.025 моль/л $S_2O_8^{2-}$ и по 0.9 ммоль/л Am(III) или Am(V), при 72.5°C скорость окисления Am(III) и Am(V) равна 3.5×10^{-5} и 1.1×10^{-5} моль·л⁻¹·мин⁻¹. Скорость окисления Am(III) при 72.5°C не зависит от $[K_2CO_3]$ (1.30–2.46 моль/л), растет с увеличением $[S_2O_8^{2-}]$ (0.025–0.100 моль/л) и температуры (58–83°C). Окисление Am(V) ускоряется с повышением $[Am(V)]$, $[S_2O_8^{2-}]$, температуры и уменьшается от 3.2×10^{-5} до 0.9×10^{-5} моль·л⁻¹·мин⁻¹ с ростом $[K_2CO_3]$ от 1.30 до 2.46 моль/л ($[Am(V)] = 0.9$ ммоль/л, $[S_2O_8^{2-}] = 0.05$ моль/л, 72.5°C). В растворе 2.46 моль/л K_2CO_3 окисление Am(V) происходит только на 50%, после максимума начинается восстановление Am(VI). Мы считаем, что в растворе образуется H_2SO_5 , гидролиз которой приводит к появлению H_2O_2 и реакциям восстановления Am(VI) пероксидом водорода.

Энергия активации для окисления Am(III) до Am(V) и Am(V) до Am(VI) равна 142 ± 8 кДж/моль [99]. В растворах идут реакции (2), (5), (40), (41), (65), (90)–(93). Различие в поведении Am(III) и Am(V) вызвано тем, что $k_{90} = 2.5 \times 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹, а по оценке $k_{92} = 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [101]. Подобные результаты получены в растворах Na_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$.

Am(VI) был окислен до Am(VII) в охлажденном растворе NaOH ион-радикалами O_3^- , полученными действием озона или γ -облучением в присутствии N_2O или $K_2S_2O_8$ [102], по реакции (98). Имеют место реакции Am(VII) и Am(VI) с H_2O и продуктами разложения O_3^-



Выход Am(VII), оцененный по его реакциям с Np(VI) или Pu(VI), составляет 40–60%.

Кюрий. Персульфат был использован для получения кюрия(IV) в растворах ненасыщенного фосфорвольфрамата [19, 66]. Бесцветный при 25°C раствор 0.4 ммоль/л Cm(III), содержащий $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ и 0.1 моль/л $K_2S_2O_8$, при нагревании до ~100°C стал темно-красным, Cm(III) окислился до Cm(IV) по реакциям, подобным (26), (27). Спектр поглощения характеризуется тремя широкими полосами. Интенсивность полос со временем падает, происходит восстановление Cm(IV) водой и продуктами радиолиза H_2O .

Берклий. Окисление $^{249}Bk(III)$ до $^{249}Bk(IV)$ в растворах 0.1–10 моль/л HNO_3 смесью $AgNO_3$ и $(NH_4)_2S_2O_8$ при ~25°C изучено в работе [16]. Степень окисления определяли экстракцией раствором 0.15 моль/л Д2ЭГФК в гептане. Было показано, что в растворе 4 моль/л HNO_3 , содержащем 0.1 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$ и 0.13 ммоль/л $AgNO_3$, за 20 мин окисляется 20% Bk(III). Выход Bk(IV) повышается с увеличением $[AgNO_3]$ и при 2.6 ммоль/л достигает 60%. В растворе 4 моль/л HNO_3 , содержащем 11.8 ммоль/л $AgNO_3$ и 0.05 моль/л $S_2O_8^{2-}$, за 20 мин Bk(III) окисляется ионом Ag(II) полностью до Bk(IV). В работе [63] показано, что в растворе 4 моль/л HNO_3 выход Bk(IV) слабо зависит от температуры (10–90°C). Время максимального окисления Bk(III) при 20–70°C равно 5 мин, при 10°C – 10 мин.

Bk(III) в растворе 1–10 моль/л H_3PO_4 в отсутствие ионов Ag^+ не окисляется персульфат-ионами ни при 20, ни при 100°C.

Калифорний. $^{249}Cf(III)$ (0.2 ммоль/л) окисляется до Cf(IV) с помощью 0.1 моль/л $K_2S_2O_8$ в растворе $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ [66]. При нагревании почти до 100°C раствор приобретал интенсивную темно-серую окраску, интенсивность ее при дальнейшем нагревании уменьшалась. При 20°C раствор быстро обесцвечивался. При нагревании протекали реакции, подобные реакциям (26), (27). Выдерживание раствора при высокой температуре приводило к снижению pH и образованию H_2O_2 . Кроме того Cf(IV) реагировал с H_2O .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены свойства и устойчивость иона $S_2O_8^{2-}$ и механизмы его реакций с ионами *f*-элементов в водных растворах в диапазоне pH 0–14. Реакции с его участием протекают в двух направлениях. Первое направление – разложение $S_2O_8^{2-}$ на ион-радикалы SO_4^- , которое ускоряют ионы H^+ , OH^- , Ag^+ , Co^{2+} и другие. В растворах с $[H^+] > 0.5$ или с $[OH^-] > 0.5$ моль/л образуется монопероксосерная кислота H_2SO_5 , гидролиз которой генерирует H_2O_2 . Радикалы SO_4^- окисляют ионы *f*-элементов и переводят ионы OH^- и CO_3^{2-} в радикалы-окислители OH и CO_3^- , превращают ионы $H_2PO_4^-$ и NO_3^- в соединения-восстановители. В азрированных щелочных растворах радикал OH трансформируется в ион-радикал O_3^- , который окисляет Np(VI), Pu(VI), Am(VI) до семивалентно-

го состояния. Смесь Ag^+ и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ используется для окисления Np(VI) в растворе NaOH , Pu^{4+} до PuO_2^{2+} в кислой среде, Am^{3+} до Am(IV) в растворе H_3PO_4 или 5 моль/л HNO_3 в присутствии гетерополиосоединений, Am^{3+} до AmO_2^{2+} в растворе HNO_3 . Разложение $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на радикалы происходит при фото- и радиационном облучении. Радикальные реакции описываются законом скорости нулевого порядка относительно иона металла. Второе направление – взаимодействие $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ с ионами NpO_2^+ , Pu^{3+} , Am^{3+} . Реакция протекает со скоростью первого порядка относительно окисляемого иона. В случае U^{4+} , Np^{4+} в кислых средах, Pu(IV) в растворе K_2CO_3 образуются комплексы указанных ионов с $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Окисление ионов f -элементов в комплексах с $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ протекает по закону скорости первого порядка.

Среди нерешенных задач – выяснение механизма разложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в карбонатных и щелочных средах, изучение реакций с его участием во фторидных растворах, содержащих актиниды и продукты деления, применение смеси Ag^+ или Co^{2+} + $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворах ГПС с Tb^{3+} , Pr^{3+} , в растворах NaOH с Pu(VI) и Am(VI) . Для повышения выхода Am(VII) предложено использовать $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворе 8 моль/л KOH при -60°C [103]. Раствор Am(VI) нужно озонировать, добавить $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, барботировать N_2O и облучать. Действие радикалов O^- и SO_4^- повысит выход Am(VII) и, возможно, позволит наблюдать Am(VIII) .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник химика. М.; Л.: Химия. 1964. Т. 3. С. 750.
2. Stanbury D.M. // *Advances in Inorganic Chemistry*. San Diego, California, USA: Academic, 1989. Vol. 33. P. 69.
3. Ершов Б.Г., Самуйлова. С.Д. // *ХВЭ*. 1978. Т. 12, № 6. С. 559.
4. Lee Ch., Kim H.-H., Park N.-B. // *Membr. Water Treat.* 2018. Vol. 9, N 6. P. 405.
5. Kolthoff I.M., Miller I.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73, N 7. P. 3055.
6. Bratsch S.G. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1989. Vol. 18, N 1. P. 1.
7. Neta P., Huie R.E., Ross A.B. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. Vol. 17, N 3. P. 1027.
8. Christensen H., Sehested K., Corfitzen H. // *J. Phys. Chem.* 1982. Vol. 86, N 9. P. 1588.
9. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. Vol. 17. N. 2. P. 513.
10. Лунёнок-Бурмакина В.А., Потемская А.П. // *Укр. хим. журн.* 1964. Т. 30, № 12. С. 1262.
11. Аджемян Ц.А. Дисс. ... д.т.н. Л., 1956.
12. Прокопчик А.Ю., Яницкий И.В., Садукас А.С. // *Тр. АН Литовской ССР.* 1960. Б1 (21). С. 119.
13. Chandra Singh U., Venkatarao K. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1976. Vol. 38, N 3. P. 541.
14. Prakash A., Mehrotra R.M., Kapoor R.C. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1976. N 16. P. 1978.
15. Matthews R.W., Sworski T.J. // *J. Phys. Chem.* 1975. Vol. 79, N 7. P. 631.
16. Milyukova M.S., Malikov D.A., Myasoedov B.F. // *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1977. Vol. 29, N 3. P. 93.
17. Милюкова М.С., Маликов Д.А., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия.* 1978. Т. 20, № 4. С. 601.
18. Казаков В.П., Лапшин А.И., Бирюков Н.Д. // *ЖНХ.* 1970. Т. 15, № 9. С. 2565.
19. Сапрыкин А.С., Шилов В.П., Спицын В.И., Крот Н.Н. // *ДАН СССР.* 1976. Т. 226, № 4. С. 853
20. Шилов В.П., Бухтиярова Т. Н., Журавлева О.П., Крот Н.Н. // *Радиохимия.* 1979. Т. 21, № 5. С. 714.
21. Сапрыкин А.С., Спицын В.И., Крот Н.Н. // *ДАН СССР.* 1976. Т. 231, № 1. С. 150.
22. Федосеев А.М., Крот Н.Н., Спицын В.И. // *Радиохимия.* 1986. Т. 28, № 1. С. 89.
23. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Спицын В.И. Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. М.: Наука, 1977. 149 с.
24. Каневский Е.А., Федорова Л.А. // *Радиохимия.* 1960. Т. 2, № 5. С. 559.
25. Каневский Е.А., Федорова Л.А. // *ЖНХ.* 1960. Т. 5, № 10. С. 2216.
26. Ермаков В.А. // *Радиохимия.* 1985. Т. 27, № 6. С. 726.
27. Bhattacharyya P.K., Saini R.D. // *Radiat. Phys. Chem.* 1979. Vol. 13, N 1–2. P. 57.
28. Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Казаков В.П. // *ДАН СССР.* 1997. Т. 355, № 5. С. 648.
29. Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Казаков В.П. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1997, № 12. С. 2134.
30. Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Казаков В.П. // *Радиохимия.* 1998. Т. 40, № 3. С. 208.
31. Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Казаков В.П. // *Радиохимия.* 1998. Т. 41, № 4. С. 311.
32. Чистяков В.М., Ермаков В.А., Мокроусов А.Д., Рыков А.Г. // *Радиохимия.* 1975. Т. 17, № 1. С. 118.
33. Шилин И.В., Румянцева Т. А., Беляев А.В. // *Радиохимия.* 1975. Т. 17, № 5. С. 706.
34. Фролова Л.М., Чистяков В.М., Ермаков В.А., Рыков А.Г. // *Радиохимия.* 1975. Т. 17, № 3. С. 410.

35. Чистяков В.М., Ермаков В.А., Мокроусов А.Д., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 3. С. 401.
36. Ротманов К.В., Андрейчук Н.Н. // Радиохимия. 2000. Т. 42, № 6. С. 512.
37. Спицын В.И., Крот Н.Н., Мефодьева М.П., Гельман А.Д. // ДАН СССР. 1968. Т. 181, № 1. С. 128.
38. Шилов В.П., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1971. Т. 13, № 1. С. 9.
39. Шилов В.П., Федосеев А.М., Ершов Б.Г. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 4. С. 297.
40. Шилов В.П., Степанова Е.С. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 5. С. 676.
41. Юсов А.Б., Гарнов А.Ю., Шилов В.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 6. С. 515.
42. Шилов В.П., Степанова Е.С., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 1. С. 53.
43. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1965. Т. 4. С. 761.
44. Николаевский В.Б., Шилов В.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 3. С. 426.
45. Шилов В.П., Пикаев А.К., Крот Н.Н., Степанова Е.С. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 4. С. 608.
46. Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 1. С. 124.
47. Шилов В.П., Милованов А.И., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 2. С. 196.
48. Конник Р. // Актиниды / Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца / Пер. с англ. под ред. А.В. Николаева. М. Изд-во иностр. лит., 1955. С. 188.
49. Ермаков В.А., Чистяков В.М., Фролова Л.М., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 234.
50. Комков Ю.А., Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1969. Т. 11, № 4. С. 407.
51. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 337–338.
52. Комков Ю.А., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 2. С. 227.
53. Ананьев А.В., Шилов В.П. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 2. С. 110.
54. Юсов А.Б., Гарнов А.Ю., Шилов В.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 6. С. 519.
55. Bhattacharyya P.K., Saini R.D. // Radiat. Eff. Lett. 1981. Vol. 57. N 6. P. 1165.
56. Ерин Е.А., Шафиев А.И., Яковлев Г.Н. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 1. С. 93.
57. Френкель В.Я., Лебедев И.А., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 6. С. 836.
58. Лебедев И.А., Милукова М.С., Френкель В.Я., Литвина М.Н., Мясоедов Б.Ф., Михайлов В.М. // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 4. С. 652.
59. Myasoedov B.F., Milyukova M.S., Litvina M.N. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1976. Vol. 25, N 1. P. 33.
60. Myasoedov B.F., Lebedev I.A., Milyukova M.S. // Rev. Chim. Miner. 1977. Vol. 14, N 2. P. 160.
61. Милукова М.С., Литвина М.Н., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 3. С. 349.
62. Лебедев И.А., Мазур Ю.Ф., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 2. С. 207.
63. Литвина М.Н., Маликов Д.А., Милукова М.С., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 5. С. 653.
64. Френкель В.Я., Лебедев И.А., Тихонов М.Ф., Куляко Ю.М., Трофимов Т.И. // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 6. С. 844.
65. Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н., Спицын В.И., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 4. С. 565.
66. Косяков В.Н., Тимофеев Г.А., Ерин Е.А., Андреев В.И., Копытов В.В., Симакин Г.А. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 4. С. 511.
67. Ерин Е.А., Копытов В.В., Рыков А.Г., Косяков В.Н. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 1. С. 63.
68. Федосеев А.М., Шилов В.П. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 1. С. 36.
69. Milyukova M.S., Litvina M.N., Myasoedov B.F. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1980. Vol. 44, N 4. P. 259.
70. Милукова М.С., Литвина М.Н., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1983. Т. 25, № 6. С. 706.
71. Милукова М.С., Литвина М.Н., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 6. С. 736.
72. Маликов Д.А., Милукова М.С., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 4. С. 105.
73. Милукова М.С., Варезкина И.С., Кузовкина Е.В., Маликов Д.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 3. С. 334.
74. Юсов А.Б., Шилов В.П. // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 3. С. 244.
75. Trofimov T.I., Kulyako Yu.M., Malikov D.A., Myasoedov B.F. // Mendeleev Commun. 1996, N 6. P. 226.
76. Хиженяк П.Л. Автореф. дис. ... к.х.н. М.: ГЕОХИ, 1987. 24 с.
77. Шилов В.П., Юсов А.Б. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 6. С. 21.
78. Гоголев А.В., Шилов В.П., Федосеев А.М., Пикаев А.К. // Изв.АН СССР. Сер. хим. 1990, № 1. С. 28.
79. Stephanou S.E., Nigon J.P., Penneman R.A. // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21, N 1. P. 43.
80. Шилов В.П., Юсов А.Б. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 5. С. 61.
81. Ермаков В.А., Тимофеев Г.А., Рыков А.Г., Яковлев Г.Н. // Радиохимия. 1971. Т. 13, № 5. С. 709.
82. Мясоедов Б.Ф., Молочникова И.П., Лебедев И.А. // ЖАХ. 1975. Т. 30, № 7. С. 1337.
83. Ермаков В.А., Фролов А.А. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 1. С. 68.
84. Asprey L.B., Stephanou S.E., Penneman R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72, N 3. P. 1425.
85. Asprey L.B., Stephanou S.E., Penneman R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73, N 12. P. 5715.

86. *Ермаков В.А., Рыков А.Г., Тимофеев Г.А., Яковлев Г.Н.* // Радиохимия. 1971. Т. 13, № 6. С. 826.
87. *Шилов В.П., Николаевский В.Б.* // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 4. С. 289.
88. *Пицаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232, № 2. С. 387.
89. *Рыков А.Г., Ермаков В.А., Тимофеев Г.А., Чистяков В.М., Яковлев Г.Н.* // Радиохимия. 1971. Т. 13, № 6. С. 832.
90. *Пеннеман Р., Эспри Л.* // Материалы междунар. конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. М.: ГНТИХЛ, 1958. Т. 7. С. 435.
91. *Word M., Welch G.A.* // J. Chem. Soc. 1954. P. 4058.
92. *Ohyoshi A., Juo A., Shinohara T., Ohyoshi E.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1971. Vol. 6, N 2. P. 121.
93. *Ohyoshi A., Juo A., Kanaja T.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1971. Vol. 7, N 1. P. 7.
94. *Ohyoshi A., Juo A., Shinohara T.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971. Vol. 44, N 11. P. 3047.
95. *Ермаков В.А., Фролов А.А., Рыков А.Г.* // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 4. С. 615.
96. *Milyukova M.S., Litvina M.N., Myasoedov B.F.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1980. Vol. 42, N 1. P. 21.
97. *Шульц Ч., Пеннеман Р.* // Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса / Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова. М.: Мир, 1997. Т. 2. С. 407.
98. *Coleman J.S., Keenan T.K., Jones L.H., Carnall W.T., Reppeman R.A.* // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2, N 1. P. 58.
99. *Ермаков В.А., Рыков А.Г., Тимофеев Г.А., Джадаев А.В., Яковлев Г.Н.* // Радиохимия. 1973. Т. 15, № 3. С. 380.
100. *Чистяков В.М., Ермаков В.А., Мокроусов А.Д., Рыков А.Г.* // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 810.
101. *Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 6. С. 533.
102. *Крот Н.Н., Шилов В.П., Николаевский В.Б., Пицаев А.К., Гельман А.Д., Спицын В.И.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217, № 3. С. 589.
103. *Николаевский В.Б., Шилов В.П.* // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 3. С. 209.

РАЗДЕЛЕНИЕ АМЕРИЦИЯ И КЮРИЯ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ОКИСЛЕНИЕМ Am(III) ВИСМУТАТ- И ПЕРКСЕНАТ-ИОНАМИ

© 2020 г. Ю. М. Куляко*, Д. А. Маликов, Т. И. Трофимов, С. А. Перевалов, К. С. Пилюшенко, С. Е. Винокуров, Б. Ф. Мясоедов

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

* e-mail: kulyako@geokhi.ru

Получена 08.05.2020, после доработки 28.07.2020, принята к публикации 28.07.2020

Выполнены исследования с целью разработки новых способов разделения Am и Cm в азотнокислых растворах. Показано, что Am(VI), полученный окислением Am(III) висмутатом натрия в растворах 0.1 и 3.0 моль/л HNO₃, экстрагируется 30%-ным три-*n*-бутилфосфатом в разбавителе Изопар М. Использование этого экстрагента в смеси с синергетической добавкой 0.1 моль/л триоктилфосфиноксида с 0.1 моль/л HClO₄ позволяет экстрагировать в органическую фазу до 90% от исходного количества Am с не более чем 3% содержащегося в растворе Cm. Установлено, что при внесении Na₄XeO₆·8H₂O в раствор 0.1 моль/л HNO₃, содержащий Am(III) и NaBiO₃, раствор становится щелочным (pH ~ 10) и происходит окисление Am(III) до Am(IV) с образованием прочного комплекса состава Am(IV)·XeO₆. В результате Am остается в растворе. Присутствующий в растворе висмутат натрия гидролизуется с образованием твердой фазы Bi₂O₅, соосаждая гидролизованный Cm(III). Таким образом, окислительно-осадительное отделение Am(IV) от Cm(III) в растворе, образующемся в результате взаимодействия Am(III) и 0.1 моль/л раствора HNO₃, с содержащимися в нем висмутатом и перксенатом натрия является более простым и эффективным способом в сравнении с разработанным экстракционным способом.

Ключевые слова: азотнокислые растворы, Am, Cm, окислители NaBiO₃ и Na₄XeO₆·8H₂O, экстракция, осаждение

DOI: 10.31857/S0033831120050032

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что основной вклад в альфа-радиоактивность высокоактивных отходов (ВАО) от переработки ОЯТ вносят долгоживущие изотопы ^{241,243}Am ($T_{1/2} = 433$ года и 7364 лет соответственно) и относительно короткоживущий ²⁴⁴Cm ($T_{1/2} = 18$ лет). В этой связи для максимального снижения объемов ВАО для глубинного захоронения возникает задача отделять Am от Cm и осколочных редкоземельных элементов (РЗЭ) в растворах, полученных после растворения ОЯТ, для последующего дожигания (трансмутации) Am в ядерных реакторах на быстрых нейтронах. Ранее мы предложили отделять Am, предварительно окисленный персульфатом аммония (NH₄)₂S₂O₈ при 80–90°C до Am(VI), от Cm и других трансплутониевых элементов (ТПЭ) и РЗЭ, количественно извлекаю-

щихся 1-фенил-3-метил-4-бензоилпирозол-5-оном (ФМБП) и триоктилфосфиноксидом (ТОФО) из раствора 0.1 моль/л HNO₃, из смеси растворов 0.1 моль/л HClO₄ с 0.01 моль/л H₃PO₄ и из раствора 0.1 моль/л Na₄P₂O₇ (pH 10). При этом Am(VI), восстановленный органическими экстрагентами до Am(V), остается в водной фазе [1–3]. Однако следует отметить, что применение ФМБП и ТОФО для этих целей в производственных условиях проблематично. В последующей работе [4] в слабокислых нитратных растворах было изучено поведение Am(VI), полученного окислением персульфат-ионами, и его отделение от трехвалентных ТПЭ и РЗЭ при экстракции 30%-ным три-*n*-бутилфосфатом (ТБФ) в изопарафиновом разбавителе Изопар М. Было показано, что Cm практически количественно извлекается 30%-ным

Таблица 1. Содержание изотопов Am и Cm в растворе 0.1 моль/л HNO₃ (An – актиниды)

| An | [An], моль/л | Доля An в смеси, мас% | |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|------|
| | | Am | Cm |
| ²⁴³ Am | 6.08×10 ⁻⁴ | 99.79 | 0.21 |
| ²⁴¹ Am | 1.05×10 ⁻⁵ | | |
| ²⁴⁴ Cm | 1.33×10 ⁻⁶ | | |

раствором ТБФ в Изопаре М. При этом Am(V), остающийся в водной фазе, оказывается более чем на 99.9% очищен от Cm. При этом около 30% Am(III) переходит в органическую фазу, что требует дальнейшей доработки этого метода. Ключевым фактором перечисленных выше работ является получение Am(VI) в слабокислых растворах. Это обусловлено свойством персульфат-ионов работать в качестве эффективного окислителя в растворах с кислотностью не более 0.5 моль/л [5]. Поэтому представлялось важным использовать другие окислители, пригодные для использования в более широком диапазоне, как в более кислых (висмутат натрия NaBiO₃, далее ВН), так и в слабощелочных растворах (перксенат натрия Na₄XeO₆·8H₂O, далее ПКН). О применении ВН для окисления Am сообщалось в работах [6, 7], а взаимодействие Am(III) с ПКН ранее было описано в работе [8].

Полученные нами данные по поведению Am и Cm в присутствии ВН и ПКН в азотнокислых растворах представлены ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образец Am и Cm, изотопный состав которого приведен в табл. 1.

В качестве окислителей применяли ВН и ПКН квалификации х.ч.

Учитывая, что ВН – малорастворимое соединение, до проведения экспериментов по окислению Am(III) этим окислителем в азотнокислых растворах в «холостых» опытах определяли изменение кислотности в растворах 0.1 и 3.0 моль/л HNO₃, контактирующих с ВН, и оценивали его растворимость в них. Для этого использовали центрифужный концентратор с фильтрующей мембраной из восстановленной целлюлозы с диаметром пор 30 кДа (Microcon YM-30, Merck Millipore, Германия). В фильтрующий вкладыш концентратора вносили навеску ВН и 1 мл раствора 0.1 или 3.0 моль/л HNO₃. В течение 1 ч перемешивали

суспензию в концентраторе и отделяли фильтрат от твердой фазы ВН центрифугированием при 15000 об/мин в течение 10 мин на центрифуге CM-50 (ELMI, Латвия). Используя микробюретку с ценой деления 0.02 мл при работе в «холостом» опыте с раствором 0.1 моль/л HNO₃, находили остаточную кислотность в фильтрате, титруя его весь объем (1 мл) раствором 0.1 моль/л NaOH. В «холостых» экспериментах с раствором 3.0 моль/л HNO₃ объем используемых для титрования фильтратов снижали до 0.1–0.2 мл. Вкладыши с оставшимися в них твердыми фазами ВН сушили до постоянной массы при 90°C, после чего определяли убыль массы ВН.

Опыты по окислению Am(III) проводили при использовании ВН в растворах 0.1 и 3.0 моль/л HNO₃, а в случае совместного применения ПКН и ВН – в растворе 0.1 моль/л HNO₃. В этих экспериментах работали также с порциями растворов Am с Cm объемом 1 мл, к которым добавляли ~100 мг ВН или ~100 мг ВН и 40 мг ПКН. Суспензии в герметичных пробирках перемешивали в течение 1 ч и отделяли раствор от твердой фазы центрифугированием при 15000 об/мин в течение 10 мин. Концентрации Am и Cm в растворах определяли с использованием альфа-спектрометра Alpha Analyst (Canberra, США). Спектры светопоглощения полученных фугатов записывали на спектрофотометре Unicam UV-300 (Unicam Instruments, Великобритания). Полноту окисления Am(III) до Am(VI) в исследуемых растворах контролировали по максимумам полос поглощения Am(III) при 503 и 814 нм, а Am(VI) – при 666 и 995 нм. Присутствие в растворах Am(V) определяли по полосам светопоглощения при 513 и 717 нм. О наличии в исследуемых растворах Am(IV) судили по широкой полосе его светопоглощения в диапазоне длин волн 400–800 нм.

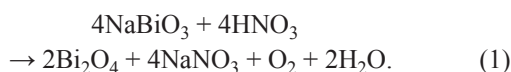
В качестве экстрагентов применяли 30%-ный раствор ТБФ в Изопаре М и его смесь с 0.1 моль/л ТОФО. Раствор 0.1 моль/л HClO₄ применяли как синергетическую добавку. Соотношение органической и водной фаз в экспериментах составляло 1 : 1.

Для контроля pH использовали pH-метр Mettler Toledo MP230 с комбинированным стеклянным электродом (Hanna Instrument HI 1131B), который был откалиброван по буферным pH-стандартам (pH 1–13, Merck).

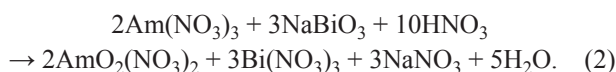
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление Am(III) до Am(VI) в растворах 0.1 и 3 моль/л HNO₃. В табл. 2 показано, как изменяется кислотность в растворах 0.1 и 3.0 моль/л HNO₃, контактирующих с ВН, и приведены данные оценки его растворимости в этих условиях.

Таким образом, при контакте ВН с растворами HNO₃ в них происходит снижение концентрации кислоты и массы ВН. Следует также отметить, что в обоих случаях суспензии порошка ВН за 1 ч контакта становились темно-коричневыми. Наблюдающееся при этом газовыделение приводит к тому, что осадок остается рыхлым даже после центрифугирования при 15000 об/мин. Вероятное объяснение этому факту – взаимодействие HNO₃ с ВН по реакции (1), сопровождающейся выделением газа, разрыхляющего осевший на дно пробирки ВН, с образованием Bi₂O₄, являющегося сильным окислителем.



При контакте ВН (~100 мг) с растворами 0.1 и 3.0 моль/л HNO₃, содержащими Am(III), происходит количественное окисление Am(III) до Am(VI), в результате чего в растворе исчезают полосы поглощения Am(III) (503 и 814 нм) и появляются полосы поглощения, характерные для Am(VI) (666 и 996 нм) (рис. 1). Окисление Am(III) с помощью ВН происходит по реакции (2):



В результате Am(VI) в растворе находится совместно с ионами Bi(III). В табл. 3 показано, как распределяются актиниды после полного окисления Am(III) до Am(VI) между раствором и твердой фазой окислителя.

Из представленных данных видно, что в случае 0.1 моль/л HNO₃ до 80 мас% от исходного количества Am находится в растворе, а ~20 мас% удерживается твердой фазой окислителя. В то же время Cm примерно на 70 мас% адсорбируется на ВН и только на ~30 мас% остается в растворе. После окисления Am(III) до Am(VI) в 3 моль/л HNO₃ актиниды полностью остаются в растворе. Наблюдаемые факты связаны с изменением кислотности, происходящим при контакте растворов с ВН (табл. 2). В первом случае концентрация HNO₃

Таблица 2. Количественные изменения, происходящие в растворах 0.1 и 3 моль/л HNO₃, находящихся в контакте с ВН в течение 1 ч

| Исходная масса ВН, мг | [HNO ₃], моль/л | | Потеря массы ВН после контакта с раствором % |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------|--|
| | до контакта с ВН | после контакта с ВН | |
| 99.4 | 0.1 | 0.01 | 1.5 |
| 100.4 | 3.0 | 2.64 | 14.2 |

снижается от 0.1 до 0.01 моль/л, и основная масса Cm(III) гидролизуеться и адсорбируется на поверхности твердой фазы ВН в отличие от Am(VI), который в этих условиях практически не гидролизуеться и в основном остается в растворе. После контакта ВН с 3 моль/л HNO₃ ее концентрация в растворе снижается до 2.6 моль/л, в результате чего Cm(III) и Am(VI) не гидролизуются и полностью остаются в растворе.

На основании полученных результатов дальнейшие эксперименты по экстракции проводили с Am(VI), полученным в растворе 3 моль/л HNO₃. Следует отметить, что при хранении Am(VI) устойчив, если его раствор находится в контакте с ВН. В отсутствие ВН Am(VI) в течении около 2 сут восстанавливается до Am(III).

Экстракция Am(VI) из растворов 3 моль/л HNO₃ раствором 30%-ного ТБФ в Изопаре М. Предварительно было показано (табл. 4), что Am(III) и Cm(III) экстрагируются из раствора 3 моль/л HNO₃ 30%-ным раствором ТБФ в Изопаре М не более чем на 4% от их исходного содержания в растворе.

При экстракции Am(VI) наблюдали следующие особенности. Установлено, что экстракцию

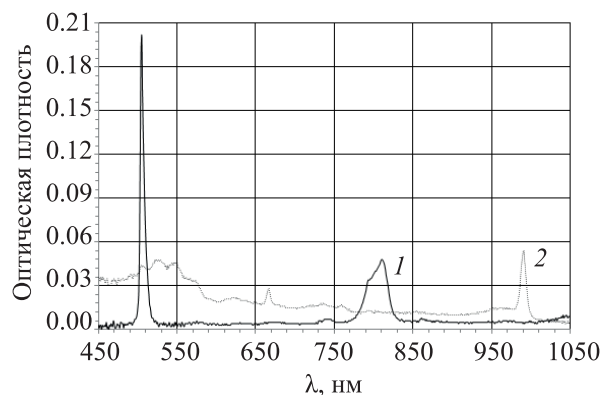


Рис. 1. Спектры Am в растворах HNO₃ до и после контакта с ВН. (1) исходный раствор Am(III); (2) Am(VI).

Таблица 3. Результаты окисления Am(III) в азотнокислых растворах висмутатом натрия. Объем раствора 1 мл, навеска ВН 100 мг, время окисления при перемешивании суспензии 1 ч

| [HNO ₃], моль/л | Раствор | Состояние окисления Am | [Am], моль/л | [Cm], моль/л | Доля Am, мас% | | Доля Cm, мас% | |
|--------------------------------|------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| | | | | | в растворе | на ВН ^a | в растворе | на ВН ^a |
| 0.1 | Исходный | III | 6.19×10^{-4} | 1.33×10^{-6} | 100 | – | 100 | – |
| 0.01 | Окисленный | VI | 4.90×10^{-4} | 3.64×10^{-7} | 79.3 | 20.7 | 27.4 | 72.6 |
| 3.0 | Исходный | III | 5.13×10^{-4} | 1.02×10^{-6} | 100 | – | 100 | – |
| 2.64 | Окисленный | VI | 5.10×10^{-4} | 1.00×10^{-6} | 99.5 | 0.5 | 99.1 | 0.9 |

^a Содержание Am и Cm, адсорбированных на ВН, рассчитывали по разнице между взятыми в опыт их исходными количествами и найденными в растворе после завершения экспериментов.

Am(VI) следует проводить в течение ~15 с и по возможности быстро отделять органическую фазу (ОФ) от водной фазы (ВФ), так как увеличение времени контакта фаз, например, до 1 мин приводит к снижению степени извлечения Am(VI) на 10–15%. Определили, что при экстракции в течение ~15 с ~50–55% Am(VI) успевает перейти в ОФ, где он восстанавливается до Am(III). При этом в ОФ переходит не более 3% Cm. Если увеличивать время контакта фаз, образующийся в ОФ Am(III) начинает переходить в ВФ. Поэтому после экстракции в течение ~15 с требуется быстрое отделение ОФ от ВФ. Америций из ОФ легко реэкстрагируется раствором 0.05 моль/л HNO₃. Америций, остающийся в ВФ, находится в виде Am(III) за счет восстановления Am(VI) при контакте с ОФ.

Степень извлечения Am увеличивается до ~90% при экстракции Am(VI) из раствора 3 моль/л HNO₃ 30%-ным раствором ТБФ в Изопаре М в присутствии 0.1 моль/л ТОФО и 0.1 моль/л HClO₄, внесенных в систему в качестве синергетической добавки. Длительность экстракции также не превышала ~15 с. При этом степень извлечения Cm по-прежнему не превышает ~3%. Такого рода синергетические эффекты ранее были описаны в работах [9–11].

Таблица 4. Экстракция Am(III) и Cm(III) 30%-ным раствором ТБФ в Изопаре М из 3 моль/л HNO₃. $V_{ВФ} : V_{ОФ} = 1 : 1$, время экстракции 3 мин

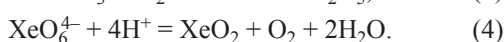
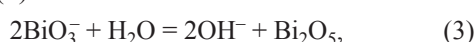
| Раствор | Ап | [An], моль/л | Степень извлечения, % |
|-------------------|----|-----------------------|-----------------------|
| Исходный | Am | 5.32×10^{-4} | – |
| | Cm | 9.84×10^{-7} | – |
| Органическая фаза | Am | 2.04×10^{-5} | 3.8 |
| | Cm | 3.75×10^{-8} | 3.8 |

Негативным моментом в исследуемом экстракционном процессе является то, что повторно окислить остающийся в ВФ Am(III) до Am(VI) с помощью ВН уже не удается даже при использовании свежей порции ВН. Причина, вероятно, в том, что Am(III) оказывается связанным с гидролизующимся Bi(III), что изменяет окислительно-восстановительный потенциал пары Am⁴⁺/Am³⁺. Поэтому нами был выполнен эксперимент по окислению Am(III) в растворе 0.1 моль/л HNO₃ в присутствии ВН в смеси с ПКН.

Поведение Am и Cm в 0.1 моль/л растворе HNO₃ при контакте с ПКН. К 100 мг ВН добавляли 1 мл Am(III) в 0.1 моль/л HNO₃. Полученную суспензию переносили в пробирку, содержащую 40 мг ПКН, и перемешивали 30 мин. При этом цвет суспензии изменялся от серого до темно-коричневого. После 10 мин центрифугирования при 15000 об/мин отделяли светло-коричневый маточный раствор от темно-коричневого донного осадка и записывали его спектр поглощения. Осадок перемешивали с 1 мл дистиллированной воды и центрифугировали. Промывную воду объединяли с отделенным на предыдущей стадии раствором. Промытый осадок контактировали с 1 мл 3 моль/л HNO₃. Полученные растворы анализировали на содержание Am и Cm. Результаты приведены в табл. 5.

Из представленных в табл. 5 данных видно, что в объединенном растворе находится практически весь Am, очищенный от Cm. При этом установлено, что в спектре этого раствора отсутствуют полосы поглощения, принадлежащие Am(III), Am(V) и Am(VI), что указывает на то, что присутствующий в растворе Am находится в состоянии окисления 4+. Подобного вида спектры, принадлежащие Am(IV), был описаны нами ранее в работах

[12, 13]. Из данных табл. 5 также следует, что в осадке, контактировавшем с 3 моль/л HNO_3 , находится практически весь Cm и только 3% Am. Показано, что после 30 мин перемешивания раствора 0.1 моль/л HNO_3 с навесками ВН и ПКН происходит увеличение рН раствора с 1 до ~10. Наблюдаемое увеличение рН и изменение цвета суспензии после 30 мин ее перемешивания происходит за счет гидролиза ВН и разложения кислоты перхлората натрия, проходящих в соответствии с реакциями (3) и (4) соответственно



Образующийся малорастворимый Bi_2O_5 имеет темно-коричневую окраску и выделяется в осадок при центрифугировании, являясь при этом коллектором, увлекающим в осадок гидролизованный Cm(III). В то же время ПКН в образовавшемся щелочном растворе окисляет Am(III) до Am(IV) и образует с ним прочный комплекс состава $\text{Am(IV)} \cdot \text{XeO}_6$, о чем свидетельствует спектр его раствора, не изменяющийся в течение по крайней мере одной недели. В результате Am(IV) практически количественно остается в растворе. Еще одним доказательством наличия Am(IV) в растворе в виде комплекса с ПКН является следующий факт. Если к 1 мл этого раствора добавить 0.3 мл раствора 14.0 моль/л HNO_3 , то происходит мгновенное обесцвечивание раствора и наблюдается обильное газообразование в растворе. Это происходит за счет разложения аниона XeO_6^{4-} , связывающего в комплекс Am(IV) по реакции (4).

В полученном растворе исчезает характерное для Am(IV) сплошное поглощение и появляются

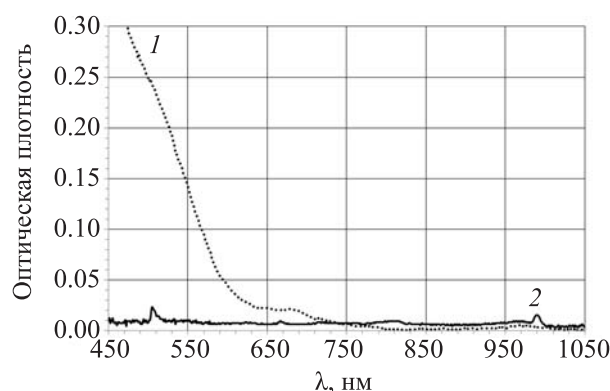
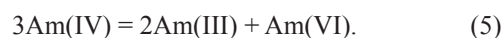


Рис. 2. Спектры центрифугата (1) и спектр раствора после добавки порции концентрированной HNO_3 к центрифугату (2).

Am(III) и Am(VI) (рис. 2) за счет диспропорционирования Am(IV) по реакции (5):



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что при использовании ВН можно получать устойчивые растворы Am(VI) в растворах как 0.1, так и 3.0 моль/л HNO_3 . Однако снижение кислотности при контакте раствора 0.1 моль/л HNO_3 со склонным к гидролизу ВН приводит к сорбции не только гидролизованного Cm(III), но также частичному (до 30%) удерживанию на его поверхности Am(VI). Поэтому предпочтительно окислять Am(III) до Am(VI) в растворах 3 моль/л HNO_3 , где Am(VI) и Cm(III) полностью остаются в растворе.

Показано, что применяя 30%-ный ТБФ в Изапаре М в смеси с синергетической добавкой 0.1 моль/л ТОФО с 0.1 моль/л HClO_4 , можно экстрагировать до 90% от исходного количества Am с не более чем 3% содержащегося в растворе Cm, разделяя тем самым указанные актиниды.

Таблица 5. Содержание актинидов в исходном растворе 0.1 моль/л HNO_3 , фугате после окисления Am смесью ВН и ПКН и в донном осадке

| Анализируемые растворы | Объем раствора, мл | An | Концентрация An, моль/л | Содержание An, масс% ^a |
|---|--------------------|----|-------------------------|-----------------------------------|
| Исходный | 1.0 | Am | 2.90×10^4 | 100.0 |
| | | Cm | 5.04×10^7 | 100.0 |
| Фугат + промывная вода | 2.0 | Am | 1.41×10^4 | 97.0 |
| | | Cm | 3.78×10^9 | 1.5 |
| Раствор 3 моль/л HNO_3 после контакта с донным осадком | 1.0 | Am | 9.20×10^6 | 3.0 |
| | | Cm | 5.39×10^7 | 98.5 |

^a % от исходного содержания актинида в растворе.

Установлено также, что при использовании раствора Am(III) в 0.1 моль/л HNO₃ и смеси окислителей ВН и ПКН можно эффективно отделять Am от Cm(III) в виде устойчивого комплекса Am(IV) с ХеО₆⁴⁻-ионом. При этом в твердой фазе находится почти весь Cm(III), а Am присутствует в следовых количествах. Таким образом, этот факт является основой для разработки простой и эффективной методики окислительно-осадительного разделения Am и Cm в образующемся растворе в результате взаимодействия 0.1 моль/л HNO₃ со смесью ВН и ПКН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясоедов Б.Ф., Молочникова Н.П., Лебедев И.А. // ЖАХ. 1971. Т. 26, № 10. С. 1984.
2. Френкель В.Я., Куляко Ю.М., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // ЖАХ. 1979. Т. 34, № 2. С. 330.
3. Каралова З.К., Букина Т.И., Лавринович Е.А., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 2. С. 203.
4. Kulyako Y.M., Malikov D.A., Trofimov T.I., Vinokurov S.E., Pilyushenko K.S., Zevakin E.A., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 1. P. 18.
5. Ермаков В.А., Рыков А.Г., Тимофеев Г.А., Яковлев Г.Н., Чистяков В.М. // Радиохимия. 1971. Т. 13. С. 826.
6. Todd T.A., Moyer B.A., Mincher B.J., Law J.D., Goff G.S., Sinkov S.I., Lumetta G.J. // Proc. Global 2015, Paris (France), Sept. 20–24, 2015. Paper 5083.
7. Mincher B.J., Martin L.R., Schmitt N.C. // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47, N 15. P. 6984.
8. Marcus Y., Cohen D. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5, N 10. P. 1740.
9. Чмутова М.К., Прибылова Г.А., Мясоедов Б.Ф. // ЖАХ. 1973. Т. 28, № 12. С. 2340.
10. Чмутова М.К., Прибылова Г.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 215.
11. Чмутова М.К., Юссонуа М., Литвина М.Н., Нестерова Н.П., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 4. С. 56.
12. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 4. С. 215.
13. Куляко Ю.М., Перевалов С.А., Френкель В.Я., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1986. Т. 28, № 2. С. 256.

ТЕРМИЧЕСКАЯ И РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ TODGA

© 2020 г. А. С. Емельянов, Е. В. Белова*, А. В. Пономарев, Б. Ф. Мясоедов

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

Получена 27.04.2020, после доработки 27.04.2020, принята к публикации 07.05.2020

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована термическая устойчивость необлученных и облученных экстракционных смесей, содержащих 0.15 М экстрагента N,N,N',N' -тетра- n -октилдигликольамида (TODGA) в разбавителе Изопар-М с n -деканолом или n -нонанолом в зависимости от последовательности контакта с азотной кислотой. Как показано, нагрев в диапазоне 50–250°C вызывает экзотермические термохимические процессы в исходных экстракционных системах в присутствии азотной кислоты. Радиолит стимулирует разложение органического раствора с выделением газообразных продуктов и меняет как термическую устойчивость исследованных растворов, так и их взаимодействие с азотной кислотой.

Ключевые слова: термическое разложение, взрывобезопасность, экстракционная смесь, TODGA, Изопар-М, n -деканол, n -нонанол, радиолит

DOI: 10.31857/S0033831120050044

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем в переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с высоким выгоранием является поиск оптимальной экстракционной смеси для фракционирования компонентов жидких высокоактивных отходов (ВАО). Искомая смесь должна иметь высокую концентрацию экстрагента в полярном коррозионно-безопасном и доступном разбавителе. Смесь не должна обладать высокой экстракционной способностью по отношению к азотной кислоте. При этом должна обеспечиваться возможность простого регенерирования экстракционной смеси после облучения и возможность использования оборотных растворов в технологическом процессе. Вместе с тем, экстрагент должен быть легко окисляемым до газообразных продуктов (содержащих только С, Н, О, N).

В этой связи Радиевый институт им. В.Г. Хлопина исследовал возможность применения раствора TODGA (N,N,N',N' -тетра- n -октилдигликолевой кислоты) в смеси Изопара-М с линейным алифатическим спиртом [1]. В перспективе применение такого раствора позволило бы исключить необходимость глубокой дистилляционной регенерации оборотного экстрагента и

выведения отработанного экстрагента из технологического процесса на длительное хранение.

Для оценки и нормирования безопасной эксплуатации экстракционного раствора TODGA в смеси Изопар-М со спиртом важно проанализировать влияние ионизирующего излучения на термическую устойчивость этой экстракционной системы как в регламентных условиях проведения технологических операций, так и при отклонении от них. Настоящая работа нацелена на выявление температурной области инициирования изохорных экзотермических процессов и определение соответствующих интегральных тепловых эффектов в вышеуказанных смесях в зависимости от последовательности их контакта с азотной кислотой и действия ионизирующего излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучали термическую и радиационную устойчивость экстракционных смесей на основе TODGA в разбавителе Изопар-М (смесь изопарафинов с диапазоном кипения 208–257°C) и алифатических одноатомных спиртов. Состав экстракционных смесей на основе TODGA был разработан в Радиевом институте им В.Г. Хлопина [1]. Объектами исследования были органические

растворы: 0.15 М TODGA в Изопаре-М с 6 об% *n*-деканола (условное название смеси S1) и 0.15 М TODGA в Изопаре-М с 6 об% *n*-нонанола (S2). Образцы S1A и S2A готовили из исходных растворов S1 и S2 соответственно путем их насыщения азотной кислотой при контакте с 8 М HNO₃. Насыщение проводили перемешиванием три раза по 20 мин с 8 М HNO₃ при соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1, каждый раз с новым раствором азотной кислоты. Растворы S1P и S2P готовили из исходных растворов S1 и S2 соответственно, облучали до дозы 0.5 МГр и после этого насыщали 8 М HNO₃. Растворы S1D и S2D готовили из растворов S1A и S2A соответственно и повторно обрабатывали 8 М HNO₃ после облучения.

Также исследовали растворы S1, S1A, S2 или S2A, находящихся в контакте с 4 М HNO₃ при соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1 (S1 + 4 М HNO₃).

Источник излучения и радиолитическая экстракционная смесь. Облучение экстракционных смесей проводили в цилиндрическом стеклянном реакторе с гидрозатвором при температуре окружающего воздуха $17 \pm 2^\circ\text{C}$. Облучателем служил линейный ускоритель УЭЛВ-10-10-С-70 со сканируемым пучком электронов (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка 700 мкА, частота вертикального сканирования 1 Гц, ширина развертки 245 мм). Облучение осуществляли в прерывистом режиме: интервал облучения до дозы 10 кГр (мощность дозы 0.22 кГр/с) чередовался с интервалом остывания образца в течение 10 мин. Для дозиметрии использовали пленки сополимера с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). Суммарная поглощенная доза для каждого образца составляла 0.5 МГр. В процессе облучения наблюдали уменьшение массы образцов. Убыль Δm рассчитывали как уменьшение исходной массы образца (мг), умноженное на отношение исходной навески (кг) к поглощенной дозе (МГр = МДж/кг).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Тепловые эффекты определяли в герметизируемых тиглях из нержавеющей стали (СПБПУ) с помощью дифференциально-сканирующего калориметра ДСК-500 (СамГТУ). Масса исследуемого образца составляла 10 ± 2 мг. Образцы нагревали со скоростью 5 град/мин в температурном интервале 50–250°C, время нагрева составляло 40–50 мин. Образцом сравнения служил аналогичный пустой тигель. Для обработки результатов использовали программный комплекс TSS [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Необлученные экстракционные смеси. Исходные растворы S1 и S2 устойчивы к нагреву в диапазоне 50–250°C – термический анализ этих образцов не выявляет заметных экзотермических процессов (рис. 1, а). В свою очередь растворы S1A и S2A, насыщенные азотной кислотой, менее устойчивы. Они претерпевают экзотермическое превращение в области температур 120–180°C с тепловыделением около 30 Дж/г.

В органических растворах S1 и S2 при нагреве в контакте с 4 М HNO₃ наблюдаются более сложные термические превращения, различающиеся в зависимости от природы добавленного спирта (рис. 1, б). Термограммы для системы S1 + 4 М HNO₃ выявляют наличие небольших пиков в области 95–120°C и более сильных тепловых эффектов в области 140–220°C. В системе S2 + 4 М HNO₃ первый пик вдвое выше (тепловой эффект около 50 Дж/г), но смещен в область более низких температур, а второй, наоборот, в область более высоких температур.

Из сравнения кривых на рис. 1, б очевидно, что азотнокислый раствор участвует в термохимических превращениях. Судя по небольшому повышению давления, первый пик (95–120°C) соответствует появлению летучих продуктов окисления/нитрования компонентов и испарению воды. В свою очередь, второй пик (150–240°C) указывает на монофазные процессы окисления и нитрования насыщенных углеводородов [3] и вторичную конверсию продуктов, возникающих на стадии низкотемпературного нитрования. Наблюдаемые тепловые эффекты составляют около 480 и 540 Дж/г в присутствии *n*-нонанола и *n*-деканола соответственно.

Термическая устойчивость облученных органических растворов. Ранее [4, 5] было показано, что гамма-радиолит приводит к частичной деструкции сходных экстракционных смесей, что обуславливает, в частности, снижение коэффициентов распределения Am(III). Однако в этих работах не сообщалось о газовыделении в процессе радиолитической деструкции. Вместе с тем, радиационная стойкость и, в частности, радиационно-индуцируемое газовыделение напрямую влияет на пожаро-взрывобезопасность экстракционных систем [6]. Поэтому в настоящей работе внимание акцентировано на радиационной стойкости изучаемых растворов.

Основными органическими компонентами исследованных смесей являются изопарафины, вхо-

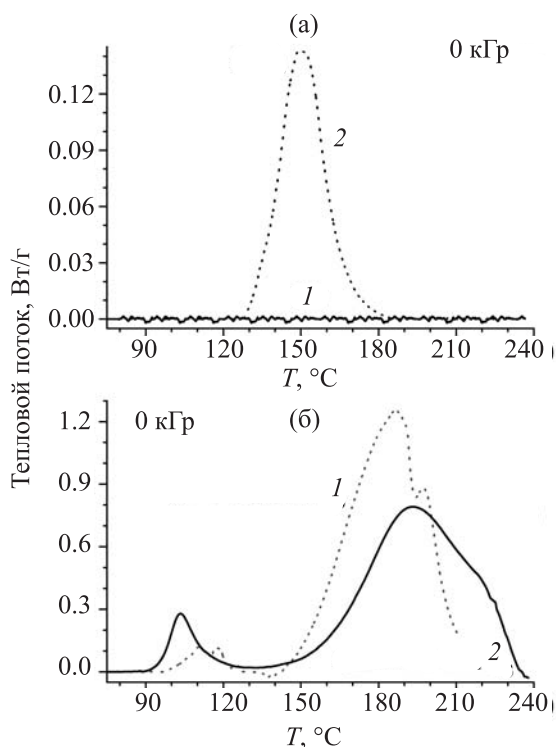


Рис. 1. Изменение теплового потока при нагреве: а – смеси TODGA в Изопаре-М с *n*-нонанолом (S2) (1) и этой же смеси, насыщенной 8 М HNO₃ (S2A) (2); б – смеси TODGA в Изопаре-М с *n*-нонанолом (S2) в контакте с 4 М HNO₃ (2) и TODGA в Изопаре-М с *n*-деканолом (S1) в контакте с 4 М HNO₃ (1).

дящие в состав растворителя Изопар-М (94 об%). Наряду с разрывом С–Н-связей для этих соединений характерен радиолитический разрыв С–С связей у вторичных и третичных атомов углерода с отщеплением боковых алкильных групп [7]. Малые алкильные радикалы С₁ и С₂, так же как атомы Н, преимущественно отщепляют водород от алкильных цепей (с образованием соответствующих газов) или присоединяются по двойным связям [7, 8]. Факт образования летучих продуктов подтверждается величинами Δ*m* – для раствора S1 значение Δ*m* составило 6.73 ± 0.10 мг/МДж, для S1А – 5.55 ± 0.50 мг/МДж, для S2 – 6.71 ± 0.38 мг/МДж, а для раствора S2А – 9.93 ± 1.50 мг/МДж. Единственным непредельным компонентом смеси является TODGA. Соответственно, именно это соединение, имеющее две карбонильных группы в молекуле, может служить первичным акцептором свободных радикалов. Присоединение радикала к карбонильной группе обычно стимулирует расще-

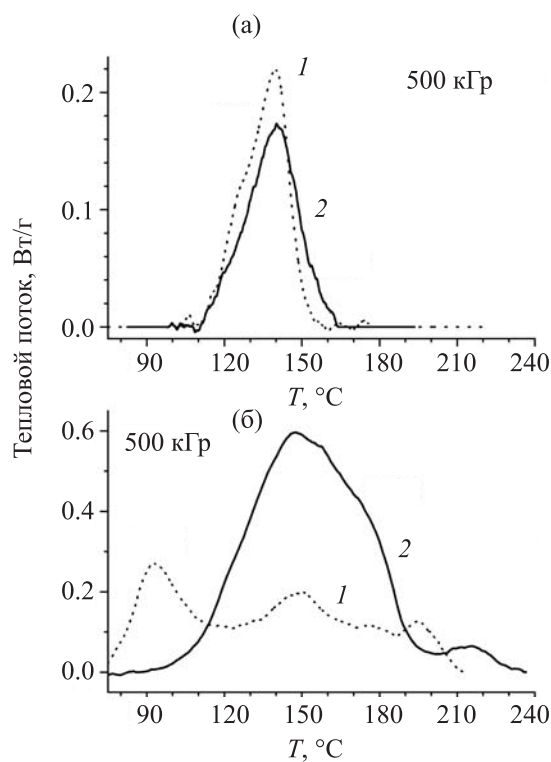


Рис. 2. Изменение теплового потока при нагреве облученных растворов: а – TODGA в Изопаре-М с *n*-деканолом, обработанный после облучения 8 М HNO₃ (S1P) (1) и TODGA в Изопаре-М с *n*-нонанолом, обработанный после облучения 8 М HNO₃ (S2P) (2); б – TODGA в Изопаре-М с *n*-деканолом, обработанный до и после облучения 8 М HNO₃ (S1D) (1) и TODGA в Изопаре-М с *n*-нонанолом, обработанный до и после облучения 8 М HNO₃ (S2D) (2).

пление связей С–N, эфирных связей С–О, а также связей С–С, расположенных в α- и иногда в β-положении относительно карбонильной группы [9]. Крупные радикалы, возникающие при радиолитическом разрыве изопарафинов, спирта и TODGA, могут служить предшественниками более тяжелых продуктов (димеризация) и дополнительных непредельных соединений (диспропорционирование). Судя по средним показателям радиационной стойкости алканов и спиртов в отсутствие цепных процессов [7, 8], поглощенная доза 500 кГр может приводить к образованию около 0.2 моль/дм³ газообразного водорода, ~0.1 моль/дм³ иных легких продуктов и до ~0.25 моль/дм³ продуктов, чья мольная масса сравнима или выше, чем у исходных компонентов. Соответственно, свойства смесей могут претерпевать некоторые изменения в результате радиолитического разрыва.

Фактически нагрев облученных до дозы 500 кГр смесей мало сказывается на термограммах раство-

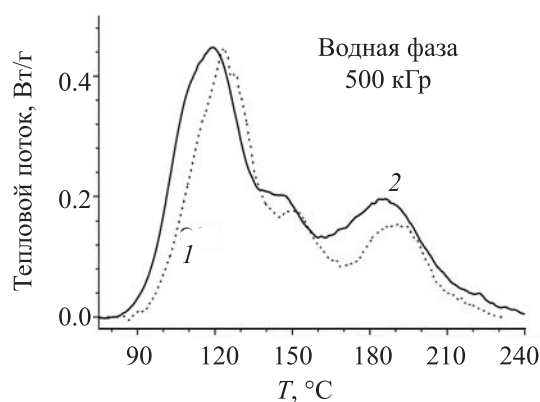


Рис. 3. Изменение теплового потока при нагреве водной фазы, образовавшейся в результате облучения: раствора TODGA в Изопаре-М с *n*-деканолом, насыщенного до облучения 8 М HNO₃ (S1A) (1), и TODGA в Изопаре-М с *n*-нонанолом, насыщенного до облучения 8 М HNO₃ (S2A) (2).

ров S1, S1A, S2 и S2A. Более высокое содержание окислителя в органической фазе достигалось в растворах S1P, S1D, S2P и S2D. Для этих образцов использовали пострadiационное насыщение азотной кислотой и декантирование. Термограммы образцов S1P и S2P, приведенные на рис. 2, а свидетельствуют о том, что тепловой эффект, наблюдаемый в интервале температур 110–160 °С, практически не зависит от природы добавленного спирта и составляет для *n*-нонанолола и *n*-деканолола 54 и 59 Дж/г соответственно. В облученных образцах S1D и S2D (рис. 2, б) обнаруживаются более существенные изменения, которые к тому же зависят от добавки спирта. В смесях с *n*-нонанолом (S2P) имеют место экзотермические эффекты в области 90–235 °С, тогда как в случае *n*-деканолола (S1P) – в области 70–215 °С. Наблюдаемый тепловой эффект для образца S2D достигает 424 Дж/г, вклад в который вносят два пика, первый из которых, вероятно, суммарный. Для образца S1D общий тепловой эффект составляет 233 Дж/г, при этом обнаруживаются три пика примерно одинаковой интенсивности. Регистрируемые радиационно-индуцируемые изменения тепловых эффектов связаны с образованием легкоокисляемых продуктов, к которым, вероятнее всего, относятся продукты радиолитического дегидрирования изопарафинов и спиртов [7], а также продукты деградации TODGA.

Установлено, что в процессе облучения растворов S1A и S2A наблюдается образование водной

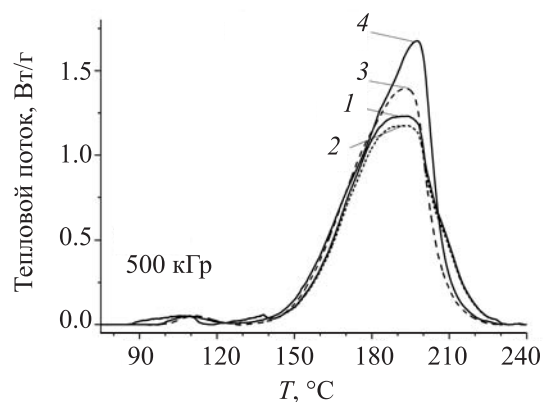


Рис. 4. Изменение теплового потока при нагреве образцов с облученной органической фазой: TODGA в Изопаре-М с *n*-деканолом, насыщенного до облучения 8 М HNO₃ (S1A) (1), этот же раствор (S1A) в контакте с 4 М HNO₃ (2), TODGA в Изопаре-М с *n*-деканолом (S1) в контакте с 4 М HNO₃ (3) и TODGA в Изопаре-М с *n*-нонанолом (S2) в контакте с 4 М HNO₃ (4).

фазы. Причиной этого явления может служить радиационно-индуцируемая агрегация воды [10, 11], диспергированной в образце при первичном насыщении азотной кислотой или образуемой во время радиолитического процесса. При термическом анализе оба водных раствора характеризуются наличием нескольких сходных экзотермических процессов в диапазоне 90–240 °С (рис. 3), суммарный тепловой эффект которых составляет 264 и 330 Дж/г для S1A и S2A соответственно. Обнаруженный факт образования водных фракций и развитие в них экзотермических окислительных процессов необходимо учитывать при анализе безопасности обращения с рафинатами экстракционного цикла.

Термическая устойчивость облученного органического раствора на основе TODGA, находящегося в контакте с азотной кислотой. Для оценки радиационно-термической устойчивости растворов на основе TODGA методом ДСК были исследованы облученные (500 кГр) органические растворы, находящиеся в контакте с 4 М HNO₃. Результаты термического анализа необлученных систем S1 + 4 М HNO₃ и S2 + 4 М HNO₃ свидетельствуют о том, что контакт органической фазы с азотной кислотой не оказывает существенного влияния на интенсивность процессов окисления и температурные области протекания экзотермических процессов. Термограммы систем с предварительно облученной органической фазой, находящейся в контакте с HNO₃ (рис. 4), указывают на два экзотермических процесса. Первый имеет

место в интервале температур 100–120°C, причем тепловыделение в облученном растворе S1, находящимся в контакте с 4 М HNO₃, примерно в 5 раз меньше (10 Дж/г), чем в необлученном.

Тепловой эффект, соответствующий второму экзотермическому процессу, составляет примерно 620 Дж/г как для раствора S1, находящегося в контакте с 4 М HNO₃, так и для раствора S1A, насыщенного азотной кислотой (рис. 4), т.е. не зависит от последовательности обработки образца азотной кислотой. В необлученном растворе данный экзотермический процесс происходит почти в том же температурном интервале 150–240°C, но величина теплового эффекта на 10–20% ниже. Природа спирта оказывает небольшое влияние на термические свойства облученных двухфазных смесей (рис. 4). Максимум основного пика в случае *n*-деканола (S1) располагается при 194°C, а в случае *n*-нонанола (S2) – при 198°C, при этом соответствующие тепловые эффекты составляют 630 и 720 Дж/г.

Сравнение термограмм образцов S1 и S2, в которых не было азотной кислоты, с термограммами образцов, насыщенных азотной кислотой, свидетельствует об отсутствии существенного влияния облучения на температурные диапазоны процессов окисления и значения тепловых эффектов. В частности, для раствора S1A, находящегося в контакте с 4 М HNO₃ (рис. 4), основные термические превращения наблюдаются в диапазоне 130–230°C с максимумом при 192±3°C, а суммарный тепловой эффект составляет 645 Дж/г. Близкие значения регистрируются и для образца S2A, находящегося в контакте с 4 М HNO₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ термической устойчивости экстракционных смесей, содержащих 0.15 М TODGA в смеси Изопара-М и 6 об% тяжелых алифатических спиртов в контакте с азотной кислотой, показывает развитие нескольких экзотермических процессов в диапазоне температур от 50 до 250°C. Изохорный нагрев до 90–95°C инициирует появление слабых экзотермических превращений, тогда как дальнейший нагрев до 110–120°C провоцирует довольно интенсивный экзотермический процесс с быстрым ростом температуры смесей.

Данные, полученные в ходе настоящей работы, позволяют сделать вывод, что при нагреве экстракционных смесей, содержащих TODGA, в контакте с азотной кислотой, выделяется меньшее ко-

личество тепла по сравнению с экстракционными растворами, содержащими ТБФ в Изопаре-М [12]. Вместе с тем, результаты облучения ускоренными электронами при поглощенной дозе 0.5 МГр свидетельствуют о довольно малом влиянии радиолитического процесса на характер последующих изохорных термических превращений в экстракционных смесях на основе TODGA. Очевидно, тяжелые нелетучие продукты радиолитического процесса – Изопара-М – имеют сходную с ним углеводородную природу и сходную термохимическую устойчивость и соответственно мало меняют восприимчивость облученных экстракционных систем к нагреву до 250°C.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Мясоедов Б.Ф., Наумов А.А., Романовский В.Н. Патент RU 2623943С1. 2016 // Бюлл. Изобретения. Полезные модели. 2017. № 19.
2. Бенин А.И., Белохвостов В.М., Коссой А.А. // ЖФХ. 1987. Т. 61, № 5. С. 1205.
3. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Химия, 1964. 269 с.
4. Galan H., Nunez A., Espartero A.G., Sedano R., Durana A., de Mendoza J. // *Procedia Chem.* 2012. Vol. 7. P. 195.
5. Sugo Y., Sasaki Y., Tachimori S. // *Radiochim. Acta.* 2002. Vol. 90. P. 161.
6. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦЯРБ, 2009. 189 с.
7. Woods R., Pikaev A. *Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing.* New York: Wiley, 1994. 552 p.
8. Metreveli A.K., Ponomarev A.V. // *Radiat. Phys. Chem.* 2016. Vol. 124. P. 212.
9. Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Chulkov V.N., Bludenko A.V. // *Radiat. Phys. Chem.* 2019. Vol. 165. P. 108405.
10. Metreveli, P.K., Kholodkova, E.M., Ponomarev, A.V. // *Radiat. Phys. Chem.* 2016. Vol. 124. P. 216.
11. Makarov I.E., Ponomarev A.V. // *Ionizing Radiation Effects and Applications: InTech.* 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72074>
12. Belova E.V., Dzhivanova Z.V., Smirnov A.V., Kadyko M.I., Stefanovsky S.V. // *MRS Adv. (Energy Sustain.)*. 2017. Vol. 2, N 11. P. 627.

ГЕНЕРАТОР АКТИНИЯ-228 И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ АКТИНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

© 2020 г. А. Г. Казаков^{a,*}, Б. Л. Гаращенко^a, Р. Ю. Яковлев^a,
С. Е. Винокуров^a, С. Н. Калмыков^{a,b}, Б. Ф. Мясоедов^{a-c}

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

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, 1

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

*e-mail: adeptak92@mail.ru

Получена 29.11.2019, после доработки 19.02.2020, принята к публикации 20.02.2020

Разработан способ выделения ^{228}Ac из выдержанных препаратов природного ^{232}Th . Макроколичества нитрата тория (20 г) отделяли его экстракцией раствором ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в толуоле из растворов 4 М HNO_3 , при этом микроколичества ^{228}Ra и ^{228}Ac оставались в водной фазе. Из полученного раствора ^{228}Ac избирательно выделяли методом экстракционной хроматографии на колонке с сорбентом RE gesin, а ^{228}Ra количественно оставался в элюате 4 М HNO_3 . С колонки ^{228}Ac вымывался 0.05 М HNO_3 и мог использоваться в качестве радиоизотопа для проведения научных исследований. Раствор ^{228}Ra в 4 М HNO_3 после накопления в нем дочернего ^{228}Ac повторно пропускали через такую же колонку. Получаемый ^{228}Ac использовали в работе для изучения его сорбции на коммерческих и модифицированных углеродных наноматериалах (УН) вместо труднодоступного ^{225}Ac . Показана перспективность применения УН как носителей изотопов актиния для целей ядерной медицины.

Ключевые слова: актиний-228, радиоизотопные генераторы, экстракционная хроматография

DOI: 10.31857/S0033831120050056

ВВЕДЕНИЕ

Для таргетной альфа-терапии в ядерной медицине наиболее часто используется изотоп ^{225}Ac , претерпевающий три быстрых альфа-распада [1–3]. Для получения этого изотопа используют разные способы, в том числе при облучении ториевых мишеней протонами высоких энергий, однако этот метод не находит широкого применения, так как количество подходящих ускорителей в мире крайне мало, что вызывает проблемы с доступностью данного изотопа [4]. Кроме того, ^{225}Ac не вполне удобен для доклинических исследований, так как излучает гамма-кванты с низким выходом (не более 1% при 100 кэВ). В то же время гамма-излучающий изотоп ^{228}Ac ($T_{1/2} = 6.1$ ч) присутствует в радиоактивном ряду распада природного тория как продукт распада материнского изотопа ^{228}Ra и может быть выделен в радиохимически чистом виде. К преимуществам ^{228}Ac , выделяемого из

^{228}Ra , относятся долгий срок жизни материнского нуклида ($T_{1/2} = 5.7$ лет) и отсутствие долгоживущих дочерних нуклидов. Активность ^{228}Ra , находящегося в вековом равновесии с ^{232}Th , составляет около 1.6 кБк на 1 г нитрата тория, поэтому, выделяя ^{228}Ra из граммовых количеств нитрата тория, можно ежедневно извлекать из генератора ^{228}Ac с активностью, достаточной для проведения исследований, в том числе *in vivo* (единицы и десятки кБк).

Из литературы известны различные методы разделения Th, Ra и Ac [4–10]. Для разделения ^{228}Ra и ^{232}Th , как правило, применяют методы соосаждения радия и его экстракции в различных системах [4, 5]. Для разделения актиния и радия применяли методы ионообменной хроматографии [6, 7], экстракции [8], избирательной сорбции [9] и экстракционной хроматографии [4, 6, 10]. В этих работах использовали небольшие количества ^{232}Th или следовые количества ^{229}Th . В то же время в лите-

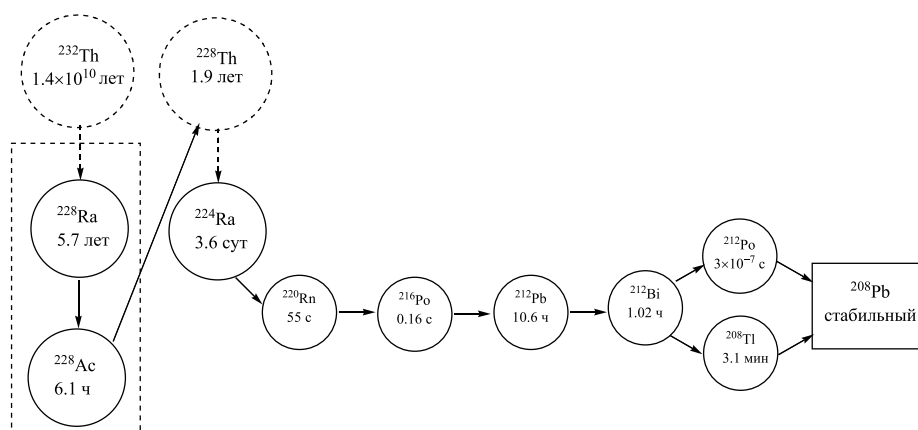


Рис. 1. Ряд распада ^{232}Th , содержащий генераторную пару $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Ac}$

ратуре отсутствует информация о выделении ^{228}Ac из больших количеств ^{232}Th (десятков грамм).

В исследованиях возможности адресной доставки актиния изучена сорбция ^{225}Ac на различных носителях в составе радиофармпрепаратов. Так, показана возможность применения липосомальных носителей [11–14] или наночастиц на основе неорганических веществ – LaPO_4 [15–19], InPO_4 [20], GdVO_4 [21] и TiO_2 [22].

В то же время применение углеродных наноматериалов (УН) выглядит перспективным вследствие их существенных достоинств: потенциальной биосовместимости их отдельных форм, доступности в промышленных объемах, низкой, по сравнению с векторными молекулами, стоимости и возможности варьирования их биораспределения при соответствующей модификации. При этом сведения об использовании УН как носителей актиния крайне ограничены [23, 24]. В этой связи цель настоящей работы состояла в разработке метода количественного выделения ^{228}Ac как продукта распада ^{228}Ra из природного тория с их последующим разделением и использование выделяемого ^{228}Ac в радиохимически чистом состоянии для исследований сорбции актиния на образцах УН различной структуры и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработка методики выделения радиохимически чистого ^{228}Ac из природного тория. В исследованиях использовали нитрат тория (навески массой до 20 г) с накопленными в течение 60 лет продуктами распада. Все использованные в работе химические реагенты имели чистоту не ниже х.ч.

Получение очищенного препарата ^{228}Ac проходило в несколько стадий; на первой стадии достигается отделение макроколичеств ^{232}Th и накопившегося ^{228}Th от смеси продуктов их распада (рис. 1) экстракцией тория раствором 1 : 1 ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в толуоле из растворов 4 М HNO_3 . Выбор экстрагента обусловлен проведенными ранее исследованиями [4], где было установлено, что лучшим экстрагентом из изученных для отделения ^{232}Th от продуктов, образующихся при его облучении протонами высоких энергий (а также радия и актиния), является Д2ЭГФК, которая экстрагирует ^{232}Th из азотнокислых растворов в широком диапазоне концентраций HNO_3 [25–27]. Фазы интенсивно перемешивали в течение 5 мин, центрифугировали, затем разделяли в делительной воронке. Экстракцию проводили три раза, а водный раствор с ^{228}Ra для более полной очистки от тория пропускали затем через колонку с экстракционно-хроматографическим сорбентом LN (Triskem Int., Франция, основа – Д2ЭГФК, размер зерен 100–150 меш). Сорбент прочно удерживает торий в широком интервале концентраций HNO_3 , при этом радий и актиний не удерживаются на нем при концентрациях HNO_3 выше 0.2 М [28].

Оставшаяся после отделения изотопов тория смесь нуклидов содержит ^{228}Ra (в котором накапливается ^{228}Ac), а также ^{224}Ra (в равновесии с другими продуктами распада, в том числе газообразным ^{220}Rn) и стабильный ^{208}Pb . Одностадийное выделение ^{228}Ac из такой смеси представляет собой сложную задачу, и для получения радиохимически чистого ^{228}Ac необходима глубокая очистка от ^{224}Ra . По этой причине полученную

смесь выдерживали 1 месяц до полного распада ^{224}Ra . На заключительной стадии ^{228}Ac отделяли от ^{228}Ra , ^{208}Pb и вновь образующегося ^{228}Th . Для этого раствор ^{228}Ra в HNO_3 упаривали досуха в стеклянном флаконе на электроплитке; растворяли в 4 М HNO_3 ; и раствор помещали в колонку с экстракционно-хроматографическим сорбентом RE (Triskem Int., Франция, основа – карбамоил-метилфосфиноксид и трибутилфосфат) объемом 2 мл. Разделение ^{228}Ra и ^{228}Ac проводили путем селективного элюирования с колонки: сначала элюировали ^{228}Ra раствором 4 М HNO_3 , затем ^{228}Ac – в 0.05 М HNO_3 , собирая фракции объемом 1 мл каждая. Чистоту ^{228}Ac определяли путем регистрации его гамма-спектра в течение 3 сут. Для проведения экспериментов по сорбции актиния на УН элюат ^{228}Ac в среде 0.05 М HNO_3 упаривали досуха, растворяли в нескольких миллилитрах фосфатно-солевого буфера (ФБ) с рН 7.

Гамма-спектрометрия. Содержание тория, радия и актиния в образцах определяли методом гамма-спектрометрии при использовании спектрометра с детектором из высокочистого германия GR 3818 (Canberra Ind, США). Торий идентифицировали по гамма-линии ^{228}Th с энергией 84.4 кэВ. Содержание ^{228}Ra в образцах определяли по дополнительно введенному гамма-излучающему ^{226}Ra (186 кэВ, 3.6%), полученному при растворении $^{226}\text{RaBr}_2$ в 0.01 М HCl . ^{228}Ac определяли по линиям 338 (11.3%) и 911 (25.8%) кэВ.

Характеризация УН. В работе использовали следующие коммерческие образцы УН: порошок детонационных наноалмазов (ДН) марки УДА-ТАН (ФГУП «СКТБ «Технолог», Россия), водную суспензию частично восстановленного оксида графита (ОГ) и порошок многостенных углеродных нанотрубок (НТ) (ООО «Нанотехцентр», Тамбов, Россия). Морфологию частиц УН определяли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) с использованием прибора JEM-2100F/Cs/GIF (JEOL, Япония). Удельную поверхность УН определяли методом тепловой десорбции азота по модели БЭТ. Для определения содержания примесных элементов в УН использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) (X Series 2, Thermo Scientific, США). Элементный состав поверхности УН определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (Kratos Axis Ultra DLD, Kratos Analytical, Велико-

британия). Гидродинамический диаметр частиц УН в гидрозольях определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе ZetaSizer Nano ZS (Red Badge – 633 нм) ZEN 3600 (Malvern Instruments, США). Для определения кислотно-функциональных групп на поверхности УН использовали потенциометрическое титрование.

Модификацию поверхности образцов УН проводили согласно методикам, описанным в работах [29, 30]. Окисление ДН проводили в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (3 : 1) при 120°C в течение 1 сут, а гидрирование ОГ и НТ – в атмосфере Ar с 10% H_2 при 800°C в течение 5 ч.

Исследование сорбционного поведения ^{228}Ac на УН. При изучении сорбции Ac(III) на УН в полипропиленовые пробирки с крышкой помещали 100 мкл суспензии УН (1 г/л), добавляли 900 мкл полученного раствора ^{228}Ac . Пробирки встряхивали на шейкере TS-100 (Biosan, Латвия), после чего центрифугировали на центрифуге CM-50 (Eppendorf, USA) в течение 20 мин при 18000 g. Затем регистрировали гамма-спектр раствора ^{228}Ac , сравнивали скорость счета аликвоты раствора со скоростью счета образца сравнения. Для определения величины десорбции к оставшимся в пробирке раствору и осадку добавляли раствор бычьего сывороточного альбумина (БСА) в ФБ, содержание БСА в полученном растворе – 40 г/л. Содержимое пробирки взмучивали, помещали на шейкер, после чего фазы разделяли при центрифугировании для последующих радиометрических измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка методики выделения радиохимически чистого ^{228}Ac из природного тория. Показано, что $^{228,232}\text{Th}$ извлекается ДЭГФК из раствора 4 М HNO_3 практически количественно (99%), а ^{228}Ra при этом не экстрагируется. Дополнительную очистку остающегося в водной фазе ^{228}Ra от тория осуществляли при пропускании через колонку с экстракционно-хроматографическим сорбентом LN; при этом в элюате содержится 99.9% ^{228}Ra и не более 0.01% $^{228,232}\text{Th}$. Разделение ^{228}Ra и ^{228}Ac проводили экстракционно-хроматографическим методом на сорбенте RE. Как видно из данных рис. 2, на котором представлена хроматограмма разделения, во фракциях 2–5 мл количественно выделяется ^{228}Ra , а 13–16 мл – ^{228}Ac . Скорость течения элюата составила 1 мл/мин, что позво-

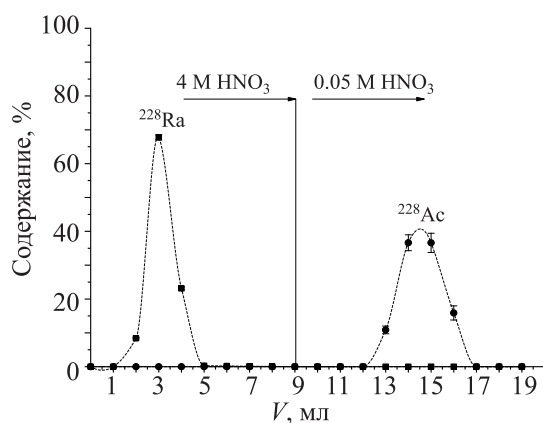


Рис. 2. Экстракционно-хроматографическое разделение ^{228}Ra и ^{228}Ac на сорбенте RE в среде HNO_3 . Объем колонки 2 мл, диаметр 0.7 см.

ляет разделять ^{228}Ra и ^{228}Ac за 20 мин; при этом установлено, что выход ^{228}Ac был близок к количественному (не менее 95 % от помещенного на колонку), а фактор разделения ^{228}Ra и ^{228}Ac – 2.2×10^4 . Согласно работе [31], ^{208}Pb элюируется с колонки вместе с ^{228}Ra . Таким образом, разработан метод выделения ^{228}Ac в радиохимически чистом состоянии из больших количеств природного тория. Выделенный ^{228}Ac может использоваться в научных исследованиях, в том числе для *in vivo* экспериментов.

Установлено, что при реализации разработанного метода потери ^{228}Ra составляют не более 0.005% от помещенного на колонку, поэтому исходный препарат ^{228}Ra можно использовать многократно. Для этого фракции с 1 по 9 мл (рис. 2) упаривали и снова растворяли в 1 мл 4 М HNO_3 . Показана воспроизводимость результатов, так как из созданного генератора удалось элюировать ^{228}Ac не менее 20 раз. При длительном использовании раствора ^{228}Ra происходит накопление ^{228}Th за счет распада ^{228}Ac , но ^{228}Th по разработанной методике количественно сорбируется на колонке RE в процессе разделения ^{228}Ra и ^{228}Ac [31]. Колонки с сорбентом предполагаются для одноразового применения, поэтому ^{228}Th не загрязняет приготавливаемый раствор ^{228}Ac . При многолетнем использовании генератора экстракт ^{232}Th можно повторно использовать для извлечения накопившегося в нём ^{228}Ra .

Характеризация образцов УН. Физико-химические свойства исследованных коммерческих и модифицированных образцов УН представлены в

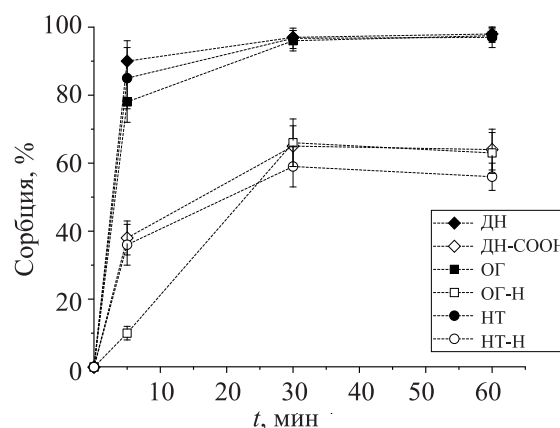


Рис. 3. Кинетика сорбции Ac(III) на УН в ФБ при 25°C , отношение m/V 100 мкг/мл.

таблице. Из таблицы видно, что использованные в работе УН значительно отличались как по структуре, так и по составу. Так, ДН представляют собой сферические частицы, ОГ – наночастицы плоского строения, а НТ имеют нитевидную структуру микронных размеров с внутренней полостью. Также образцы УН отличались по величине удельной поверхности, которая составила 240, 700 и 160 $\text{m}^2/\text{г}$ для ДН, ОГ и НТ соответственно. Установлено, что из исследованных УН ДН характеризуется наименьшим количеством примесей (до 1.4 мг/г). Показано, что модификация образцов при окислении и гидрировании привела к изменению состава поверхности УН, согласно данным РФЭС и потенциометрического титрования. Например, при окислении образца ДН количество карбоксильных групп на поверхности выросло в 3 раза (с 330 до 990 $\mu\text{моль}/\text{г}$).

Изучение сорбции ^{228}Ac на УН. Изучена кинетика сорбции ^{228}Ac на различных образцах УН в среде ФБ (рис. 3). Из данных рис. 3 видно, что сорбционное равновесие на всех изученных образцах УН достигается до 30 мин. Для образцов ДН, ОГ и НТ за 60 мин сорбция была близка к количественной (не менее 95%), а для всех модифицированных УН предельная величина сорбции составляет около 60%.

Установлено, что снижение соотношения массы УН к объему раствора со 100 до 10 мкг/мл не приводит к изменению величины сорбции. Это позволит значительно снизить массу вводимого конъюгата $\text{Ac(III)}@УН$ *in vivo*.

При исследовании десорбции ^{228}Ac с образцов коммерческих УН в растворе БСА в ФБ показано,

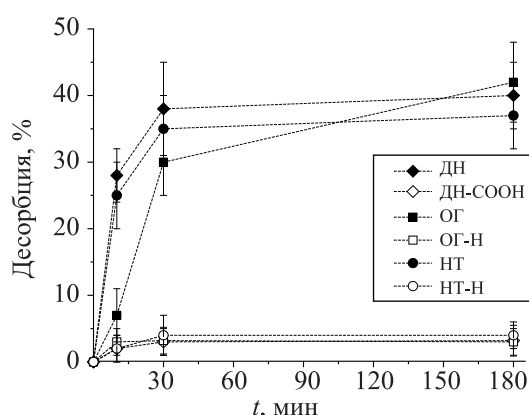


Рис. 4. Кинетика десорбции Ас(III) с УН в растворе БСА (40 г/л) в ФБ при 25°C, отношение m/V 100 мкг/мл.

что за 30 мин десорбируется до 30–40% актиния, после чего в течение 150 мин величина десорбции существенно не изменяется (рис. 4). В то же время установлено, что десорбция ^{228}Ac с образ-

цов ДН-СООН, ОГ-Н и НТ-Н в тех же условиях не превышает 5% за 3 ч. Изменение поведения Ас(III) при сорбции из ФБ и десорбции из БСА в ФБ для коммерческих ДН, ОГ, НТ и модифицированных ДН-СООН, ОГ-Н и НТ-Н можно объяснить различными факторами. Сорбцию Ас(III) на коммерческом образце ДН, вероятно, осуществляется по двух механизмам – прочному химическому связыванию ^{228}Ac с карбоксильными группами и физической адсорбции на других группах поверхности ДН. В случае окисления ДН до ДН-СООН эти группы замещаются на карбоксильные, что негативно влияет на общую величину адсорбции, так как пропадает ее физическая составляющая, но положительно сказывается на прочности связывания конъюгата с актинием в растворе БСА в ФБ. Интерпретация подобных изменений для ОГ и ОГ-Н затруднительна, и требуется дальнейшее исследование механизма сорбции ^{228}Ac на этих образцах. Что касается взаимодействия ^{228}Ac с НТ,

Результаты характеристики образцов УН

| Характеристики | Коммерческие образцы УН | | |
|---|---|--|--|
| | ДН | ОГ | НТ |
| Размер частиц исходных образцов по данным ПЭМ-ВР, нм | 3–10 | Наноллисты – 2 Листы > 10 ² | Длина > 2×10 ⁴ Диаметр – 30 Толщина стенки 5–10 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 240 | 700 | 160 |
| Общее содержание примесей по данным ИСП-МС, мг/г | 1.4 | 3.0 | 14.0 |
| Основные примеси (более 0.1 мг/г) и их содержание, мг/г | Fe – 0.538 Ti – 0.459 K – 0.156 | Ti – 2.600 Al – 0.124 | Mo – 6.880 Co – 5.830 Al – 0.635 Ni – 0.156 |
| Элементный состав поверхности по данным РФЭС | C _{sp³} – 92.3% O – 7.7% N – 1.0% | C _{sp²} – 77.4% C _{sp³} – 7.9% O – 14.7% | C _{sp²} – 99.0% O – 1.0% |
| Размер частиц и их агрегатов в гидрозольях, нм | 100 | Наноллисты – 2 Листы ^a | a |
| Количество групп –СООН по данным титрования, мкмоль/г | 330 | – | – |
| Характеристики | Модифицированные образцы УН | | |
| | ДН-СООН | ОГ-Н | НТ-Н |
| Количество групп –СООН по данным титрования, мкмоль/г | 990 | – | – |
| Размер частиц и их агрегатов в гидрозольях, нм | 95 | 200 и 700 | 150 и 650 |
| Элементный состав поверхности по данным РФЭС | C _{sp³} – 88.7% O – 9.9% N – 1.4% | C _{sp²} – 72.3% C _{sp³} – 24.6% O – 3.1% | C _{sp²} – 99.4% O – 0.6% |

^a Невозможно определить методом ДРС, если хотя бы один из линейных размеров частицы превышает 1000 нм.

то при сорбции, вероятно, реализуются два механизма: сорбция ионов внутри полостей трубок, как было ранее показано в работе [32], а также физическая сорбция на примесях металлов (см. таблицу), содержащегося на концах трубок. При гидрировании НТ катализатор удаляется, чем и можно объяснить падение суммарной величины сорбции и рост устойчивости к десорбции.

В заключение можно отметить, что все изученные УН перспективны для применения в ядерной медицине в качестве носителей актиния. В случае ограничения количеств радиоактивных изотопов актиния целесообразно использовать ДН, ОГ и НТ, для которых сорбция близка к количественной, тогда как для *in vivo* исследований наиболее подходящими являются ДН-СООН, ОГ-Н и НТ-Н, для которых в растворах модельной биологической среды значение десорбции за 3 ч составляет не более 5%, в то время как для исследованных коммерческих УН она составляет около 40%.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Blower P.J. // Dalton Trans. 2015. Vol. 44, N 11. P. 4819.
- Makvandi M., Dupis, E., Engle, J.W., Nortier, F.M., Fassbender, M.E., Simon, S., Birnbaum, E.R., Atcher, R.W., John, K.D., Rixe, O., Norenberg, J.P. // Target. Oncol. 2018. Vol. 13, N 2. P. 1893.
- Garashchenko B.L., Korsakova V.A., Yakovlev R.Y. // Phys. At. Nucl. 2018. Vol. 81, N 10. P. 1515.
- Aliiev R.A., Ermolaev S.V., Vasiliev A.N., Ostapenko V.S., Lapshina E.V., Zhuikov B.L., Zakharov N.V., Pozdeev V.V., Kokhanyuk V.M., Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32, N 5. P. 468.
- Havelka M. // Appl. Radiat. Isot. 2016. Vol. 109. P. 222.
- Apostolidis C., Molinet R., Rasmussen G., Morgenstern A. // Anal. Chem. 2005. Vol. 77, N 19. P. 6288.
- Bhatki K.S., Adloff J.P. // Radiochim. Acta. 1964. Vol. 3, N 3. P. 59.
- Sekine T., Koike Y., Sakairi M. // J. Nucl. Sci. Technol. 1967. Vol. 4, N 6. P. 3081.
- Włodzimirska B., Barto B., Bilewicz A. // Radiochim. Acta. 2003. Vol. 91. P. 553.
- Zielinska B., Apostolidis C., Bruchertseifer F., Morgenstern A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. Vol. 25, N 3. P. 339.
- Change M.Y., Seideman J., Sofou S. // Bioconjug. Chem. 2008. Vol. 19, N 6. P. 12742.
- Sempkowski M., Zhu C., Menzenski M.Z., Kevrekidis I.G., Bruchertseifer F., Morgenstern A., Sofou S. // Langmuir. 2016. Vol. 32, N 33. P. 83298.
- Sofou S., Kappel B.J., Jaggi J.S., McDevitt M.R., Scheinberg D.A., Sgouros G. // Bioconjug. Chem. 2007. Vol. 18, N 6. P. 20617.
- Sofou S., Thomas J.L., Lin H.Y., McDevitt M.R., Scheinberg D.A., Sgouros G. // J. Nucl. Med. 2004. Vol. 45, N 2. P. 253.
- Woodward J., Kennel S.J., Stuckey A., Osborne D., Wall J., Rondinone A.J., Standaert R.F., Mirzadeh S. // Bioconjug. Chem. 2011. Vol. 22, N 4. P. 766.
- McLaughlin M.F., Robertson D., Pevsner P.H., Wall J.S., Mirzadeh S., Kennel S.J. // Cancer Biother. Radiopharm. 2014. Vol. 29, N 1. P. 34.
- Rojas J.V., Woodward J.D., Chen N., Rondinone A.J., Castano C.H., Mirzadeh S. // Nucl. Med. Biol. 2015. Vol. 42, N 7. P. 614.
- McLaughlin M.F., Woodward J., Boll R.A., Wall S., Rondinone A.J., Kennel S.J., Mirzadeh S., Robertson J.D. // PLoS One. 2013. Vol. 8, N 1. P. 2.
- McLaughlin M.F., Woodward J., Boll R.A., Rondinone A.J., Mirzadeh S., Robertson J.D. // Radiochim. Acta. 2013. Vol. 101, N 9. P. 595.
- de Kruijff R.M., Drost K., Thijssen L., Morgenstern A., Bruchertseifer F., Lathouwers D., Wolterbeek H.T., Denkova A.G. // Appl. Radiat. Isot. 2017. Vol. 128. P. 1839.
- Toro-González M., Copping R., Mirzadeh S., Rojas J.V. // J. Mater. Chem. B. 2018. Vol. 6, N 47. P. 7985.
- Cędrowska E., Pruszyński M., Majkowska-Pilip A., Męczyńska-Wielgosz S., Bruchertseifer F., Morgenstern A., Bilewicz A. // J. Nanoparticle Res. 2018. Vol. 20, N 3. Art. 83.
- Zhang S., Yang K., Feng L., Liu Z. // Carbon. 2011. Vol. 49, N 12. P. 4040.
- Rosenblat T.L., McDevitt M.R., Mulford D.A., Pandit-Taskar N., Divgi C.R., Panageas K.S., Heaney M.L., Chanel S., Morgenstern A., Sgouros G., Larson S.M., Scheinberg D.A., Jurcic J.G. // Clin. Cancer Res. 2010. Vol. 16, N 21. P. 5303.
- Zamani A.A., Yafitian M.R. // Sep. Purif. Technol. 2004. Vol. 40, N 2. P. 115.
- El-Sweify F.H., Abdel-Fattah A.A., Ali S.M. // J. Chem. Thermodyn. 2008. Vol. 40, N 5. P. 798.
- Gao S., Sun T., Chen Q., Shen X. // Radiochim. Acta. 2016. Vol. 104, N 7. P. 457.
- McAlister D.R., Horwitz P.E. // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. Vol. 25, N 6. P. 757.
- Lisichkin G.V., Kulakova I.I., Gerasimov Y.A., Karpukhin A.V., Yakovlev R.Y. // Mendeleev Commun. 2009. Vol. 19, N 6. P. 309.
- Solomatin A.S., Yakovlev R.Y., Teplova V.V., Fedotcheva N.I., Kondrachova M.N., Kulakova I.I., Leonidov N.B. // J. Nanoparticle Res. 2018. Vol. 20, N 7. Art. 201.
- Dietz M.L., Horwitz E.P. // Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part. 1992. Vol. 43, N 9. P. 1093.
- Tan X.L., Xu D., Chen C.L., Wang X.K., Hu W.P. // Radiochim. Acta. 2008. Vol. 96, N 1. P. 23.

ИЗУЧЕНИЕ ТИТАНО-ЦИРКОНАТНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ФАЗ МУРАТАИТ-ПИРОХЛОРОВОЙ СЕРИИ, СОДЕРЖАЩИХ Th И U, МЕТОДОМ РФЭС

© 2020 г. К. И. Маслаков^a, Ю. А. Тетерин^{a,b,*}, О. И. Стефановская^c, С. Н. Калмыков^{a-c}, А. Ю. Тетерин^b, К. Е. Иванов^b, С. В. Юдинцев^{c,d}, Б. Ф. Мясоедов^c

^a Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

^b НИЦ «Курчатовский Институт», 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва

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

^d Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,

119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

*e-mail: teterin_ya@nrcki.ru

Получена 21.01.2020, после доработки 19.02.2020, принята к публикации 20.02.2020

Методом РФЭС изучены образцы титано-цирконатной керамики на основе фаз муратаит-пирохлоровой серии. Проведен анализ поверхности и определены степени окисления элементов. Выполнено сравнение результатов РФЭС и данных о валовом составе образцов. На поверхности по сравнению с объемом ниже содержания Ti и Th, но выше содержание Fe. Несмотря на ввод урана в шихту в виде UO₂ или как нитрат уранила, в образцах содержится примерно поровну U(IV) и U(V). Железо на 93% представлено Fe(III) и на 7% Fe(II).

Ключевые слова: актиниды, иммобилизация, муратаит, пирохлор, валентность, РФЭС

DOI: 10.31857/S0033831120050068

ВВЕДЕНИЕ

Единственным способом изоляции высокоактивных отходов (ВАО) от биосферы, доведенным до промышленной стадии, является остекловывание с последующим размещением в геологических хранилищах [1]. По целому ряду параметров стекла не отвечают современным требованиям к безопасности и экономичности матриц высокоактивных отходов. Их емкость в отношении отходов низка, особенно у алюмофосфатных стекол: на тонну переработанного топлива образуется 1.5–1.8 т стекла [1]. Это ухудшает эффективность использования пространства подземного хранилища высокоактивных отходов. Кроме того, при взаимодействии стекла с водным раствором образуются коллоидные частицы с высокой миграционной подвижностью в геологической среде. Помимо этого стекла – метастабильные образования и со временем они будут кристаллизоваться, что может изменить свойства матрицы ВАО, в частности увеличить скорость выщелачивания радионуклидов

за счет появления хорошо растворимых в подземных водах новообразованных фаз. Все это имеет большое значение для удержания долгоживущих радионуклидов, в первую очередь актинидов, в составе матрицы отходов. Для будущего ядерного топливного цикла предполагается использование новых технологий переработки ОЯТ, включая разделение жидких ВАО на группы элементов. Поиск кристаллических матриц для иммобилизации трансплутониевых актинидов и фракции РЗЭ-актинидов представляет актуальную задачу [2–4].

Титано-цирконатная керамика, состоящая из фаз муратаит-пирохлоровой серии, представляется одной из перспективных для этой цели. Такие фазы образованы чередующимися пирохлоровыми (Ру) и муратаитовыми (МЗ) блоками с двух- и трехкратной элементарной флюоритовой ячейкой соответственно. Преимуществом муратаита над другими потенциальными матрицами является зональная структура зерен, где центр обогащен актинидами, лантанидами и цирконием, а края

Таблица 1. Расчетный состав образцов (верхняя строка – мас%, нижняя – ат%) и фазовый состав керамик, по данным рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

| Образец | Al ₂ O ₃ | CaO | TiO ₂ | MnO ₂ | Fe ₂ O ₃ | ZrO ₂ | AnO _x | | Фазы ^б |
|---------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|---------------------|
| | Al ³⁺ | Ca ²⁺ | Ti ⁴⁺ | Mn ⁴⁺ | Fe(III) | Zr ⁴⁺ | An(IV/VI) | O ²⁻ | |
| U4 | 5 ^а | 10 | 50 | 10 | 5 | 10 | 10 | 16.74 | Мур >> Цир > П-И |
| | 0.80 ^а | 1.46 | 5.11 | 1.15 | 0.51 | 0.66 | 0.30 | | |
| U6 | 5 | 10 | 50 | 10 | 5 | 10 | 10 | 17.02 | Мур ≈ Пир > Кр |
| | 0.80 | 1.46 | 5.12 | 1.15 | 0.51 | 0.66 | 0.29 | | |
| Th4 | 5 | 10 | 50 | 10 | 5 | 10 | 10 | 16.74 | Мур > Цир |
| | 0.80 | 1.46 | 5.11 | 1.15 | 0.51 | 0.66 | 0.31 | | |

^а U вводили в шихту как диоксид урана (U4), уранилнитрат (U6), диоксид тория (Th4).

^б Обозначения фаз: Мур – муратаит, Цир – цирконолит, П-И – пирофанит/ильменит, Пир – пирохлор, Кр – крчтонит.

обеднены ими, что снижает выход этих элементов при контакте матрицы с раствором [5]. Стехиометрический и ионный состав матриц влияет на их устойчивость в водах и служит основой для оценки безопасности захоронения в геологическом хранилище. Соединения актинидов в высших степенях окисления, например U(V, VI), более растворимы, чем фазы U(IV). Поэтому скорость выщелачивания радионуклидов из матрицы должна коррелировать со степенью окисления урана.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) позволяет определять элементный состав образцов и степень окисления входящих в них элементов [6] в пределах тонкого (порядка 10 нм) поверхностного слоя, подвергающегося атаке подземных вод. Данные о формах нахождения элементов могут быть получены с использованием характеристик спектров как валентных, так и остовных электронов [7, 8]. Ранее РФЭС использовали для определения физико-химического состояния урана в стеклах и керамиках [7–16], в том числе на основе муратаита, состава (мас%): 5Al₂O₃, 10CaO, 55TiO₂, 10MnO₂, 5Fe₂O₃, 5ZrO₂, 10AnO₂ (An = Th, U, Np, Pu) [15, 16]. Актиниды в отходах находятся в разных окислительных состояниях – от III до VI. В работе изучены образцы с торием, присутствующим только в виде Th(IV), а также с ураном, способным образовывать U(IV), U(V) и U(VI). Целью исследования являлось определение методом РФЭС степени окисления актинидов и железа, а также проведение количественного элементного анализа поверхности (Th,U)-содержащей керамики на основе муратаита модифицированного состава. Это представляет интерес для прогноза поведения такой керамики в условиях захоронения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав муратаитовой керамики модифицирован по сравнению с изученными ранее образцами [5] путем увеличения содержания ZrO₂ на 5 мас% до 10 мас% за счет TiO₂. В данной работе изучены составы (табл. 1): (мас%) 5Al₂O₃, 10CaO, 50TiO₂, 10MnO₂, 5Fe₂O₃, 10ZrO₂, 10UO₂ (далее U4) или UO₃ (U6) или ThO₂ (Th4). Образцы синтезировали из порошковых смесей Al₂O₃, CaO, TiO₂, MnO₂, Fe₂O₃, ZrO₂, UO₂ или UO₂(NO₃)₂·6H₂O, ThO₂ плавлением в печи ВТП-12/15 на воздухе в стеклоуглеродных тиглях при 1550°C в течение 0.5 ч с охлаждением в отключенной печи до комнатной температуры в течение 20 ч. Они изучены методами рентгенофазового анализа (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM) с энергодисперсионным спектрометром (EDX) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии в околопороговом диапазоне (XANES) [17].

Спектры РФЭС получены на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического AlK_α-излучения ($h\nu = 1486.7$ эВ) при мощности рентгеновской трубки 150 Вт, давлении 1.3×10^{-7} Па и комнатной температуре. Энергии связи (E_b) измерены относительно $E_b(C\ 1s)$ -электронов углеводородов, адсорбированных на поверхности образца, которая была принята равной 285.0 эВ. Полуширины линий (Γ , эВ) приведены относительно ширины линии C 1s-электронов углеводородов на поверхности образца, принятой равной 1.3 эВ [8]. Ошибка в определении энергии связи и ширины линий не выше ± 0.1 эВ, погрешности в определении относительной интенсивности линии – $\pm 5\%$. Фон, связанный с вторично рассеянными электронами, вычитали по методу Ширли [18].

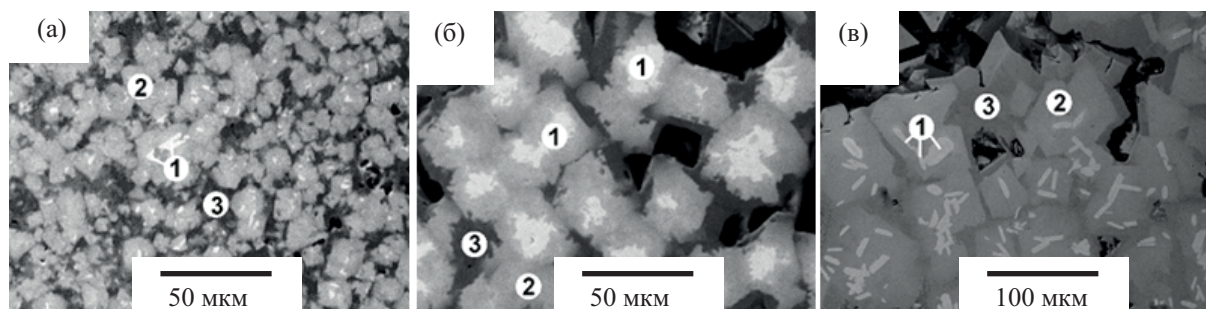


Рис. 1. СЭМ изображения образцов: U4 (а: 1 – цирконолит 2 – муратаит, 3 – пирофанит-ильменит); U6 (б: 1 – пирохлор, 2 – муратаит, 3 – кричтонит) и Th4 (в: 1 – цирконолит, 2–3 – муратаит). Черное – поры. Масштабные метки равны 50 (а, б) или 100 (в) микрон. Составы фаз приведены в табл. 2–4 в масс.% и ат.%.

Образцы откалывали от кусков керамики, сразу же крепили на липкую ленту и помещали в спектрометр. РФЭС позволяет выполнить количественный элементный анализ поверхности образца толщиной до 10 нм [19, 20], методика описана ранее [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Краткая характеристика образцов. Анализ образцов методом XRD и SEM/EDX показал, что они являются полифазными и образованы на 65–90 об% муратаитом (все модификации) и на 15–30 об% пирохлором или цирконолитом (рис. 1, табл. 2–4). Зерна фаз муратаит-пирохлоровой серии имеют зональное строение. При кристаллизации расплава первой выделяется фаза цирконолита (в образцах U4 и Th4) или пирохлора (U6), которая формирует центр зерен. Затем в образцах U4 и Th4 выделяется фаза муратаита с пятикратной элементарной флюоритовой ячейкой (M5), а в образце U6 – с восьмикратной (M8). Краевые части зерен в образцах U4 и Th4 образованы муратаитом M8, а в образце U6 – фазой M3, т.е. соб-

ственно муратаитом. U, Th и Zr распределяются между всеми фазами (табл. 2–4). Их концентрации снижаются в ряду: $Pu/Z > M5 > M8 > M3$, при этом концентрации Fe, Mn, Al и Ti возрастают. Таким образом, спектры РФЭС керамик будут являться суперпозицией спектров отдельных элементов в сосуществующих фазах.

Спектры РФЭС. В обзорных спектрах РФЭС всех образцов (рис. 2, а–в) наблюдаются линии элементов керамики, насыщенных углеводородов и Оже-спектры углерода (C KLL), кислорода (O KLL), железа (Fe LMM). Диапазон обзорного спектра можно разделить на две части: низкоэнергетическую область в основном валентных электронов от 0 до ~50 эВ и область остовных электронов от ~50 эВ и выше по энергии связи.

Структура спектров валентных электронов. В низкоэнергетической области спектров образцов наблюдаются линии электронов внешних валентных МО (ВМО) от 0 до ~15 эВ и внутренних валентных МО (ВВМО) от ~15 до ~50 эВ (рис. 3, а–в и табл. 5). Наиболее интенсивные максимумы

Таблица 2. Составы фаз в образце U4 (мас% оксидов/ат% элементов, $\Sigma = 100\%$)

| Компонент | Муратаит (центр зерен) | Муратаит (края зерен) | Цирконолит | Пирофанит/ильменит |
|---|---------------------------|--------------------------|------------|--------------------|
| Al ₂ O ₃ /Al(III) | 3.8/2.37 | 6.1/3.47 | 2.2/1.48 | 1.5/0.84 |
| CaO/Ca(II) | 9.9/5.57 | 9.8/5.05 | 9.4/5.8 | 3.8/1.99 |
| TiO ₂ /Ti(IV) | 48.7/19.27 | 56.0/20.18 | 38.9/16.74 | 56.1/20.39 |
| Mn ₂ O ₃ /Mn(III) | 8.3/3.72 | 11.0/4.46 | 4.5/2.18 | 19.1/7.83 |
| Fe ₂ O ₃ /Fe(III) | 3.4/1.36 | 8.0/2.9 | 1.6/0.68 | 17.2/6.24 |
| ZrO ₂ /Zr(IV) | 12.5/3.2 | 4.3/1 | 26.0/7.25 | 1.8/0.43 |
| UO ₂ /U(IV) | 13.4/1.56 | 4.8/0.51 | 17.5/2.23 | 0.5/0.05 |
| O ²⁻ | 62.95 | 62.44 | 63.65 | 62.21 |

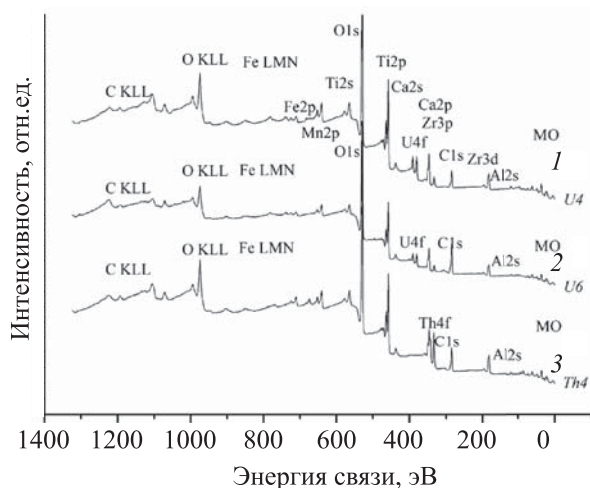


Рис. 2. Обзорные спектры РФЭС керамики: 1 – U4; 2 – U6; 3 – Th4.

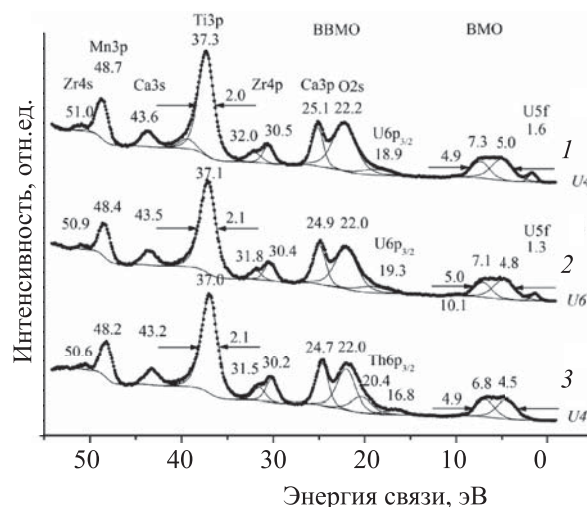


Рис. 3. Спектры РФЭС валентных электронов керамики: 1 – U4; 2 – U6; 3 – Th4.

наблюдаются в области энергий связи O 2s-, Ti 3p- и Mn 3p-электронов. Спектр электронов ВМО содержит ряд характерных максимумов, но это не позволяет получить корректную количественную информацию об ионном составе образца. Как отмечалось в [7], возникновение слабоинтенсивного

максимума при 1.6 эВ обусловлено U 5f-электронами, не участвующие в химической связи.

Из-за участия O 2s-электронов в химической связи их спектр наблюдается в виде существенно уширенной линии с $\Gamma(O\ 2s) = 2.9\ \text{эВ}$ по сравнению с линией O 1s-электронов с $\Gamma(O\ 1s) =$

Таблица 3. Составы фаз образца U6 (мас% оксидов/ат% элементов, $\Sigma = 100\%$)

| Компонент | Пирохлор | Мурагаит (центр зерен) | Мурагаит (края зерен) | Кричтонит |
|---|-----------|------------------------|-----------------------|------------|
| Al ₂ O ₃ /Al(III) | 1.1/0.79 | 3.8/2.39 | 8.4/4.66 | 1.3/0.73 |
| CaO/Ca(II) | 8.8/5.65 | 9.5/5.43 | 9.6/4.85 | 4.0/2.07 |
| TiO ₂ /Ti(IV) | 38.8/17.4 | 47.9/19.14 | 55.3/19.71 | 58.5/21.12 |
| Mn ₂ O ₃ /Mn(III) | 6.2/3.13 | 8.5/3.82 | 11.2/4.49 | 18.2/7.41 |
| Fe ₂ O ₃ /Fe(III) | 1.5/0.69 | 2.9/1.17 | 7.2/2.57 | 16.8/6.08 |
| ZrO ₂ /Zr(IV) | 19.5/5.67 | 13.0/3.36 | 3.8/0.88 | 0.8/0.17 |
| UO ₂ /U(IV) | 24.0/3.18 | 14.4/1.7 | 4.6/0.48 | 0.4/0.04 |
| O ²⁻ | 63.5 | 62.99 | 62.34 | 62.37 |

Таблица 4. Составы фаз образца Th4 (мас% оксидов/ат% элементов, $\Sigma = 100\%$)

| Компонент, мас%/ат% | Мурагаит | Мурагаит | Цирконолит |
|---|------------|------------|------------|
| Al ₂ O ₃ /Al(III) | 8.9/5.01 | 4.8/2.85 | 1.4/0.93 |
| CaO/Ca(II) | 9.0/4.61 | 10.6/5.78 | 10.5/6.32 |
| TiO ₂ /Ti(IV) | 54.7/19.65 | 51.5/19.72 | 39.3/16.53 |
| Mn ₂ O ₃ /Mn(III) | 11.2/4.54 | 8.9/3.84 | 3.9/1.86 |
| Fe ₂ O ₃ /Fe(III) | 6.8/2.45 | 3.0/1.15 | 1.6/0.66 |
| ZrO ₂ /Zr(IV) | 2.7/0.64 | 10.6/2.63 | 31.0/8.47 |
| ThO ₂ /Th(IV) | 6.7/0.73 | 10.7/1.24 | 12.2/1.56 |
| O ²⁻ | 62.37 | 62.79 | 63.68 |

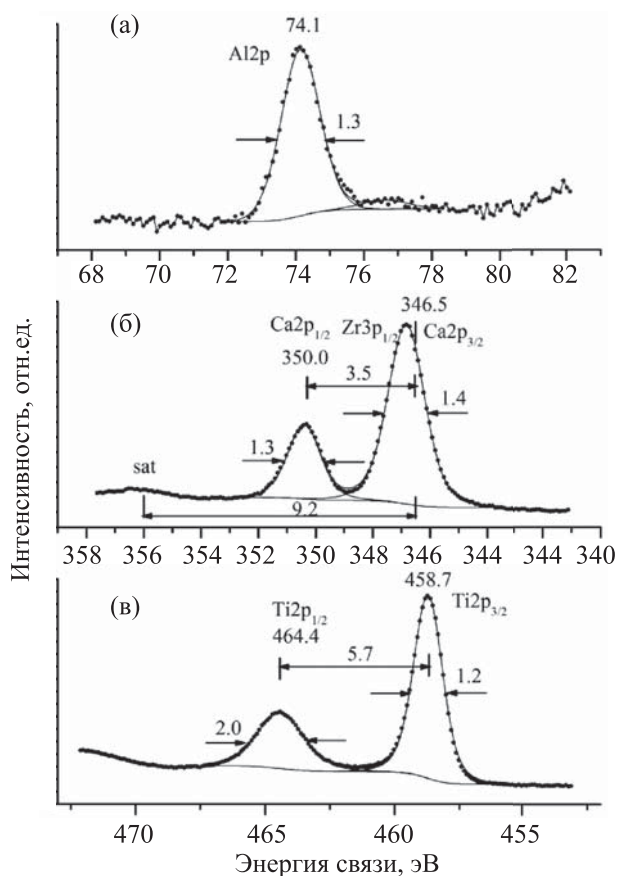


Рис. 4. Спектры РФЭС остовных электронов керамики U4: а – Al 2p; б – Ca 2p; в – Ti 2p.

1.3 эВ, и она состоит из нескольких компонент (табл. 5). Поскольку энергии связи Ca 3s-, Mn 3p-, Zr 4s-электронов и O 2s-электронов отличаются более, чем на ~21 эВ, то образование ВВМО из АО этих оболочек и O 2s АО можно пренебречь. В таком приближении интенсивность линий этого спектра может быть использована для проведения количественного элементного анализа. Однако из-за наложения этих линий и слабой интенсивности увеличивается погрешность проведения такого анализа.

Структура спектров остовных электронов. Стехиометрический и ионный состав керамики можно определить на основании интенсивностей, энергий связи и структуры линий остовных электронов элементов: Al 2p-, Ca 2p-, Ti 2p-, Mn 2p-, Fe 2p-, Zr 3d-, U 4f-, Th 4f-, O 1s- и C 1s-электронов (табл. 5 и рис. 4–7). Отметим, что энергия связи Al 2p-электронов для изученных керамик мало различается по величине и сравнима с соответ-

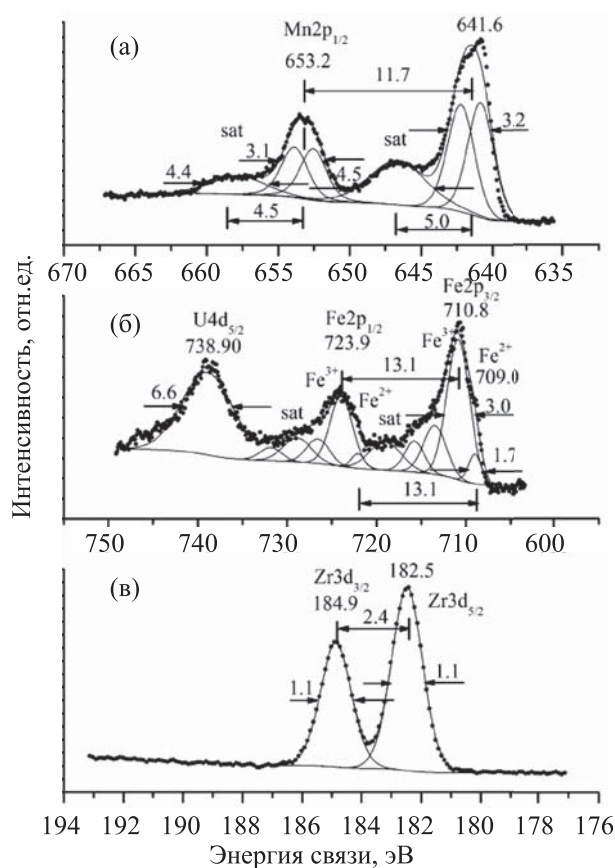


Рис. 5. Спектры РФЭС остовных электронов керамики U4: а – Mn 2p; б – Fe 2p; в – Zr 3d.

ствующим значением для Al₂O₃ [6] (табл. 5, рис. 4, а). Энергия связи Ca 2p_{3/2}-электронов также слабо меняется по величине и по своему значению больше величины 346.0 эВ для CaO [13, 22] (рис. 4, б). Энергия связи Ti 2p_{3/2}-электронов слабо изменяется при переходе от образцов U4 и U6 к образцу Th4 (табл. 5, рис. 4, в).

Из-за сложной структуры спектров, обусловленной эффектами спин-орбитального взаимодействия и мультиплетного расщепления, а также многоэлектронного возбуждения, трудно надежно определить энергию связи Mn 2p-электронов (рис. 5, а). Несмотря на это, на основании энергий связи Mn 2p-электронов можно предположить, что степень окисления иона марганца предположительно равна Mn³⁺ (табл. 5).

Спектр РФЭС Fe 2p-электронов образцов имеет сложную структуру (рис. 5, б). Как отмечалось ранее [7], в этих спектрах вместо ожидаемого спин-дублета с $\Delta E_{sl} = 13.1$ эВ [23] наблюдается су-

Таблица 5. Энергии связи электронов E_b^a (эВ) и ширины линий Γ^b (эВ) на РФЭС спектрах

| Образец | МО | Al2p | Zr3d _{5/2} | Ca2p _{3/2} | Ti2p _{3/2} | Mn2p _{3/2} | Fe(II)2p _{3/2} Fe(III)2p _{3/2} | An4f _{7/2} | O1s | C1s |
|---|---|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|---|--|----------------------------------|----------------------------------|
| U4 | 1.6, 5.0, 7.3, 18.9, 22.2, 25.1, 30.5, 37.3, 43.6, 48.7, 51.0 | 74.1 (1.3) | 182.5 (1.1) | 346.5 (1.4) | 458.7 (1.2) | 641.6 (2.6) 5.8 sat 45% | 709.0 (1.7) 710.8 (3.0) | 379.9 (1.4) 7.1 sat 381.2 (1.4) 8.1 sat | 530.2 (1.3) 531.6 (1.5) | 285.0 (1.3) 289.0 (1.6) |
| U6 | 1.3, 4.8, 7.1, 19.3, 22.0, 24.9, 30.4, 37.1, 43.5, 48.4, 50.9 | 74.0 (1.4) | 182.3 (1.2) | 346.8 (1.6) | 458.6 (1.3) | 641.7 (2.6) 5.8 sat 35% | 708.6 (1.7) 710.6 (3.0) | 379.7 (1.6) 7.1 sat 381.0 (1.6) 8.1 sat | 530.0 (1.3) 531.4 (1.6) | 285.0 (1.3) 288.7 (2.3) |
| Th4 | –, 4.5, 6.8, 16.8, 22.0, 24.7, 30.2, 37.0, 43.2, 48.2, 50.6 | 73.7 (1.4) | 182.2 (1.1) | 346.5 (1.6) | 458.4 (1.2) | 641.5 (2.6) 4.2 sat 40% | 708.9 (1.7) 711.1 (3.0) | 334.0 (1.5) 7.1 sat | 529.8 (1.3) 531.4 (1.8) | 285.0 (1.3) 288.9 (1.8) |
| UO ₂ ^B | 1.3, 4.5, 6.6, 17.3, 22.4 | | | | | | | 380.0 (1.8) 7.0 sat | 530.2 (1.1) | 285.0 (1.3) |
| U ₂ O ₅ ^B | | | | | | | | 380.9 (1.4) 7.9 sat | | 285.0 |
| γ -UO ₃ ^Г | 6.2, 15.7, 19.4 | | | | | | | 382.4 (1.5) 3.9; 9.5 sat | 531.4 | 285.0 |
| ThO ₂ ^Г | 5.8, 16.5 | | | | | | | 334.3 (1.6) 7.1 sat | | 285.0 |
| Mn ₂ O ₃ ^Д | | | | | | 641.8 | | | | |

^a Значения E_b приведены относительно $E_b(C\ 1s) = 285.0$ эВ.

^b Величины Γ – в скобках.

^B По данным работы [21].

^Г По данным работы [8].

^Д По данным работы [6].

перпозиция спектров ионов Fe(II) и Fe(III). Предполагается, что ионы Fe(II)(3d⁶) находятся в низкоспиновом ($S = 0$) состоянии Fe(II)($t_{2g}^6 e_g^0$) и их спектр состоит из дублета с относительно узкими линиями с $\Delta E_{sl} = 13.1$ эВ (рис. 5, б). Компоненты дублета наблюдаются в спектре в виде плеч со стороны меньшей энергии связи от основных линий дублета, например, при $E_b(Fe\ 2p_{3/2}) = 709.0$ эВ с $\Gamma(Fe\ 2p_{3/2}) = 1.7$ эВ. Ионы Fe(III)(3d⁵) находятся в высокоспиновом ($S = 5/2$) состоянии Fe(III)($t_{2g}^3 e_g^2$). В спектре таких ионов возникает сложная структура, связанная как со спин-орбитальным и мультиплетным расщеплением, так и с многоэлектронным возбуждением [23]. Поэтому возникает дублет с уширенными компонентами [$\Gamma(Fe\ 2p_{3/2}) \sim 5.4$ эВ], средней величиной $\Delta E_{sl} = 13.1$ эВ и характерными сателлитами [24]. Ионный состав железа на поверхности образцов приведен в табл. 6.

Спектр Zr 3d-электронов состоит из дублета, связанного со спин-орбитальным расщеплением с $\Delta E_{sl}(Zr\ 3d) = 2.4$ эВ (табл. 5 и рис. 5, в). Энергия связи Zr 3d_{5/2}-электронов близка к соответствующей величине для ZrO₂, равной 182.6 эВ [6].

Спектр C 1s-электронов насыщенных углеводородов, адсорбированных на поверхности образцов, важен при энергетической калибровке спектров других элементов (рис. 6, а). Энергия связи таких электронов принята равной 285.0 эВ [6]. В этом спектре наблюдается характерная линия при 289.0 эВ, связанная с углеродом карбонатной группы CO₃²⁻, которая также может быть использована при калибровке спектров (табл. 5).

Линия O 1s-электронов изученных образцов уширена и асимметрична (рис. 6, б). Это связано с присутствием на поверхности образца ионов кислорода в различных химических состояниях. Раз-

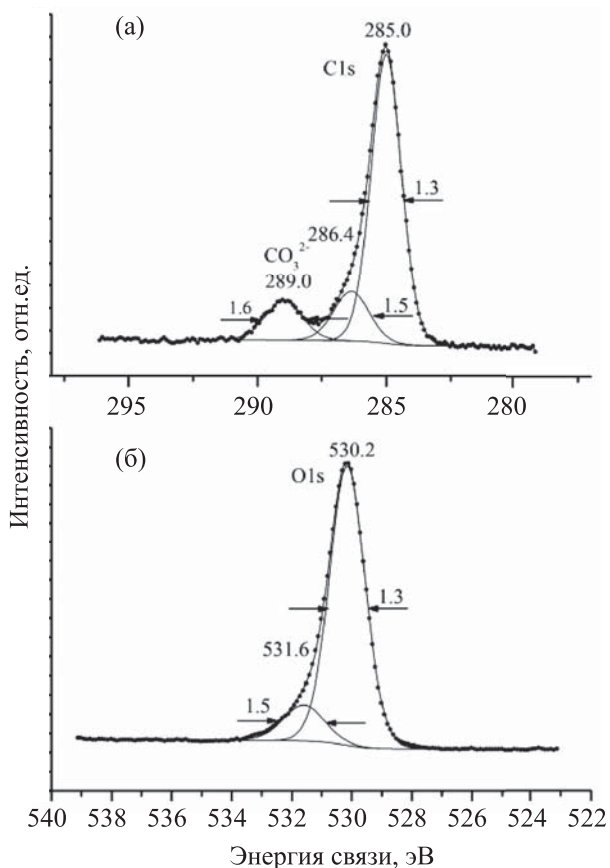


Рис. 6. Спектры РФЭС основных С 1s- и О 1s-электронов керамики U4: а – С 1s; б – О 1s.

деление спектра О 1s-электронов (рис. 6, б, табл. 5) проведено так, как это обычно делается для спектров стекол [25–27]. Величина энергии связи 530.2 эВ относится к кислороду оксидов, связанному с металлами, а величина 531.6 эВ – к разорванным связям для образца U4 (табл. 5).

С учетом выражения (1) [22] оценены длины связей $R_{Э-О}$ (нм) элемент–кислород

$$R_{Э-О} = 2.27(E_b - 519.4)^{-1}. \quad (1)$$

Для энергий связи О 1s-электронов 530.2 и 531.6 эВ (табл. 5) длины связей соответственно равны 0.212 и 0.186 нм, они характеризуют длины связей элемент–кислород на поверхности образцов. Значение 0.212 нм является усредненным для всех длин связей (Al–O, Ca–O, Ti–O, Mn–O, Fe–O, Zr–O, U–O, Th–O), а значение 0.186 нм относится к связям металлов с гидроксильными группами, адсорбированными на поверхности из окружающей среды.

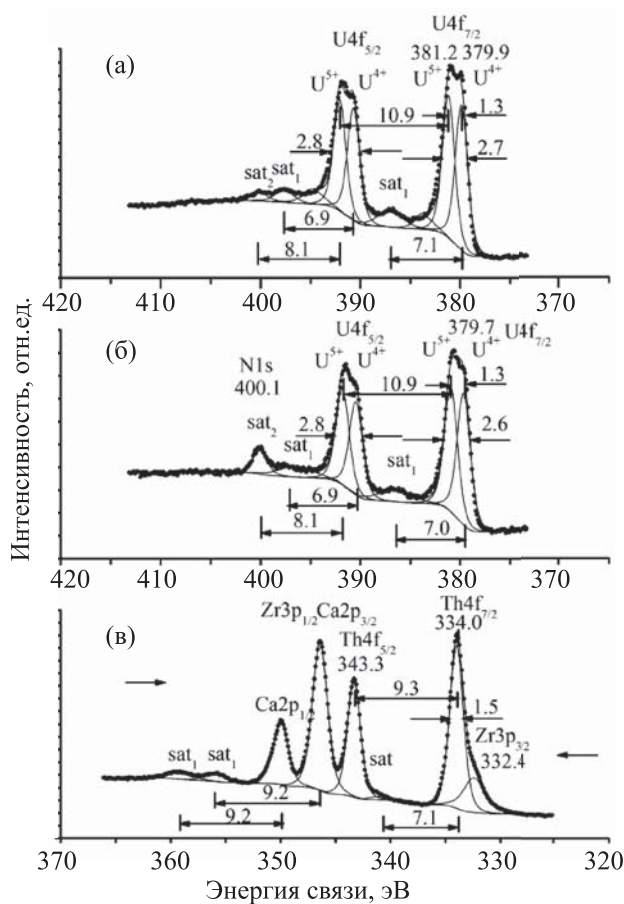


Рис. 7. Спектры РФЭС An 4f электронов керамики: а – U4; б – U6; в – Th4.

Для определения степени окисления Th и U использовались линии дублета An 4f-электронов, связанного со спин-орбитальным расщеплением с $\Delta E_{sl}(U 4f) = 10.8$ эВ и $\Delta E_{sl}(Th 4f) = 9.3$ (рис. 7, а–в). Спектры имеют характерные сложные структуры, что с учетом параметров этих структур позволяет определить степень окисления ионов актиноидов [8]. Установлено, что в образцах U4 и U6 уран примерно в равных количествах присутствует в степенях окисления U(IV) и U(V), а весь торий в образце Th4 – в состоянии окисления Th(IV) (табл. 6). В то же время для всего объема керамик, по данным метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии, доминирующим является состояние U(IV) [17].

Сравним эти результаты с данными для муравитовой керамики базового состава с 5 мас% ZrO₂ и 55 мас% TiO₂ [16], но тем же содержанием оксидов урана (10 мас%). В шихту базовой керамики уран вводили в виде UO₂, уран в образце присутство-

вал только как U(IV), что следует из одиночных линий урана $4f_{5/2}$ - и $4f_{7/2}$ -электронов при величине спин-орбитального расщепления $\Delta E_{sl}(U 4f) = 10.9$ эВ. В керамике модифицированного состава отчетливо проявлена двойная структура обеих линий, что указывает на наличие двух состояний окисления урана – U(IV) и U(V), как следует из величин энергии связи U $4f_{7/2}$ -электронов 379.9 и 381.2 эВ (образец U4), 379.7 и 380.9 эВ (U6). Эти значения близки к данным для U(IV) в UO_2 (380.0 эВ) [8] и U(V) в U_2O_5 (380.9 эВ) [28], но отличаются от величины 382.4 эВ для U(VI) в $\gamma-UO_3$ [8] (табл. 5).

Состав поверхности образцов по данным РФЭС несколько отличается от значений для объема керамики (табл. 7). В частности, на поверхности ниже концентрация Ti, выше Fe и Mn. Различие между этими данными может быть связано с тем, что из-за малой концентрации элементов, например, железа, линии на спектрах имеют низкую интенсивность, что приводит к увеличению погрешности измерения. Сечение фотоэффекта U(Th) 4f-электронов существенно больше, чем для электронов других элементов, имеющих в образцах. Поэтому даже при малых их концентрациях в образцах удается получать спектры РФЭС, интенсивность которых позволяет определять степени окисления ионов актинидов, а также проводить количественный элементный анализ состава поверхности керамики.

Таблица 7. Состав (ат. ед. по отношению к одному атому Zr) поверхности (П, данные РФЭС) и всего объема (О, расчет) образцов

| Элемент, линия | Энергия связи, эВ | Образец U4 | | Образец U6 | | Образец Th4 | | Эталонные соединения ^a |
|---------------------------|-------------------|------------|-------|------------|-------|-------------|-------|-----------------------------------|
| | | П | О | П | О | П | О | |
| Al 2p | 73.7–74.1 | 1.30 | 1.20 | 1.15 | 1.21 | 0.88 | 1.20 | Al_2O_3 |
| Ca 2p _{3/2} | 346.5–346.8 | 2.08 | 2.20 | 2.17 | 2.19 | 2.11 | 2.18 | $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ |
| Ti 2p _{3/2} | 458.4–458.7 | 6.84 | 7.68 | 6.17 | 7.68 | 5.40 | 7.68 | TiO_2 |
| Mn 2p _{3/2} | 641.5–641.6 | 2.31 | 1.41 | 1.78 | 1.41 | 1.76 | 1.41 | Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , $MnO(OH)$ |
| Fe(II) 2p _{3/2} | 708.6–709.0 | 0.08 | 0.77 | 0.11 | 0.77 | 0.01 | 0.77 | FeO |
| Fe(III) 2p _{3/2} | 710.6–711.1 | 1.30 | | 1.08 | | 1.16 | | Fe_2O_3 , Fe_3O_4 |
| Zr 3d _{5/2} | 182.2–182.5 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | ZrO_2 , $ZrTiO_4$ |
| U(IV) | 379.7–379.9 | 0.21 | 0.45 | 0.27 | 0.43 | – | – | UO_2 |
| U(V) | 381.0–381.2 | 0.21 | | 0.27 | | – | – | U_2O_5 |
| Th(IV) | 334.0 | – | – | – | – | 0.35 | 0.47 | |
| O 1s | 529.8–530.2 | 22.33 | 26.26 | 19.52 | 26.63 | 17.19 | 26.26 | M–O |
| | 531.4–531.6 | 3.46 | | 5.51 | | 4.17 | | OH^- , CO_3^{2-} |
| | | | | 2.92 | | | | |

^a Данные работы [29].

Таблица 6. Ионный состав Fe, U и Th (отн%) на поверхности образцов, по данным РФЭС

| Образец | Fe(II) | Fe(III) | An(IV) | An(V) |
|---------|--------|---------|--------|-------|
| U4 | 6 | 94 | 51 | 49 |
| U6 | 9 | 91 | 50 | 50 |
| Th4 | 1 | 99 | 100 | 0 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом РФЭС изучены образцы титан-циркониевой керамики, содержащие Th и U. Определены степени окисления урана и железа, а также элементный состав их поверхности. Наблюдается уменьшение количеств титана и тория и увеличение содержания железа на поверхности по сравнению с объемом. В образце U4 содержится 51 отн% U(IV) и 49 отн% U(V), 94 отн% Fe(III) и 6 отн% Fe(II); а в образце U6 – 50 отн% U(IV) и 50 отн% U(V), 91 отн.% Fe(III) и 9 отн% Fe(II); в образце Th4 имеется 99 отн% Fe(III) и 1 отн% Fe(II). Отметим, что U(IV) и U(V) находятся примерно в равных количествах (примерно по 50%) и их концентрация не зависит от состояния окисления урана (способа введения элемента) в исходной шихте.

Длины связей металл-кислород оценены с учетом значений энергий связи O 1s-электронов (530.2 эВ). Они равны 0.212 нм и отвечают усредненным величинам для связей всех элементов (Al–O, Ca–O, Ti–O, Mn–O, Fe–O, Zr–O, U–O, Th–O).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18-29-12032, № 20-03-00333) на оборудовании, приобретенном за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремизов М.Б., Козлов П.В., Борисенко В.П., Деметьева И.И., Блохин П.А., Самойлов А.А. // Радиоактивные отходы. 2018. № 3(4). С. 102.
2. Radioactive Waste Forms for the Future / Eds W. Lutze, R.C. Ewing. New York: Elsevier, 1988. 778 p.
3. Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies/Ed. M.I. Ojovan. Cambridge, UK: Woodhead, 2011.
4. Lumpkin G.R. // Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry / Eds. J.K. Gibson, W.A. de Jong. Wiley, 2018. 1st ed.
5. Stefanovsky S.V., Yudin S.V. // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. P. 962.
6. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 255 с.
7. Maslakov K.I., Teterin Y.A., Stefanovsky S.V., Kalmykov S.N., Teterin A.Y., Ivanov K.E. // J. Alloys Compds. 2017. Vol. 712. P. 36.
8. Teterin Y.A., Teterin A.Y. // Russ. Chem. Rev. 2004. Vol. 73, N 6. P. 541.
9. Veal B.W., Mundy J.N., Lam D.J. // Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides/Eds A.J. Freeman, G.H. Lander. Elsevier, 1987. P. 271.
10. Лаверов Н.П., Диков Ю.П., Юдинцев С.В. // Докл. АН. 1999. Т. 364. № 4. С. 532.
11. Ollier N., Guittet M.-J., Gautier-Soyer M., Panczer G., Champagnon B., Jollivet P. // Opt. Mater. 2003. Vol. 24. P. 63.
12. Teterin Y.A., Stefanovskii S.V., Yudin S.V., Bek-Uzarov G.N., Teterin A.Y., Maslakov K.I., Utkin I.O. // Nucl. Technol. Radiat. Protect. 2004. Vol. 19. P. 31.
13. Yudin S., Stefanovsky S., Teterin Y. // Proc. 35. Journées des Actinides. Baden, Austria, April 23–26, 2005. P. 33.
14. Teterin A.Y., Maslakov K.I., Teterin Y.A., Ivanov K.E., Livshits T.S., Yudin S.V., Stefanovsky S.V., Lapina M.I. // Nucl. Technol. Radiat. Protect. 2010. Vol. 25. P. 107–113.
15. Maslakov K., Teterin Y., Teterin A., Yudin S., Stefanovsky S. // Workshop Proceedings, Karlsruhe, Germany. Sept. 18–20, 2006. Paris: NEA OECD, 2007. P. 263.
16. Maslakov K.I., Teterin A.Y., Teterin Y.A., Ivanov K.E., Yudin S.V., Stefanovskii, S.V. // Radiochemistry. 2012. Vol. 54. P. 115.
17. Stefanovsky S.V., Yudin S.V., Nickolsky M.S., Stefanovsky O.I., Skvortsov M.V. // J. Nucl. Mater. 2020. Vol. 529. P. 151958.
18. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 4709.
19. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 336 с.
20. Ngo D., Liu H., Kaya H., Chen Z., Kim S.H. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. Vol. 102. P. 6649.
21. Maslakov K.I., Teterin Y.A., Popel A.J., Teterin A.Y., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Petrov P.K., Farnan I. // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 448. P. 154.
22. Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1992. Vol. 59. P. 111.
23. Yamashita T., Hayes P. // Appl. Surf. Sci. 2008. Vol. 254. P. 2441.
24. Castro L., Dedryvere R., Khalifi M.El., Lippens P.E., Bréger J., Tessier C., Gonbeau D. // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 17995.
25. Gresch R., Muller-Warmuth W., Dutz H. // J. Non-Cryst. Solids. 1979. Vol. 34. P. 127.
26. Lam D.J., Paulikas A.P., Veal B.W. // J. Non-Cryst. Solids. 1980. Vol. 42. P. 41.
27. Pantano C.G. // Glass Science: Experimental Techniques of Glass Science/Eds C.J. Simmons, O.H. El-Bayoumi. Am. Ceram. Soc., 1993. P. 129.
28. Teterin Y.A., Popel A.J., Maslakov K.I., Teterin A.Y., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Springell R., Scott T.B., Farnan I. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. P. 8059.
29. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2012.

СТРУКТУРА СПЕКТРОВ РФЭС U 5*p*-ЭЛЕКТРОНОВ И СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ УРАНА

© 2020 г. К. И. Маслаков^а, В. Г. Яржемский^б, Ю. А. Тетерин^{а,с,*},
А. Ю. Тетерин^с, К. Е. Иванов^с

^а Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119234, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

^б Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курчатова РАН, 119071, Москва, Ленинский пр. 31, корп. 1

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

*e-mail: teterin_ya@nrcki.ru; yuteterin@yandex.ru

Получена 21.06.2019, после доработки 15.08.2019, принята к публикации 21.08.2019

Проведены экспериментальные и теоретические исследования сложной структуры рентгеноэлектронных спектров U 5*p*-электронов соединений, содержащих ионы U⁴⁺ (5*f*²) и U⁶⁺ (5*f*⁰). Для расчета сложной структуры спектров U 5*p*-электронов использовался общий теоретический подход, включающий конфигурационное взаимодействие. На основании данных расчета был определен вклад структуры, связанной с динамическим эффектом, в спектр U 5*p*-электронов. Теоретические и экспериментальные данные, основанные на параметрах сложной структуры спектра U 5*p*-электронов, были использованы для получения информации о степени окисления урана.

Ключевые слова: РФЭС, 5*p*-электроны урана, электронная структура, степень окисления, динамический эффект

DOI: 10.31857/S003383112005007X

ВВЕДЕНИЕ

Скорость растворения и растворимость оксидов урана зависят от степени окисления урана, причем соединения U(VI) гораздо более растворимы, чем соединения U(IV) [1, 2]. При определении степени окисления ионов U^{*n+*} в урановой руде, ядерном топливе, в матрице для захоронения радиоактивных отходов и пробах окружающей среды для оценки, например, их устойчивости относительно растворения [3–5], может быть использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [6, 7]. Энергии связи E_b валентных и остовных электронов урана, интенсивности основных спектральных линий и параметры их расщепления вследствие межэлектронного взаимодействия содержат важную информацию о химическом состоянии атома U [8]. Поэтому установление связи между состоянием окисления урана и параметрами структуры РФЭС валентных и остовных электронов является актуальной задачей [8–12]. Ранее было показано, что уширение линии

U5*p*_{3/2} в ионах U⁴⁺ и U⁵⁺ происходит за счет мультиплетного расщепления с частично заполненной 5*f*-оболочкой [10]. Мультиплетное расщепление линии U 5*d* также чувствительно к состоянию окисления урана [11].

В спектрах РФЭС An 5*p*-электронов актиноидов (An: Th, U, Np, Pu и Am) вместо двух линий спин-дублета 5*p*_{1/2} и 5*p*_{3/2} наблюдается сложная структура [7–19]. В этом случае выполняется соотношение $E_b(\text{An } 5p) \approx 2E_b(\text{An } 5d)$, и энергия первоначально ионизованного состояния An5*p*⁻¹ близка к энергии более сложного состояния 5*d*⁻²5*f*⁺¹, поэтому взаимодействие между этими состояниями существенно влияет на структуру спектра. В случае 4*p*-фотоэлектронных спектров атомов вблизи Xe аналогичное явление рассматривалось как переход 4*p*⁻¹ → 4*d*⁻²4*f*⁺¹ [20, 21] и было названо динамической дипольной релаксацией, или динамическим эффектом [20]. Подобные эффекты наблюдаются также в рентгеновских 5*p*- и 5*s*-фотоэмиссионных спектрах Rn и Th [22] и в 3*s*-фотоэлектронных спектрах 3*d*-элементов [23].

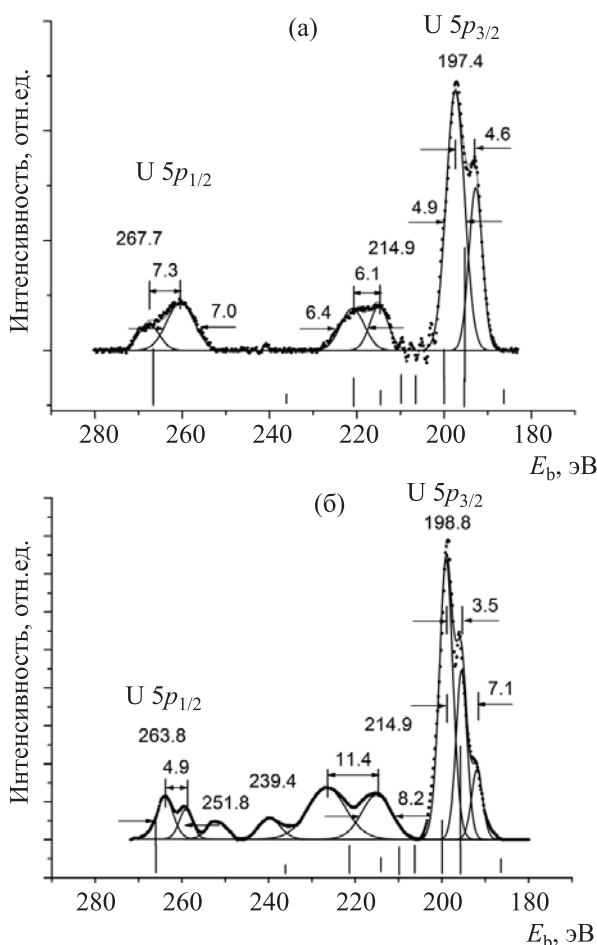


Рис. 1. Спектры РФЭС U 5*p*-электронов: а – порошок γ - UO_3 , впрессованный в индий; б – пленка UO_2 на YSZ подложке.

Динамический эффект приводит к существенному изменению основной спин-дублетной структуры, состоящей из U 5*p*_{3/2}- и U 5*p*_{1/2}-линий. Структура спектра РФЭС U 5*p*-электронов также связана с мультиплетным расщеплением из-за взаимодействия 5*p*-дырки с 5*f*-электронами [9–12]. В спектре U 5*p*-электронов могут также возникать сателлиты, связанные с многоэлектронными взаимодействиями. Такие сателлиты могут возникать за счет дополнительного возбуждения электронов внешних оболочек иона U^{n+} (сателлиты встряски) или переноса заряда от лиганда к иону урана при фотоионизации внутренних электронных оболочек [8].

Целью данной работы является расшифровка сложной структуры спектров РФЭС U 5*p*-электронов, связанной с динамическим эффектом, и выяснение связи между степенью окисления и

параметрами этой сложной структуры. С этой целью были проведены расчеты с использованием многоэлектронной теории возмущений и взаимодействия конфигураций (КВ) в базисе атомных волновых функций, полученных в приближении Хартри–Фока. Проведено сравнение теоретического спектра U 5*p*-электронов с экспериментальными спектрами, полученными для образцов UO_2 , γ - UO_3 , $PbUO_4$ и Bi_2UO_6 . На основе сравнения экспериментальных и теоретических результатов дано объяснение зависимости сложной структуры спектра РФЭС U 5*p*-электронов от степени окисления урана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноэлектронные спектры U 5*p*-электронов UO_2 , $PbUO_4$ и Bi_2UO_6 получали на электростатическом спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического AlK_{α} (1486.7 эВ) возбуждающего рентгеновского излучения в вакууме (10^{-7} Па) при комнатной температуре. Для получения спектра UO_2 использовали образец в виде эпитаксиальной пленки (150 нм) с ориентацией (111) на поверхности монокристаллической подложки YSZ (yttria-stabilized zirconia) (111), как описано в работе [24]. После чистки ионами Ag^+ , были изучены спектры U 4*f*, O 1*s* электронов и валентной полосы, чтобы удостовериться в наличии в образце только UO_2 [24]. Также были получены спектры U 5*p*- и других остовных электронов $PbUO_4$ и Bi_2UO_6 , нанесенных на липкую ленту. Информативная поверхность представляла собой эллипс с осями 300 и 700 мкм. Разрешение спектрометра, измеренное по ширине Au 4*f*_{7/2}-линии на ее полувысоте, составляло 0.7 эВ. Спектр U 5*p*-электронов порошкообразного γ - UO_3 , впрессованного в In, был получен ранее [8]. Значения энергий связи E_b (эВ) приводятся относительно энергии связи C 1*s*-электронов углеводородов на поверхности образцов, принятой равной 285.0 эВ. Все величины ширины линий в работе нормированы по ширине линии C 1*s*-электронов поверхностных углеводородов, принятой равной $\Gamma(C\ 1s) = 1.3$ эВ. Погрешность в определении энергии связи электронов и ширины линий составляла 0.1 эВ, а относительной интенсивности линий – 10%. Вычитание фона, связанного с упруго рассеянными электронами, было произведено по методу Ширли [25].

Экспериментальные спектры U 5*p*-электронов UO_2 и γ - UO_3 представлены на рис. 1, а, б соответ-

ственно. Как было сказано выше, вместо ожидаемых дублетов, связанных со спин-орбитальным расщеплением, близким к теоретическому значению $\Delta E_{sl}(U 5p) = 55.6$ эВ, полученному нами по программе [26], и статистическому отношению интенсивностей 2 : 1, наблюдается более сложная структура. Структура спектра U 5p-электронов UO₂, содержащего ионы U⁴⁺ (5f²), значительно отличается от соответствующей структуры в γ -UO₃, содержащего только ионы U⁶⁺ (5f⁰). Линия U 5p_{3/2}-электронов UO₂ содержит два типичных пика, расщепленных на 4.6 эВ. Это значение близко к теоретическому из работы [10], полученному с учетом мультиплетного расщепления 5f-оболочки. Линия U 5p_{3/2}-электронов γ -UO₃ расщеплена на 3 компоненты. Расщепление между двумя основными компонентами – 3.5 эВ при общей ширине около 7 эВ. Следует отметить, что экспериментально в работе [8] было показано, что 5f-электроны отсутствуют в γ -UO₃. Действительно, в спектре UO₂ на 1.5 эВ ниже уровня Ферми присутствует узкая интенсивная линия U 5f-электронов. С другой стороны, эта линия отсутствует в спектре U 5f-электронов γ -UO₃ [8]. Из этого следует, что дополнительное расщепление линии U 5p_{3/2}-электронов в спектре γ -UO₃ происходит не из-за мультиплетного расщепления.

Отметим, что расщепление двух главных компонент линии U 5p_{3/2}-электронов измерено с малой погрешностью, что позволяет использовать это для определения степени окисления ионов урана в оксидах наравне с параметрами формы линии U 5p_{3/2}-электронов. В диапазоне энергий связи U 5p_{1/2}-электронов в изученных оксидах вместо одиночной линии наблюдалась структура, состоящая из уширенных линий, что практически не позволяет корректно определять интенсивность этой линии. В области между 5p_{1/2}- и 5p_{3/2}-линиями наблюдается сложная структура (рис. 1), параметры которой позволяют вывести качественное заключение на уровне «отпечатков пальцев» о степени окисления ионов урана в UO₂ и γ -UO₃. Для оксидов, содержащих ионы урана в нескольких степенях окисления, например U₃O₈, рассматриваемая структура более сложная из-за присутствия ионов U⁵⁺ (5f¹) и U⁶⁺ (5f⁰) [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура спектров РФЭС U 5p-электронов.

Для того, чтобы понять закономерности формиро-

вания структуры спектров РФЭС U 5p-электронов, рассмотрим основное состояния иона урана

$$5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^n. \quad (1)$$

Здесь n – эффективное число 5f-электронов, зависящее от валентности, основные заполненные оболочки не указаны. Фотоэмиссия U 5p-электрона приводит к конечному состоянию

$$5p^5 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^n. \quad (2)$$

Разность полных энергий состояний (2) и (1) определяет энергию связи U 5p-электронов в РФЭС оксида урана. Наряду с основным конечным состоянием (2), фотоэмиссия из U 5p-оболочки приводит к ряду возбужденных конечных состояний, приводящих к возникновению сложной структуры спектра U 5p-электронов. Состояние (2) может взаимодействовать с состоянием с двумя дырками в 5d-оболочке и одним дополнительным электроном в 5f-оболочке:

$$5p^6 5d^8 6s^2 6p^6 5f^{n+1}. \quad (3)$$

Состояние (2) является основным конечным состоянием, а состояние (3) является возбужденным конечным состоянием, связанным с динамическим эффектом [20]. Вследствие того, что энергии состояний (2) и (3) близки, сильное взаимодействие конфигураций приводит в появлению весьма сложной структуры в спектре U 5p-электронов. Самая простая структура ожидается в спектре 5p-электронов иона U (VI), в котором формально отсутствуют 5f-электроны, приводящие к мультиплетному расщеплению, например в γ -UO₃ [8].

Для краткости числа заполнения состояний (2) и (3) будем записывать относительно основного состояния (1), т.е. в виде $5p^{-1}$ и $5d^{-2}5f^{+1}$ соответственно.

Возникновение сложной структуры в спектре U 5p-электронов связано с динамическим эффектом, обусловленным взаимодействием однодырочных состояний U 5p⁻¹ с более сложными состояниями типа две дырки и одна частица U 5d⁻²5f⁺¹. Поскольку главные квантовые числа взаимодействующих электронов совпадают, матричный элемент КВ достаточно велик [16]. Подобные взаимодействия с континуумом также велики, так как распад U 5p_{1/2}⁻¹-состояния в континуум приводит к появлению f-электронов с очень малой кинетической энергией. Из экспериментальных и теоретических данных [16] видно, что многоэлектронные

эффекты расщепляют линию $5p_{3/2}$ на несколько линий и асимметрично расширяют линию $5p_{1/2}$. Метод спектральных функций [20–22, 27, 28] позволяет рассчитать асимметричное уширение линии, но для сильно взаимодействующих дискретных состояний более подходящим является метод конфигурационного взаимодействия (КВ) [13].

Фотоэлектронный спектр поликристаллического γ - UO_3 в широком диапазоне энергий, охватывающим $U5p_{1/2}$ - и $U5p_{3/2}$ -линии, имеет сложную структуру (рис. 1, б). Спектры без вычитания фона, связанного с вторично рассеянными электронами, приведены в работе [8]. Отметим, что спектры РФЭС других оболочек атома U этого оксида имеют структуры, характерные для γ - UO_3 [7, 8]. В частности, в спектре валентных электронов отсутствует характерный пик U $5f$ -электронов вблизи уровня Ферми, что соответствует ионам U^{6+} . Во внутреннем валентном диапазоне (от ~ 15 до ~ 40 эВ) спектр имеет структуру, характерную для уранильной группы UO_2^{2+} . Расщепление U $6p_{3/2}$ -линии качественно отражает межатомное расстояние $R_{\text{U-O}}$ [8]. Спектр U $4f$ -электронов состоит из спин-орбитального расщепленного дублета с $\Delta E_{\text{sl}}(\text{U } 4f) = 10.7$ эВ, энергией связи $E_b(\text{U } 4f_{7/2}) = 382.4$ эВ и шириной пика $\Gamma(\text{U } 4f_{7/2}) = 1.5$ эВ. Сателлиты встряски имеют энергии на 3.9 и 9.5 эВ больше, чем соответствующие основные линии. Спектр U $5p$ -электронов не проявляет структуры, связанной с мультиплетным расщеплением. Эти данные хорошо согласуются с результатами других работ [9, 29] и указывают на то, что исследуемый оксид содержит только ионы U^{6+} . Поскольку природа сателлитов встряски всех оболочек атома одинакова и их интенсивности составляют примерно одинаковую долю от интенсивности основной линии, интенсивности таких сателлитов не могут превышать $\sim 15\%$ интенсивности линии U $5p$ -электронов. Так как для энергий связи выполняется соотношение $E_b(\text{U } 5p) \approx 2E_b(\text{U } 5d)$, спектр U $5p$ -электронов может проявлять структуру, связанную с динамическим эффектом (динамической дипольной релаксацией). Таким образом, структура фотоэлектронного спектра U $5p$ -электронов в γ - UO_3 определяется в основном спин-орбитальным расщеплением и динамическим эффектом (КВ).

Для сравнения со спектром U $5p$ -электронов γ - UO_3 также был получен фотоэлектронный

спектр U $5p$ -электронов монокристаллической пленки UO_2 (рис. 1, а). Спектр этого оксида содержит признаки, характерные для UO_2 [3, 8]. Вблизи уровня Ферми наблюдается интенсивный пик U $5f$ -электронов, что характерно для ионов U^{4+} . Спектр внутренних валентных молекулярных орбиталей (МО) от ~ 15 до ~ 40 эВ имеет структуру, характерную для кластера UO_8 симметрии D_{4h} . Линия U $6p_{3/2}$ -электронов не расщеплена. Спин-орбитальное расщепление U $4f$ -уровня составляет $\Delta E_{\text{sl}}(\text{U } 4f) = 10.8$ эВ, энергия связи $E_b(\text{U } 4f_{7/2}) = 379.8$ эВ и ширина пика $\Gamma(\text{U } 4f_{7/2}) = 1.6$ эВ. В спектре присутствуют сателлиты встряски с энергиями, на 7.0 эВ превышающими энергии связи основных линий. Эти данные согласуются с результатами других авторов [9, 35] и подтверждают, что исследуемый оксид урана содержит только ионы U^{4+} . В этом случае имеются $5f$ -электроны и спектр U $5p$ -электронов, а также другие спектры должны иметь мультиплетную структуру, связанную с мультиплетным расщеплением. Из-за мультиплетного расщепления спектр U $5p$ -электронов в UO_2 должен быть более сложным, чем спектр U $5p$ -электронов для γ - UO_3 . Фотоэлектронный спектр U $5p$ -электронов поликристаллического UO_2 без вычета фона приведен в [8].

Волновые функции рассчитывали методом Хартри–Фока с использованием нерелятивистской и релятивистской версий пакета АТОМ-М [29]; также использовали программу [26].

Поскольку $5f$ -электроны в ионе U^{6+} отсутствуют, а его положительный заряд значительно экранирован в кристалле, мы провели расчет волновых функций для нейтральной атомной конфигурации $[\text{Rn}]5f^0 6d^5 7s^1$. Следует отметить, что наши предварительные расчеты показали, что выбор валентной конфигурации нейтрального атома, например $[\text{Rn}]5f^0 6d^5 7s^1$, почти не влияет на энергии и матричные элементы внутренних электронов. Расчеты волновой функции $5f$ проводили в поле замороженной вакансии в $5p$ -оболочке.

Энергии конечных состояний, рассчитанные относительно полной энергии основного состояния $[\text{Rn}]5f^0 6d^5 7s^1$, представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что энергия конечного состояния $5p_{3/2}^-$ отличается от средней энергии состояния $5d^{-2} 5f_{5/2}^1$ всего на 2.38 эВ и эти состояния нельзя рассматривать по отдельности.

Энергии взаимодействия конфигураций и кулоновского взаимодействия удобно представить в виде

$$V_{\gamma,\delta}(v_1 v_2 v_3 v_4) = \sum_{\lambda,\mu} \alpha_{\gamma,\delta}^{\lambda} (v_1 v_2 | R^{\lambda} | v_3 v_4) - \beta_{\gamma,\delta}^{\mu} (v_1 v_3 | R^{\mu} | v_2 v_4), \quad (4)$$

где v_i обозначает квантовые числа электрона n и $l(j)$, λ и μ – мультипольности кулоновского и обменного матричного элементов, γ и δ обозначают схемы связи моментов в двух состояниях, от которых зависят коэффициенты $\alpha_{\gamma,\delta}^{\lambda}$ и $\beta_{\gamma,\delta}^{\mu}$. Радиальные интегралы в уравнении (4) рассчитывали с использованием атомных волновых функций $P_{\nu}(r)$ по формуле [30]

$$(v_1 v_3 | R^{\lambda} | v_2 v_4) = \int_0^{\infty} P_{v_1}(r) P_{v_2}(r) dr \int_0^{\infty} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} P_{v_3}(r') P_{v_4}(r') dr' \quad (5)$$

Кулоновские интегралы, рассчитанные с использование нерелятивистских волновых функций [29], и константы спин-орбитального взаимодействия, рассчитанные методом Дирака–Фока [26], приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что кулоновский интеграл, $(5d5d|R^2|5d5d)$; определяющий мультиплетное расщепление $5d$ -оболочки, имеет тот же порядок величины, что интеграл, $(5p5d|R^1|5d5f)$, определяющий динамический эффект, и что величина последнего интеграла находится в согласии с результатами работы [16]. Энергии состояний $5d^{-2}5f^1$ рассчитывали в два этапа. Сначала рассчитывали релятивистские средние по конфигурации энергии состояний $5d^{-2}5f^1$ и учитывали их мультиплетное расщепление за счет межэлектронного кулоновского взаимодействия. Спин-орбитальное расщепление в $5d$ -оболочке и взаимодействие с состоянием $5p^{-1}$ рассчитывали при решении секулярной матрицы метода КВ.

Энергии связи, рассчитанные в атомном приближении (табл. 1), обычно превышают экспериментальные энергии связи в химических соедине-

$$\alpha^{\lambda} = \sqrt{(1+\delta(l_2, l_3))} \begin{pmatrix} l_1 & \lambda & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & \lambda & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} [l_1 l_2 l_3 l_4]^{1/2} [LSJj_4]^{1/2} \begin{Bmatrix} l_1 & L & l_4 \\ l_3 & \lambda & l_2 \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} j_1 & \kappa & l_4 \\ 1/2 & j_4 & J \end{Bmatrix} [J_1]^{-1/2} \sum_{\kappa=L-1/2}^{L+1/2} (-1)^{2\kappa+L+3J+l_1+l_4+j_1+j_4+1} \begin{Bmatrix} l_4 & j_1 & \kappa \\ 1/2 & L & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & 1/2 & \kappa \\ 1/2 & L & S \end{Bmatrix} \delta(j_1, J_1) \quad (6)$$

где суммирование по всем полуцелым κ , большие круглые и фигурные скобки обозначают $3j$ -и $6j$ -символы соответственно, а квадратные скобки $[ab]$ обозначают величину $(2a+1)(2b+1)$, l_1 и j_1 –

Таблица 1. Релятивистские средние по конфигурации энергии конечных состояний относительно основного состояния атома урана $[Rn]5f^0 6d^5 7s^1$

| Состояние атома | Энергия, эВ |
|---------------------|-------------|
| $5p_{1/2}^{-1}$ | 283.71 |
| $5p_{3/2}^{-1}$ | 228.09 |
| $5d^{-2}5f_{5/2}^1$ | 225.47 |

Таблица 2. Теоретические константы спин-орбитального взаимодействия ζ и кулоновские интегралы $R\lambda$, используемые для расчета взаимодействий в атоме U

| Величина | Значение, эВ |
|-------------------|--------------|
| $\zeta(5p)^a$ | 37.49 |
| $\zeta(5d)$ | 3.64 |
| $\zeta(5f)$ | 0.413 |
| $(5d5d R^2 5d5d)$ | 14.83 |
| $(5d5d R^4 5d5d)$ | 9.61 |
| $(5d5f R^2 5d5f)$ | 10.88 |
| $(5d5f R^4 5d5f)$ | 7.05 |
| $(5d5f R^1 5f5d)$ | 13.01 |
| $(5d5f R^3 5f5d)$ | 8.05 |
| $(5d5f R^5 5f5d)$ | 5.74 |
| $(5p5d R^1 5d5f)$ | 15.59 |
| $(5p5d R^3 5d5f)$ | 9.61 |

^a Величина спин-орбитального расщепления уровней $5p_{1/2}$ и $5p_{3/2}$ 56.24 эВ в данной таблице, полученная в замороженном приближении, намного отличается от разности полных энергий состояний $5p_{1/2}$ и $5p_{3/2}$ 55.62 эВ, полученной с учетом релаксации (табл. 1).

ниях, и в случае соединений урана эта величина составила 11.0 эВ [13]. В нашем случае аналогичный сдвиг на 13.4 эВ потребовался для подгонки положений наиболее интенсивных теоретических и экспериментальных линий, т.е. 195.3 эВ для γ - UO_3 . В то же время относительные положения всех линий являются результатами атомных расчетов из первых принципов.

В принятой в настоящей работе схеме связи $L-S(J)$ угловая часть матричного элемента КВ (4) записывается в виде:

орбитальный и полный моменты исходной дырки, l_2, l_3, l_4, j_2, j_3 и j_4 – те же величины для двух дырок и одного электрона в конечном состоянии. Поскольку в рассматриваемом случае две дырки в ко-

Таблица 3. Энергии связи E_b (эВ), ширины линий на полувывоте Γ^a (эВ) и интенсивности I (%) линий сложной структуры спектра U $5p$ -электронов γ -UO₃

| UO ₂ | γ -UO ₃ | I(γ -UO ₃) | PbUO ₄ | Bi ₂ UO ₆ |
|-----------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| | 191.7 (3.0) | (1) 0.42 | 190.8 (3.4) | 189.2 (2.5) |
| 192.8 (3.7) | 195.3 (3.0) | (2) 1.00 | 194.4 (2.8) | 194.4 (2.5) |
| 197.4 (4.9) | 198.8 (3.6) | (3) 2.01 | 198.3 (3.4) | 198.6 (2.5) |
| 214.9 (5.0) | 214.9 (8.1) | (4) 0.71 | 215.9 (8.0) | 211.9 (8.0) |
| 221.0 (6.4) | 226.3 (10.2) | (5) 1.04 | | 217.5 |
| | 239.4 (5.8) | (6) 0.24 | | |
| | 251.8 (5.0) | (7) 0.18 | | |
| 260.4 (7.3) | 258.9 (3.6) | (8) 0.21 | 260.2 (8.0) | 260.1 (7.5) |
| | 263.7 (4.5) | (9) 0.38 | 265.6(5.0) | 265.0(5.0) |
| 267.7 (5.6) | | | 268.8(3.0) | 268.9(4.0) |

^a Γ (эВ): ширины линий указаны в скобках.

нечном состоянии тождественны, обменный член, присутствующий в уравнении (4), отсутствует в уравнении (6). Формула (6) является обобщением формулы для возбуждения сателлита в приближении L - S связи [30] на случай промежуточной связи.

В настоящей работе для расчета использовали нерелятивистские волновые функции и кулоновские матричные элементы. Релятивистские эффекты частично учитывали при расчете спин-орбитального взаимодействия при связывания в полный момент. Благодаря наличию тех же bj -символов в формуле (6), как и в нерелятивистской формуле [30], а именно первого bj -символа в (6),

взаимодействие начальной дырки возможно только с состояниями 1D_J , 3F_J и 1G_J оболочки $5d^8$. Поскольку спин-орбитальное взаимодействие термина 3P_J с другими терминами отлично от нуля, этот терм также включался в секулярную матрицу. Чтобы построить весь спектр, собственные векторы состояний $5p_{1/2}^{-1}$ и $5p_{3/2}^{-1}$ умножали на их статистические веса 1 и 2 соответственно. После этого соответствующие пики были уширены гауссианами с полушириной 1.0 эВ.

Поскольку энергия ионизации $5p_{1/2}$ -состояний лежит в континууме $5d^{-2}ef$ -состояний, линия $5p_{1/2}$ асимметрично расширяется Оже-распадом в эти состояния. Линия $5p_{1/2}$ дополнительно уширялась спектральной функцией дырки $5p_{1/2}^{-1}$, рассчитанной с учетом такого распада методом [20–22, 27, 28].

Теоретический спектр фотоионизации $U5p_{1/2}$ и $U5p_{3/2}$ приведен на рис. 2 (сплошная линия). Пунктир соответствует линии $U5p_{1/2}$, уширенной только гауссианом, учитывающим экспериментальное уширение. Как видно из рис. 2, Оже-распад состояния $U5p_{1/2}$ в континуум $5d^{-2}ef$ приводит к асимметричному уширению с приподнятой низкоэнергетической частью, что соответствует теоретическим выводам работы [31]. На рис. 2 компоненты сложной структуры обозначены как термы конфигурации d^8 . Отметим, что, как следует из формулы (6), терм 1P не взаимодействует с начальным состоянием $5p^{-1}$. Его ненулевая интенсивность обусловлена спин-орбитальным взаимодействием с состоянием 1D_2 . В то же время взаимодействие с состоянием 3F_2 исчезает из-за нулевого значения оператора спин-орбитального взаимодействия. Отметим, что из-за очень сильного КВ эти обозначение несколько условны.

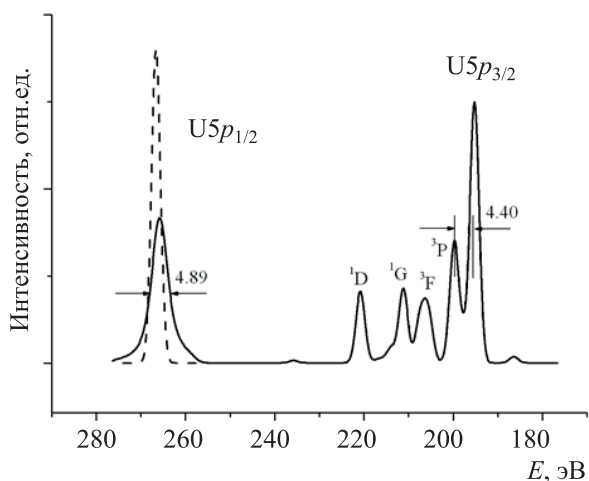


Рис. 2. Теоретический спектр иона U⁶⁺. Сплошные линии соответствуют теоретическим интенсивностям, расширенным гауссианом, представляющим приборное уширение, а также линии U $5p_{1/2}$ -электронов, дополнительно уширенной теоретической спектральной функцией (см. текст). Пунктирная линия обозначает линию $5p_{1/2}$, уширенную только гауссианом.

Таблица 4. Сравнение экспериментальных и теоретических относительных интенсивностей групп линий в спектре РФЭС U 5p-электронов γ -UO₃

| Линия ^a | Обозначение | Эксперимент | Теория | Спектроскопический фактор |
|--------------------|--------------|-------------|--------|---------------------------|
| 1-3 | $5p_{3/2}$ | 1.00 | 1.00 | 0.61 |
| 4-6 | КВ сателлиты | 0.58 | 0.65 | 0.39 |
| 7-9 | $5p_{1/2}$ | 0.17 | 0.77 | 0.95 |

^a Линии пронумерованы в соответствии с табл. 3.

В табл. 3 приведены параметры экспериментальных спектров γ -UO₃, PbUO₄ и Bi₂UO₆. Как видно из этой таблицы, спектры всех трех соединений шестивалентного урана аналогичны.

Параметры теоретического спектра, приведенного на рис. 2, сопоставлены с экспериментально измеренными значениями в табл. 4.

Отметим, что сечения фотоионизации, рассчитанные с использованием волновых функций метода Хартри–Фока [26, 33–35] соответствуют основной линии вместе со всеми сателлитами [27, 30]. Спектроскопический фактор представляет собой отношение линии в спектре (основной или сателлита) ко всему спектральному распределению (основная линия и все сателлиты) данного ионизованного уровня. Из табл. 4 видно, что динамический эффект (КВ) приводит к значительному перераспределению интенсивности линии U $5p_{3/2}$, а интенсивность линии U $5p_{1/2}$ уменьшается только на 5%.

В случае линии $5p_{3/2}$ относительные интенсивности «основной линии» и группы сателлитов находятся в качественном согласии. Экспериментальная «основная линия» состоит из наиболее интенсивной линии при $E_b = 198.8$ эВ и двух неразрешенных линий, сдвинутых к более низким энергиям связи на 3.5 и 7.1 эВ соответственно (рис. 1). Соответствующая теоретическая основная линия состоит из двух интенсивных линий, расщепленных на 4.4 эВ (рис. 2). Таким образом, возникают два эффекта: возникновение очень интенсивной сателлитной структуры, которая существенно смещена, и расщепление «основной линии» на две линии с относительно небольшим смещением. Интересно также сравнить интенсивности 5p- и 5d-линий. Экспериментальное отношение интенсивностей «основных линий» $I(5p_{3/2})/I(5d_{5/2})$ равно 0.277, но отношение теоретических сечений фотоионизации $\sigma(5p_{3/2})/\sigma(5d_{5/2})$ [26] равно 0.63. При корректировке теоретического соотношения на спектроскопический фактор 0.61 (табл. 4) мы получаем теоретическое отношение 0.38, что находится в разумном согласии с экспериментом.

Следует отметить, что рассчитанный спектр 5p-электронов иона U⁶⁺ ($5f^0$) отражает основные спектральные особенности, только с динамическим эффектом. Расчетный (рис. 2) и экспериментальный спектры UO₂, содержащие связанные ионы U⁴⁺ ($5f^2$), имеют много общего. Наличие двух несвязанных электронов в ионе U⁴⁺ ($5f^2$) расширяет линии за счет мультиплетного расщепления. Согласно теоретическим расчетам [32], мультиплетное расщепление в спектре U 4f составляет единицы эВ. Экспериментальная ширина линии U 4f при переходе от PbUO₄ [$\Gamma(U 4f_{7/2}) = 1.1$ эВ] и BaUO₄ [$\Gamma(U 4f_{7/2}) = 1.2$ эВ], содержащих ионы U⁶⁺ ($5f^0$), к UO₂, содержащему ионы U⁴⁺ ($5f^2$), увеличивается до 1.6 эВ [24]. В спектрах γ -UO₃ мультиплетное расщепление отсутствует, но наблюдается дополнительная широкая особенность при 226.8 эВ. Такая двухконтурная особенность, хотя и менее выраженная, наблюдалась также в спектрах U 5p-электронов PbUO₄ и Bi₂UO₄. Однако эта особенность отсутствует в расчетном спектре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена сложная структура спектров РФЭС U 5p-электронов UO₂, γ -UO₃, PbUO₄ и Bi₂UO₆, связанная с динамическим эффектом из-за наличия дополнительного конечного состояния с двумя дырками и одним возбужденным электроном $5p^6 5d^8 5f^{n+1}$. Это конечное состояние взаимодействует с основным ионизованным состоянием $5p^5 5d^{10} 5f^n$, в результате чего возникает сложная структура спектра РФЭС. В приближении U⁶⁺ ($5f^0$) иона был проведен расчет структуры спектра U 5p-электронов с использованием комплекса программ АТОМ-М [29] и компьютерной программы, разработанной в настоящей работе. Для расчета сложной структуры спектра РФЭС U 5p-электронов был применен общий теоретический подход, включающий конфигурационное взаимодействие и метод спектральных функций. Настоящие результаты сравнены с экспериментальными спектрами РФЭС U 5p-электронов UO₂, γ -UO₃, PbUO₄

и Bi_2UO_6 . Установлено удовлетворительное качественное согласие между теоретическими и экспериментальными данными. Показано, что параметры сложной структуры спектров РФЭС U 5*p*-электронов отличаются для соединений, содержащих ионы U^{4+} ($5f^2$) и U^{6+} ($5f^0$). Этот факт позволяет использовать такие параметры для определения степени окисления урана в соединениях для оценки, например, их растворимости.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 17-03-00277а и Программы развития Московского университета им. М. В. Ломоносова. Также выражаем благодарность R. Springell и T.B. Scott из Interface Analysis Centre, University of Bristol за производство тонкой пленки UO_2 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Opel K., Weiß S., Hübener S., Zänker H., Bernhard G. // *Radiochim. Acta*. 2007. Vol. 95, N 3. P. 143.
2. Steward S.A., Mones E.T. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1997. vol. 465. P. 557.
3. Teterin Yu.A., Popel A.J., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Springell R., Scott T.B., Farnan I. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, N 16. P. 8059.
4. Popel A.J., Wietsma T.W., Engelhard M.H., Lea A.S., Qafoku O., Grygiel C., Monnet I., Ilton E.S., Bowden M.E., Farnan I. // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 735. P. 1350.
5. Popel A.J., Petrov V.G., Lebedev V.A., Day J., Kalmykov S.N., Springell R., Scott T.B., Farnan I. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 721. P. 586.
6. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Stefanovsky S.V., Kalmykov S.N., Teterin A.Yu., Ivanov K.E. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 712. P. 36.
7. Teterin Yu.A., Kulakov V.M., Baev A.S., Nevzorov N.B., Melnikov I.V., Streltsov V.A., Mashirov L.G., Suglobov D.N., Zelenkov A.G. // *Phys. Chem. Miner.* 1981. Vol. 7, N 4. P. 151.
8. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. // *Russ. Chem. Rev.* 2004. Vol. 73, N 6. P. 541.
9. Ilton E.S., Bagus P.S. // *Surf. Interface Anal.* 2011. Vol. 43, N 13. P. 1549.
10. Bagus P.S., Nelin C.J., Al-Salik Y., Ilton E.S., Idriss H. // *Surf. Sci.* 2016. Vol. 643. P. 142.
11. Ilton E.S., Du Y., Stubbs J.E., Eng P.J., Chaka A.M., Bargar J.R., Nelin C.J., Bagus P.S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, N 45. P. 30473.
12. Ilton E.S., Bagus P.S. // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71, N 19. P. 195121.
13. Boring M., Cowan R.D., Martin R.L. // *Phys. Rev. B.* 1981. Vol. 23, N 2. P. 445.
14. Baptist R., Courteix D., Chayrouse J., Heintz L. // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982. Vol. 12, N 9. P. 2103.
15. Bancroft G.M., Sham T.K., Larsson S. // *Chem. Phys. Lett.* 1977. Vol. 46, N 3. P. 551.
16. Sham T.K., Wendin G. // *Phys. Rev. Lett.* 1980. Vol. 44, N 12. P. 817.
17. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Maslakov K.I., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Enina D.A. // *Phys. Rev. B.* 2014. Vol. 89, N 3. P. 035102.
18. Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Petrov V.G., Enina D.A., Kalmykov S.N. // *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 87, N 24. P. 245108.
19. Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G. // *Nucl. Technol. Radiat. Prot.* 2015. Vol. 30, N 2. P. 83.
20. Wendin G., Breakdown of the one-electron pictures in photoelectron spectra // *Structure and Bonding*. Berlin: Springer, 1981. P. 132.
21. Yarzhemsky V.G., Teterin Yu.A., Sosulnikov M.I. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1992. Vol. 59, N 3. P. 211.
22. Ohno M. // *Phys. Rev. B.* 1987. Vol. 35, N 11. P. 5453.
23. Bagus P.S., Freeman A.J., Sasaki F. // *Phys. Rev. Lett.* 1973. Vol. 30, N 18. P. 850.
24. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Springell R., Scott T.B., Farnan I. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 433. P. 582.
25. Shirley D.A. // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 5, N 12. P. 4709.
26. Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G. // *At. Data Nucl. Data Tables.* 2018. Vol. 119. P. 99.
27. Yarzhemsky V.G., Armen G.B., Larkins F.P. // *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 1993. Vol. 26, N 17. P. 2785.
28. Yarzhemsky V.G., Amusia M.Y. // *Phys. Rev. A.* 2016. Vol. 93, N 6. P. 063406.
29. Амусья М.Я., Семенов С.К., Чернышева Л.В. АТОМ-М алгоритмы и программы исследований атомных и молекулярных процессов. СПб.: Наука, 2016. 553 с.
30. Amusia M.Y., Chernysheva L.V., Yarzhemsky V.G., Handbook of Theoretical Atomic Physics, Data for Photon Absorption, Electron Scattering, and Vacancies Decay, Berlin: Springer, 2012. P. 799.
31. Yarzhemsky V.G., Reich T., Chernysheva L.V., Streubel P., Szargan R. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1996. Vol. 77, N 1. P. 15.
32. Ilton E.S., Bagus P.S. // *Surf. Sci.* 2008. Vol. 602, N 5. P. 1114.
33. Scofield J.H. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1976. Vol. 8, N 2. P. 129.
34. Band I.M., Kharitonov Y.I., Trzhaskovskaya M.B. // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1979. Vol. 23. P. 443.
35. Yeh J.J., Lindau I. // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1985. Vol. 32, N 1. P. 1.

МОЛИБДАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Np(V) С СООТНОШЕНИЕМ $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ И КАТИОНАМИ Na^+ ВО ВНЕШНЕЙ СФЕРЕ

© 2020 г. М. С. Григорьев, И. А. Чарушникова*, А. М. Федосеев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

*e-mail: charushnikovai@ipc.rssi.ru

Получена 05.06.2019, после доработки 24.07.2019, принята к публикации 30.07.2019

Синтезированы и структурно охарактеризованы два молибдатных комплекса Np(V) с катионами Na^+ во внешней сфере и соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ состава $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II). Два кристаллографически независимых атома Np(V) в обеих структурах имеют координационное окружение в виде пентагональных бипирамид, экваториальную плоскость которых образуют атомы кислорода анионов MoO_4^{2-} . В каждой структуре присутствует по четыре независимых аниона MoO_4^{2-} , два являются тридентатно-мостиковыми и два – бидентатно-мостиковые. Структура I имеет слоистое строение, в структуре II основной мотив строения – анионный каркас, обусловленный включением в состав соединения большего числа молекул воды по сравнению с соединением I.

Ключевые слова: нептуний(V), катионы щелочных металлов, молибдаты, синтез, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0033831120050081

К настоящему времени получены молибдатные комплексы с внешнесферными маленькими катионами Li^+ и Na^+ с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-}$ от 1 : 1 до 1 : 3. Структурно охарактеризованы комплексы с соотношением 1 : 1, представленные соединениями $\text{Li}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [1] и $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2]. Структуры комплексов с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-}$ 1 : 1.5 и 1 : 3 представлены соединениями $\text{Na}_4[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [1]. В настоящей работе исследовано строение молибдатных комплексов Np(V) с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$, представленных двумя соединениями: $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза молибдатных комплексов Np(V) описана в работе [1].

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II (излучение MoK_α). Измерены интенсивности рефлексов в полусфере обратного пространства. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные

интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [3]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [4]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [5]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Низкое качество экспериментальных данных для соединения II, возможно, обусловлено двойниковой природой кристалла, однако попытка учесть двойникование с использованием программы TWINABS не удалась. На начальных этапах уточнения для атома Na^7 в структуре II наблюдался сильно увеличенный объем эллипсоида температурных смещений, по-видимому, из-за частичной занятости данной позиции. В дальнейшем атом Na^7 уточнялся с половинной кратностью, что соответствует балансу зарядов в структуре.

Атомы H молекул воды в структуре I локализованы из разностного Фурье-синтеза, позиции атомов уточнены с $U_{\text{H}} = 1.5U_{\text{экр}}(\text{O})$ и ограничением расстояний O–H и углов H–O–H. В структуре II атомы H не локализованы.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимен-

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

| Параметр | I | II |
|---|--|---|
| Формула | $\text{H}_4\text{O}_{22}\text{Na}_6\text{Mo}_4\text{Np}_2$ | $\text{H}_{10}\text{O}_{25}\text{Na}_6\text{Mo}_4\text{Np}_2$ |
| M | 1351.73 | 1405.78 |
| T , К | 100(2) | 293(2) |
| Сингония | Триклинная | Моноклиная |
| Пространственная группа | $P\bar{1}$ | $P2_1/c$ |
| Параметры ячейки: | | |
| a , Å | 6.4083(2) | 7.8794(2) |
| b , Å | 7.1423(2) | 23.6353(9) |
| c , Å | 23.9180(7) | 14.3062(5) |
| α , град | 90.340(1) | 90 |
| β , град | 90.154(1) | 105.910(2) |
| γ , град | 104.107(1) | 90 |
| V , Å ³ ; Z | 1061.68(5); 2 | 2562.21(15); 4 |
| $\rho_{\text{выч}}$, г/см ³ | 4.228 | 3.644 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹ | 8.560 | 7.105 |
| Количество измеренных/независимых отражений | 13462/6131 | 25905/7141 |
| Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ | 5144 | 5635 |
| Количество уточняемых параметров | 320 | 340 |
| $R(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$] | 0.0286; 0.0490 | 0.0809; 0.2081 |
| $R(F)$; $wR(F^2)$ [весь массив] | 0.0388; 0.0522 | 0.0981; 0.2212 |
| $GOOF$ | 0.988 | 1.032 |
| $\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, $e\cdot\text{Å}^{-3}$ | 1.185; -1.286 | 18.666; -3.968 |

та приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в структурах приведены в табл. 2 и 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депозиты CCDC 1885368, 1885369.

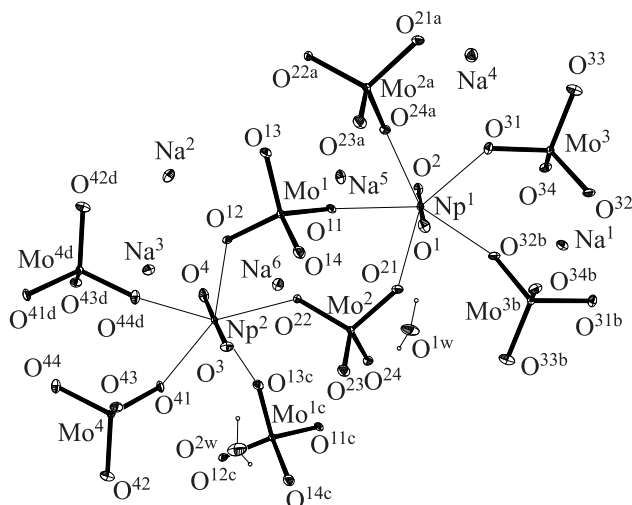


Рис. 1. Фрагмент структуры $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 50%-ной вероятностью. Операции симметрии: a – $(x, y - 1, z)$; b – $(1 - x, 1 - y, 1 - z)$; c – $(x, y + 1, z)$; d – $(1 - x, 2 - y, -z)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В молибдатных комплексах I (рис. 1) и II (рис. 2) по два кристаллографически независимых атома нептуния(V) имеют координационное окружение в виде пентагональных бипирамид, экваториальную плоскость которых образуют атомы кислорода пяти анионов MoO_4^{2-} .

В обеих структурах присутствуют по четыре независимых аниона MoO_4^{2-} , при этом два из них

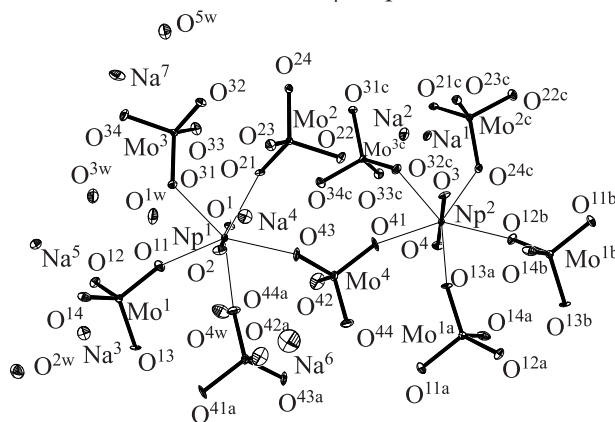


Рис. 2. Фрагмент структуры $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 30%-ной вероятностью. Операции симметрии: a – $(1 - x, 1 - y, 1 - z)$; b – $(1 + x, y, 1 + z)$; c – $(x, 1/2 - y, 1/2 + z)$.

Таблица 2. Некоторые длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**) и $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**II**)^a

| I | | | | II | | | |
|--|-----------------------|--|-----------------------|---|-----------------------|---|-----------------------|
| Связь | $d, \text{Å}$ | Связь | $d, \text{Å}$ | Связь | $d, \text{Å}$ | Связь | $d, \text{Å}$ |
| $\text{Np}^1\text{=O}^1$ | 1.855(4) | $\text{Np}^1\text{--O}^{24a}$ | 2.388(4) | $\text{Np}^1\text{=O}^1$ | 1.855(10) | $\text{Np}^1\text{--O}^{31}$ | 2.461(12) |
| $\text{Np}^1\text{=O}^2$ | 1.835(4) | $\text{Np}^1\text{--O}^{31}$ | 2.412(4) | $\text{Np}^1\text{=O}^2$ | 1.866(12) | $\text{Np}^1\text{--O}^{43}$ | 2.441(11) |
| $\text{Np}^1\text{--O}^{11}$ | 2.452(4) | $\text{Np}^1\text{--O}^{32b}$ | 2.486(4) | $\text{Np}^1\text{--O}^{11}$ | 2.413(12) | $\text{Np}^1\text{--O}^{44a}$ | 2.483(14) |
| $\text{Np}^1\text{--O}^{21}$ | 2.423(4) | | | $\text{Np}^1\text{--O}^{21}$ | 2.462(12) | | |
| $\text{Np}^2\text{=O}^3$ | 1.847(4) | $\text{Np}^2\text{--O}^{22}$ | 2.425(4) | $\text{Np}^2\text{=O}^3$ | 1.850(12) | $\text{Np}^2\text{--O}^{24c}$ | 2.506(11) |
| $\text{Np}^2\text{=O}^4$ | 1.840(4) | $\text{Np}^2\text{--O}^{41}$ | 2.456(4) | $\text{Np}^2\text{=O}^4$ | 1.845(12) | $\text{Np}^2\text{--O}^{32c}$ | 2.446(13) |
| $\text{Np}^2\text{--O}^{12}$ | 2.419(4) | $\text{Np}^2\text{--O}^{44d}$ | 2.391(4) | $\text{Np}^2\text{--O}^{12b}$ | 2.455(11) | $\text{Np}^2\text{--O}^{41}$ | 2.421(12) |
| $\text{Np}^2\text{--O}^{13c}$ | 2.419(4) | | | $\text{Np}^2\text{--O}^{13a}$ | 2.490(13) | | |
| $(\text{Mo}^1\text{--O})_{\text{средн}}$ | 1.767(4) | $(\text{Mo}^3\text{--O})_{\text{средн}}$ | 1.768(4) | $(\text{Mo}^1\text{--O})_{\text{средн}}$ | 1.751(13) | $(\text{Mo}^3\text{--O})_{\text{средн}}$ | 1.768(13) |
| $(\text{Mo}^2\text{--O})_{\text{средн}}$ | 1.762(4) | $(\text{Mo}^4\text{--O})_{\text{средн}}$ | 1.764(4) | $(\text{Mo}^2\text{--O})_{\text{средн}}$ | 1.772(12) | $(\text{Mo}^4\text{--O})_{\text{средн}}$ | 1.757(14) |
| Угол | $\omega, \text{град}$ | Угол | $\omega, \text{град}$ | Угол | $\omega, \text{град}$ | Угол | $\omega, \text{град}$ |
| $\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^2$ | 178.81(16) | $\text{O}^{21}\text{Np}^1\text{O}^{32b}$ | 69.69(12) | $\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^2$ | 178.9(6) | $\text{O}^{21}\text{Np}^1\text{O}^{31}$ | 71.9(4) |
| $\text{O}^{11}\text{Np}^1\text{O}^{24a}$ | 70.05(12) | $\text{O}^{24a}\text{Np}^1\text{O}^{31}$ | 72.44(13) | $\text{O}^{11}\text{Np}^1\text{O}^{31}$ | 71.6(4) | $\text{O}^{21}\text{Np}^1\text{O}^{43}$ | 74.2(4) |
| $\text{O}^{11}\text{Np}^1\text{O}^{21}$ | 72.63(12) | $\text{O}^{31}\text{Np}^1\text{O}^{32b}$ | 76.63(12) | $\text{O}^{11}\text{Np}^1\text{O}^{44a}$ | 72.0(5) | $\text{O}^{44a}\text{Np}^1\text{O}^{43}$ | 71.2(5) |
| $\text{O}^3\text{Np}^2\text{O}^4$ | 179.11(16) | $\text{O}^{13c}\text{Np}^2\text{O}^{41}$ | 69.77(12) | $\text{O}^3\text{Np}^2\text{O}^4$ | 178.8(6) | $\text{O}^{32c}\text{Np}^2\text{O}^{24c}$ | 71.1(4) |
| $\text{O}^{12}\text{Np}^2\text{O}^{22}$ | 72.38(12) | $\text{O}^{44d}\text{Np}^2\text{O}^{12}$ | 75.33(13) | $\text{O}^{12b}\text{Np}^2\text{O}^{13a}$ | 73.5(4) | $\text{O}^{41}\text{Np}^2\text{O}^{32c}$ | 73.1(5) |
| $\text{O}^{13c}\text{Np}^2\text{O}^{22}$ | 69.03(12) | $\text{O}^{44d}\text{Np}^2\text{O}^{41}$ | 73.81(13) | $\text{O}^{12b}\text{Np}^2\text{O}^{24c}$ | 71.7(4) | $\text{O}^{41}\text{Np}^2\text{O}^{13a}$ | 70.8(5) |
| $[\text{OMo}^1\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.44(19) | $[\text{OMo}^3\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.44(18) | $[\text{OMo}^1\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.5(7) | $[\text{OMo}^3\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.4(6) |
| $[\text{OMo}^2\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.46(18) | $[\text{OMo}^4\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.46(18) | $[\text{OMo}^2\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.4(6) | $[\text{OMo}^4\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.4(8) |

^a Операции симметрии: **I**: a – $(x, y - 1, z)$; b – $(1 - x, 1 - y, 1 - z)$; c – $(x, y + 1, z)$; d – $(1 - x, 2 - y, -z)$; **II**: a – $(1 - x, 1 - y, 1 - z)$; b – $(1 + x, y, 1 + z)$; c – $(x, 1/2 - y, 1/2 + z)$.

(атомы Mo^1 и Mo^2 в **I**, Mo^1 и Mo^4 в **II**) являются тридентатно-мостиковыми лигандами, два других – бидентатно-мостиковыми. В структуре **I** анионы MoO_4^{2-} связывают диоксокатионы NpO_2^+ в анионные слои, параллельные плоскости (011), в структуре **II** образуется анионный каркас.

В структуре **I** локализовано шесть кристаллографически независимых катионов Na^+ . Кислородное окружение атомов Na формируется в виде нерегулярных 5- и 6-вершинников (табл. 3). Однако, сравнительный анализ кислородного окружения внешнесферных катионов с использованием программы Toros Pro [6] показал, что в окружении атома Na^1 есть два контакта с атомами кислорода O^{31} и O^{32} , отвечающих слабому невалентному взаимодействию. Вклад такого взаимодействия составляет ~17% а контакты $\text{Na}\cdots\text{O}$ менее 3 Å, это позволяет описать КП атома Na^1 как 7-вершинник. Катионы Na^+ образуют прослойки между анионными слоями.

В структуре **II** найдено семь независимых катионов Na^+ , пять из которых находятся в общем поло-

жении. Катион с атомом Na^3 локализуется в центре инверсии, катион с атомом Na^7 находится в общем положении, но уточняется с кратностью 0.5, следовательно, на одну формульную единицу приходится шесть катионов Na^+ . Кислородное окружение атома Na^7 – сильно искаженный тетраэдр (табл. 3), остальные контакты превышают 3.2 Å. Анализ, проведенный с помощью программы Toros Pro, показал, что взаимодействие с атомами кислорода тетраэдра составляет только ~72%. С учетом слабого взаимодействия (контакт 3.272 Å) вклад увеличивается до ~78%, однако остальные контакты превышают 3.8 Å. Вероятно, несоответствие размеров свободного пространства и самого катиона Na^+ является причиной статистической разупорядоченности атома Na^7 в результате его смещения в слишком большой полости. Щелочные катионы в структуре **II** локализованы в полостях анионного каркаса, полиэдры Na связываются в трехмерный катионный каркас.

В структуре **I** присутствуют две молекулы воды, в структуре **II** – пять. Молекулы воды в структуре

Таблица 3. Длины связей в кислородном окружении катионов Na^+

| I | | | | II | | | |
|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|
| Связь | $d, \text{Å}$ | Связь | $d, \text{Å}$ | Связь | $d, \text{Å}$ | Связь | $d, \text{Å}$ |
| $\text{Na}^1\text{-O}^2$ | 2.301(4) | $\text{Na}^1\text{-O}^1$ | 2.585(4) | $\text{Na}^1\text{-O}^{34}$ | 2.358(15) | $\text{Na}^1\text{-O}^{33}$ | 2.557(16) |
| $\text{Na}^1\text{-O}^{33}$ | 2.333(4) | $\text{Na}^1\text{-O}^{31}$ | 2.957(4) | $\text{Na}^1\text{-O}^1$ | 2.382(14) | $\text{Na}^1\text{-O}^{23}$ | 2.589(15) |
| $\text{Na}^1\text{-O}^{34}$ | 2.378(4) | $\text{Na}^1\text{-O}^{32}$ | 2.966(4) | $\text{Na}^1\text{-O}^{3w}$ | 2.407(18) | $\text{Na}^1\text{-O}^{21}$ | 2.592(16) |
| $\text{Na}^1\text{-O}^{34}$ | 2.577(4) | | | | | | |
| $\text{Na}^2\text{-O}^{2w}$ | 2.340(5) | $\text{Na}^2\text{-O}^{12}$ | 2.410(4) | $\text{Na}^2\text{-O}^{22}$ | 2.360(15) | $\text{Na}^2\text{-O}^{1w}$ | 2.45(2) |
| $\text{Na}^2\text{-O}^{41}$ | 2.361(5) | $\text{Na}^2\text{-O}^{42}$ | 2.480(4) | $\text{Na}^2\text{-O}^3$ | 2.406(15) | $\text{Na}^2\text{-O}^{33}$ | 2.522(15) |
| $\text{Na}^2\text{-O}^{43}$ | 2.426(4) | | | $\text{Na}^2\text{-O}^{23}$ | 2.432(15) | $\text{Na}^2\text{-O}^{32}$ | 2.685(16) |
| $\text{Na}^3\text{-O}^4$ | 2.314(4) | $\text{Na}^3\text{-O}^{44}$ | 2.417(5) | $\text{Na}^3\text{-O}^{14}$ | 2.316(14)·2 | $\text{Na}^3\text{-O}^4$ | 2.484(13)·2 |
| $\text{Na}^3\text{-O}^{43}$ | 2.392(4) | $\text{Na}^3\text{-O}^{43}$ | 2.660(4) | $\text{Na}^3\text{-O}^{2w}$ | 2.426(16)·2 | | |
| $\text{Na}^3\text{-O}^{42}$ | 2.404(4) | $\text{Na}^3\text{-O}^3$ | 2.677(5) | | | | |
| $\text{Na}^4\text{-O}^{1w}$ | 2.361(5) | $\text{Na}^4\text{-O}^{31}$ | 2.519(4) | $\text{Na}^4\text{-O}^{1w}$ | 2.352(18) | $\text{Na}^4\text{-O}^{23}$ | 2.443(15) |
| $\text{Na}^4\text{-O}^{21}$ | 2.438(5) | $\text{Na}^4\text{-O}^{32}$ | 2.590(5) | $\text{Na}^4\text{-O}^1$ | 2.348(13) | $\text{Na}^4\text{-O}^{4w}$ | 2.50(2) |
| $\text{Na}^4\text{-O}^{34}$ | 2.445(4) | | | $\text{Na}^4\text{-O}^2$ | 2.369(15) | | |
| $\text{Na}^5\text{-O}^2$ | 2.383(4) | $\text{Na}^5\text{-O}^1$ | 2.424(4) | $\text{Na}^5\text{-O}^{14}$ | 2.324(16) | $\text{Na}^5\text{-O}^3$ | 2.404(14) |
| $\text{Na}^5\text{-O}^{23}$ | 2.401(4) | $\text{Na}^5\text{-O}^{14}$ | 2.441(5) | $\text{Na}^5\text{-O}^{3w}$ | 2.375(16) | $\text{Na}^5\text{-O}^4$ | 2.407(14) |
| $\text{Na}^5\text{-O}^{11}$ | 2.418(4) | | | $\text{Na}^5\text{-O}^{33}$ | 2.382(15) | $\text{Na}^5\text{-O}^{5w}$ | 2.47(2) |
| $\text{Na}^6\text{-O}^{14}$ | 2.372(4) | $\text{Na}^6\text{-O}^{22}$ | 2.523(4) | $\text{Na}^6\text{-O}^{4w}$ | 2.38(2) | $\text{Na}^6\text{-O}^{4w}$ | 2.63(3) |
| $\text{Na}^6\text{-O}^3$ | 2.393(4) | $\text{Na}^6\text{-O}^{23}$ | 2.554(5) | $\text{Na}^6\text{-O}^{42}$ | 2.37(3) | $\text{Na}^6\text{-O}^2$ | 2.63(2) |
| $\text{Na}^6\text{-O}^4$ | 2.497(4) | | | $\text{Na}^6\text{-O}^{43}$ | 2.52(2) | | |
| | | | | $\text{Na}^7\text{-O}^{5w}$ | 2.37(3) | $\text{Na}^7\text{-O}^{42}$ | 2.46(3) |
| | | | | $\text{Na}^7\text{-O}^{34}$ | 2.36(2) | $\text{Na}^7\text{-O}^{22}$ | 2.64(2) |

Таблица 4. Водородные связи в структуре I

| $D\text{-H}\cdots A$ | $D\text{-H}, \text{Å}$ | $\text{H}\cdots A, \text{Å}$ | $D\cdots A, \text{Å}$ | $D\text{-H}\cdots A, \text{град}$ | Операция симметрии для A |
|---|------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) | | | | | |
| $\text{O}^{1w}\text{-H}^1\cdots\text{O}^1$ | 0.837(19) | 1.97(2) | 2.790(5) | 165(6) | $x, y + 1, z$ |
| $\text{O}^{1w}\text{-H}^2\cdots\text{O}^{23}$ | 0.837(19) | 2.16(4) | 2.933(6) | 154(7) | |
| $\text{O}^{2w}\text{-H}^3\cdots\text{O}^3$ | 0.844(19) | 1.93(2) | 2.737(5) | 161(6) | |
| $\text{O}^{2w}\text{-H}^4\cdots\text{O}^{14}$ | 0.853(19) | 2.13(3) | 2.964(6) | 165(6) | |

I образуют водородные связи с атомами кислорода диоксокатионов NpO_2^+ и анионов MoO_4^{2-} одного слоя (табл. 4).

В обеих структурах I и II на два кристаллографически независимых диоксокатиона приходится четыре независимых аниона. В обоих соединениях два молибдат-иона являются тридентатно-мостиковыми лигандами и два – бидентатно-мостиковыми, но структура I слоистая, структура II – каркасная.

Сравним строение анионного слоя I (рис. 3, а) и анионного каркаса II (рис. 3, б). В слое каждый атом Np связывается с пятью атомами Mo, а атомы Mo связываются с двумя или с тремя атомами Np. В слое можно выделить металлоциклы на основе тридентатных молибдат-ионов (атомы $\text{Np}^1, \text{Mo}^1, \text{Np}^2, \text{Mo}^2$), которые объединяются в цепочки вдоль направления [010] в кристалле. Металлоциклы с бидентатными молибдат-ионами (атомы $\text{Np}^1, \text{Mo}^3, \text{Np}^1, \text{Mo}^3$ или атомы $\text{Np}^2, \text{Mo}^4, \text{Np}^2, \text{Mo}^4$) объединяют металлоциклы с тридентатными анионами

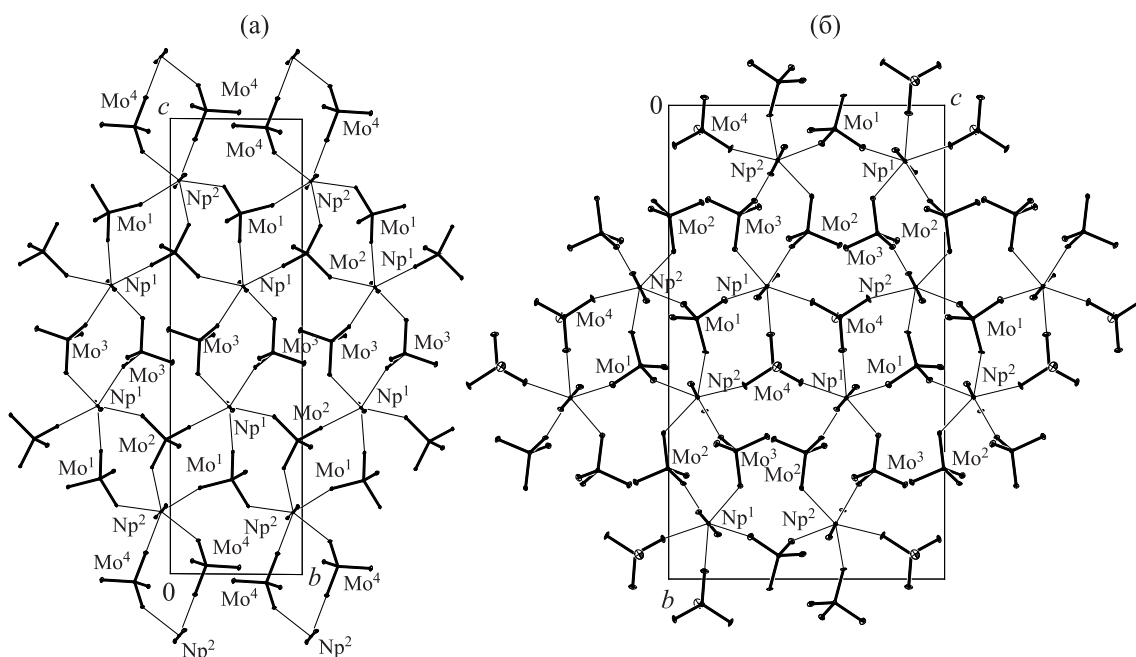


Рис. 3. Проекция в направлении [100]: (а) анионного слоя в структуре I, (б) анионного каркаса в структуре II.

вдоль направления [001]. В слоях также присутствуют циклы с восемью атомами металла, включающие четыре атома Np и четыре атома Mo.

Точно такое же число связей между атомами Np и Mo образуется в анионном каркасе II (рис. 3, б). В кристалле сохраняются цепочки из металлоциклов на основе тридентатных молибдат-ионов [атомы Np¹, Mo⁴, Np², Mo¹; атомы Np¹, Mo⁴, Np¹, Mo⁴; атомы Np², Mo¹, Np², Mo¹], на рисунке они вытянуты вдоль направления [001]. Циклы на основе восьми атомов металла размыкаются, а металлоциклы на основе бидентатных молибдат-ионов (атомы Np¹, Mo², Np², Mo³) соединяют цепочки в каркас.

Для удобства сравнения нагляднее структуры I и II представить в виде сетки на основе только атомов Np (рис. 4). В кристалле I полуправильная [7] 5-связанная сетка (3³4²) состоит из 3- и 4-угольников, расположенных рядами вдоль направления [010] (рис. 4, а). Атомы Np¹ и Np² являются узлами 3-угольников, 4-угольники образованы только атомами Np¹ или только атомами Np².

Трехмерная сетка из атомов Np в кристалле II также является 5-связанной и состоит из 3- и 6-угольников. Ряды из 3-угольников сохраняются, они лежат в диагональной плоскости (101), в рядах из 4-угольников половина связей Np¹…Np² размыкается с образованием 6-угольников в этой же плоскости. Сетка, лежащая в плоскости (101) изображена пунктирными линиями на рис. 4, б, сплошными линиями изображен фрагмент со-

седней параллельной сетки. Связи Np¹…Np², образованные вдоль направления [010], «сшивают» цепочки 3-угольников из соседних слоев, также с образованием 6-угольников (изображены жирными пунктирными линиями). В результате формируется трехмерная сетка (3³6²).

Различие в строении соединений с соотношением 1 : 2 обусловлено присутствием в структуре II в циклах с участием бидентатно-мостиковых молибдат-ионов кристаллографически неэквивалентных атомов нептуния. В кристалле I бидентатно-мостиковые молибдат-ионы объединяют кристаллографически эквивалентные атомы нептуния: атом Mo³ связан с двумя атомами Np¹, а атом Mo⁴ – с двумя атомами Np² (рис. 3, а). В кристалле II оба бидентатных молибдат-иона объединяют разные атомы – Np¹ и Np² (рис. 3, б), что позволяет разомкнуть восьмичленный цикл. Кроме того, возможной причиной различия в строении комплексов может быть увеличение числа молекул воды в структуре II. Все молекулы воды включены в гидратные оболочки катионов Na⁺, создавая конкуренцию атомам кислорода молибдат-ионов.

Из ранее изученных молибдатов с соотношением 1 : 2 известно соединение K₃NpO₂(MoO₄)₂ [8]. Структура слоистая, два независимых молибдат-иона, би- и тридентатно-мостиковый, связываются с катионами NpO₂⁺ в анионные слои, такие же, как в структуре I. Катионы K⁺ располагаются в межслоевом пространстве.

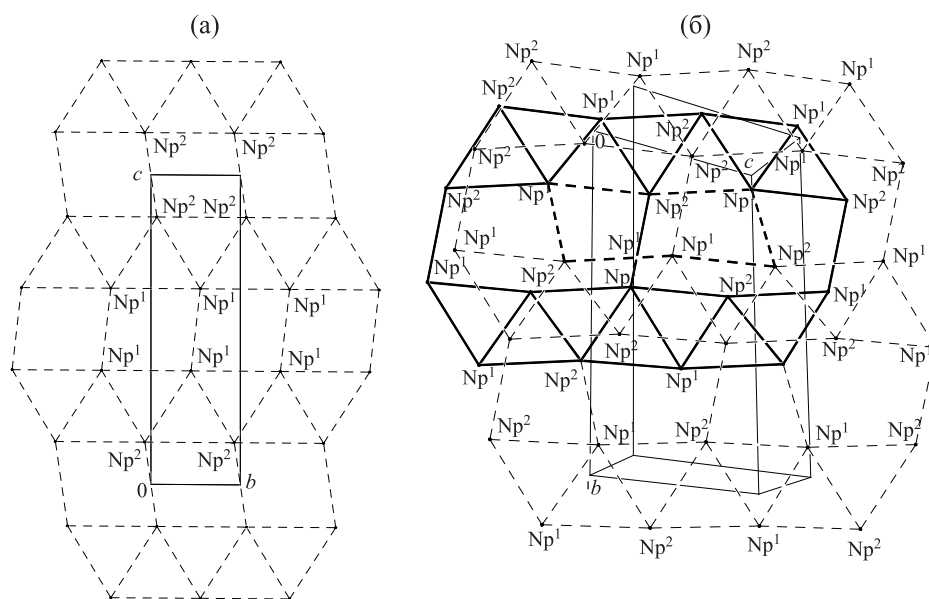


Рис. 4. Сетки на основе атомов Np: (а) двумерная сетка $3^3 4^2$ в структуре I, проекция в направлении [100]; б – трехмерная сетка $3^3 6^2$ в структуре II.

В следующем соединении – $K_4(H_5O_2)[(NpO_2)_3(MoO_4)_4] \cdot 4H_2O$ [9] – основу структуры составляют анионные слои, подобные найденным в I, т. е. в слоях соотношение $NpO_2^+ : MoO_4^{2-} = 1 : 2$. В межслоевом пространстве локализируются однозарядные катионы NpO_2^+ , K^+ и гидроксония $H_5O_2^+$. КК взаимодействие между нептуноильными группировками в межслоевом пространстве и в слое стягивает слои в структуру, расстояние $Np \cdots Np$ равно 4.130 Å. КП атома Np^1 в межслоевом пространстве – тетрагональная бипирамида. Два независимых аниона MoO_4^{2-} являются тридентатно-мостиковыми лигандами.

Таким образом, исследовано строение двух молибдатов Np(V) с катионами Na^+ во внешней сфере с соотношением $NpO_2^+ : MoO_4^{2-} = 1 : 2$. В обоих соединениях КП атомов нептуния – пентагональные бипирамиды, в которых экваториальную плоскость формируют атомы кислорода молибдатоионов. Структура I имеет слоистое строение, в структуре II основной мотив строения – анионный каркас. Образование каркасной структуры в комплексе II является, по-видимому, необычным фактом, обусловленным различием в I и II состава металлоциклов, построенных на основе бидентатно-мостиковых молибдатоионов, и включением в состав соединения II большего числа молекул воды.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего об-

разования Российской Федерации (тема № АА-АА-А18-118040590105-4) и Программой 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов».

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 4. С. 304.
2. Григорьев М.С., Батулин Н.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А. // Коорд. хим. 1994. Т. 20, № 7. С. 552.
3. Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
4. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112.
5. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
6. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14, N 7. P. 3576.
7. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1987. Т. 1. 408 с.
8. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 5. С. 7.
9. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Батулин Н.А., Регель Л.Л. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 4. С. 19.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИТРАТА КАРБАМИДА В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ УРАНА

© 2020 г. Ю. В. Островский^{a,b,*}, Г. М. Заборцев^a, Д. Ю. Островский^a

^a НПЦ «ЭЙДОС», 630075, Новосибирск, ул. Богдана Хмельницкого, 2

^b Новосибирский государственный технический университет, 630073, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20

*e-mail: ostrovsky@sibmail.com

Получена 18.02.2020, после доработки 03.06.2020, принята к публикации 04.06.2020

Исследовано влияние добавки нитрата карбамида в экстракционном аффинаже урана на емкость экстрагента (23%-ный ТБФ в органическом разбавителе), полноту реэкстракции урана из насыщенного экстрагента, а также остаточную концентрацию урана в азотнокислом рафинате. В экспериментах использовали нитратно-карбамидный и азотнокислый растворы, содержащие нитрат уранила $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$, полученный при растворении закиси-оксида урана (U_3O_8). Реэкстракцию урана проводили подкисленной водой при pH 3. Установлено, что емкость экстрагента по урану для нитратно-карбамидного и азотнокислого растворов сопоставима, что позволяет использовать нитрат карбамида в качестве высаливателя уранилнитрата. Остаточная концентрация урана в рафинате после карбамидной денитрации не превышает 13.6–14.1 мг/л. Раствор аммонийнокарбонатных солей также обеспечивает полноту твердофазной реэкстракции урана из экстрагента, насыщенного в нитратно-карбамидном растворе. Накопление нитрата карбамида в технологическом цикле отсутствует при кислотности исходного раствора 0.4–0.6 моль/л. Рассчитана температура устойчивости исследуемой системы. Предложен процесс гидролиза нитрата карбамида до нитрата аммония при повышенном давлении. Полученный раствор после коррекции кислотности может быть использован в качестве десорбирующего реагента в процессе сорбционного аффинажа урана технологии подземного выщелачивания урана.

Ключевые слова: аффинаж урана, карбамидная денитрация рафинатов, нитрат карбамида, экстракция урана, гидролиз нитрата карбамида, нитрат аммония, подземное выщелачивание урана

DOI: 10.31857/S0033831120050093

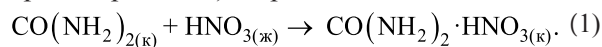
ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных экологических задач на предприятиях фабрики ядерного топлива, использующих в своем технологическом цикле АДУ-процесс (аммоний диуранат), является денитрация рафинатов азотнокислого аффинажа урана.

Содержание азотной кислоты в экстракционных рафинатах может достигать 4 моль/л, поэтому перед сбросом стоков в хвостохранилище избыточную кислотность рафинатов нейтрализуют щелочным агентом, как правило, гидроксидом кальция. Однако этот прием не приводит к снижению поступления в хвостохранилище жидких радиоактивных отходов нитрат-ионов, которые активно способствуют миграции тяжелых и радиоактивных металлов в прилегающем почвенном слое.

Для того чтобы снизить поступление нитрат-ионов, необходимо снизить концентрацию свобод-

ной азотной кислоты, находящейся в рафинате, что может быть осуществлено методом карбамидной денитрации [1–5]. При добавке карбамида в азотнокислый рафинат образуется малорастворимый моносольват карбамида с азотной кислотой (нитрата карбамида) по реакции:



Нитрат карбамида представляет собой кристаллическое соединение (комплекс включения или аддукт) [6], поэтому он практически не загрязняется примесями, содержащимися в рафинате [3], и легко отделяется от водной фазы.

Поскольку другие методы денитрации азотнокислых растворов отличаются высокой энергоемкостью [7, 8], низкой производительностью процесса [9] или образованием трудноутилизуемых полупродуктов [10], технология карбамидной

Таблица 1. Состав исходных урансодержащих растворов

| Вещество | Растворы, г/л | |
|--|----------------------|--------------|
| | нитратно-карбамидный | азотнокислый |
| UO ₂ (NO ₃) ₂ (по U) | 70.0 | 70.0 |
| HNO ₃ | 30.0 | 30.0 |
| CO(NH ₂) ₂ ·HNO ₃ | 75.0 | – |

денитрации рафинатов азотнокислого аффинажа урана представляет определенный практический интерес. При карбамидной денитрации экстракционных рафинатов происходит образование и накопление осадка нитрата карбамида, количество которого зависит от исходной кислотности рафинатов. Нитрат мочевины можно использовать в процессах растворения урановых концентратов (U₃O₈) в качестве высаливателя в экстракционном аффинаже урана [11, 12] или для синтеза нитрата аммония, используемого при десорбции урана из смол при подземной добыче урана [13].

В данной статье авторы публикуют результаты исследований по использованию нитрата карбамида в данных процессах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве экстрагента использовали 23%-ный ТБФ в органическом разбавителе. Нитрат карбамида [CO(NH₂)₂·HNO₃] получали по методике, изложенной в работе [3], при этом использовали карбамид и азотную кислоту марки х.ч. Концентрацию

Таблица 2. Условия экстракции урана из нитратно-карбамидного и азотнокислого растворов

| Параметр | Значение |
|----------------------------------|--|
| Экстрагент | 23%-ный ТБФ в органическом разбавителе |
| Соотношение фаз на экстракции | O : B = 1 : 1 |
| Время контакта фаз на экстракции | 5 мин |
| Число ступеней экстракции | 4 ступени |
| Температура экстракции | 20°C |
| Частота вращения мешалки | 1000 мин ⁻¹ |

урана определяли фотоколориметрическим методом по стандартным методикам с использованием Арсеназо III. Концентрацию уранилнитрата рассчитывали по содержанию урана(VI). Содержание нитрата карбамида рассчитывали по общему азоту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах использовали экстрагент (23% ТБФ в органическом разбавителе), нитрат карбамида [CO(NH₂)₂·HNO₃] получали по методике, изложенной в работе [3], при этом использовали карбамид и азотную кислоту марки ХЧ. Концентрацию урана определяли фотоколориметрическим методом по стандартным методикам с использованием реагента Арсеназо III. Концентрацию уранилнитрата рассчитывали по содержанию урана(VI). Содержание нитрата карбамида рассчитывали по общему азоту.

Использование нитрата карбамида в аффинаже урана. При использовании нитрата карбамида в экстракционном аффинаже урана важно знать влияние карбамида на изменение емкости

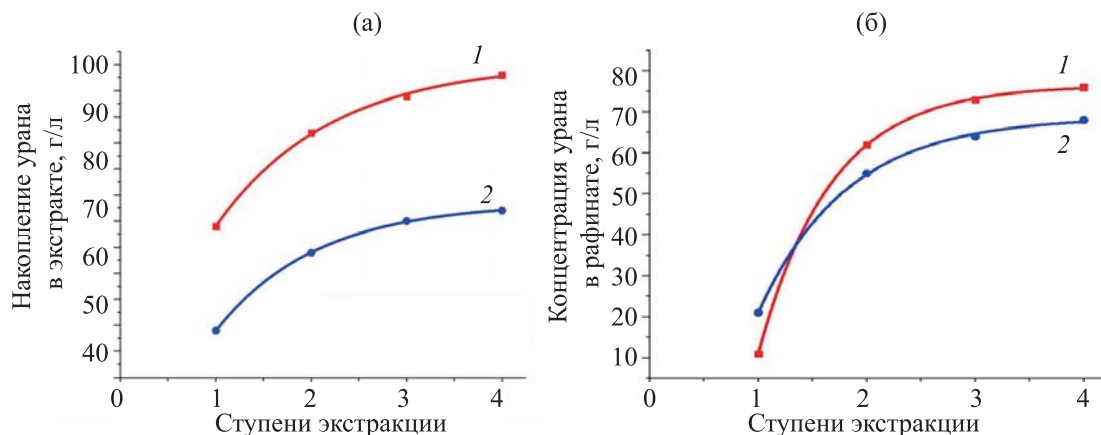


Рис. 1. Экстракция урана из (1) нитратно-карбамидного и (2) азотнокислого растворов. а – накопление урана в экстракте, б – остаточная концентрация урана в рафинате.

Таблица 3. Параметры экстракционной обработки нитратно-карбамидного и азотнокислого урансодержащих растворов

| Раствор | Номер ступени экстракции | Время расслаивания фаз, с |
|----------------------|--------------------------|---------------------------|
| Нитратно-карбамидный | 1 | 124 |
| | 2 | 120 |
| | 3 | 120 |
| | 4 | 60 |
| Азотнокислый | 1 | 184 |
| | 2 | 180 |
| | 3 | 150 |
| | 4 | 175 |

экстрагента по урану, полноту реэкстракции урана из насыщенного экстрагента при использовании карбамида, а также на остаточную концентрацию урана в рафинате.

Влияние карбамида на емкость экстрагента по урану. В экспериментах по экстракции экстрагент приводили в контакт последовательно с несколькими порциями свежего нитратно-карбамидного [система $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-HNO}_3\text{-HNO}_3$] или азотнокислого [система $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$] растворов, содержащих $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, полученный при растворении закиси-окиси урана (U_3O_8). Составы исходных растворов представлены в табл. 1.

Условия экспериментов по экстракции урана из нитратно-карбамидного и азотнокислого растворов представлены в табл. 2.

Параметры экстракционной обработки растворов представлены в табл. 3, а результаты экспериментов – на рис. 1. Из данных табл. 3 следует, что по мере насыщения экстрагента ураном в нитратно-карбамидном растворе расслаивание фаз ускоряется до 60 с.

При экстракции урана из нитратно-карбамидного раствора емкость экстрагента по урану достигает 98.0 г/л, а из азотнокислого раствора – 72 г/л, что объясняется большей кислотностью исходного нитратно-карбамидного раствора.

Полнота реэкстракции урана. Насыщение экстрагента по урану [система $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$] приводили в соответствие с условиями, указанными в табл. 2. Состав исходных растворов представлен в табл. 1

Твердофазную реэкстракцию урана проводили в 2 ступени с использованием на каждой ступени свежего раствора аммонийнокарбонатных солей

Таблица 4. Условия твердофазной реэкстракции урана

| Параметр | Значение |
|-------------------------------------|--|
| Экстрагент | 23%-ный ТБФ в органическом разбавителе |
| Реэкстрагент | Раствор 17.5 мас% аммонийнокарбонатных солей + 5 мас% NH_4OH |
| Соотношение фаз на реэкстракции | $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$ |
| Время контакта фаз при реэкстракции | 30 мин |
| Число ступеней реэкстракции | 2 ступени |
| Температура реэкстракции | 20°C |
| Частота вращения мешалки | 1000 мин^{-1} |

[14]. Условия экспериментов по реэкстракции урана представлены в табл. 4.

При твердофазной реэкстракции урана из насыщенного экстракта на первой ступени извлекается не менее 95.5% урана, а на второй ступени – до 4.5% урана. Эти результаты позволяют утверждать, что присутствие нитрата карбамида в исходном растворе не препятствует количественному извлечению урана из экстракта.

Остаточная концентрация урана в рафинате при использовании нитрата карбамида. Для установления влияния карбамида на остаточную концентрацию урана в рафинате были проведены эксперименты по экстракции урана из нитратно-карбамидного [система $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$] и азотнокислого [система $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$] растворов, содержащих 70 г/л урана в виде нитрата уранила, полученного при растворении закиси-окиси урана (U_3O_8).

В ходе экспериментов использовали один и тот же раствор, который приводили в контакт с порцией свежего экстрагента, содержащего 27.7 г/л HNO_3 . Составы исходных водных растворов представлены в табл. 1, а условия экспериментов – в табл. 2.

В результате 4 ступеней экстракции остаточная концентрация рафинатов по урану снижается соответственно до 13.6 и 14.1 мг/л.

При охлаждении рафината, полученного после 4-й ступени экстракции из нитратно-карбамидного раствора, до 0°C, выпадает плотный осадок нитрата карбамида (25–30% от объема раствора), который можно утилизировать или повторно ис-

Таблица 5. Составы экстракционных рафинатов

| Вещество | Размерность | Рафинат № 1 | Рафинат № 2 |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| HNO ₃ | моль/л | 2.0 | 2.0 |
| Al ³⁺ | г/л | – | 25–35 |
| F ⁻ | г/л | – | 25–40 |
| U _{общ} | мг/л | 50 | 50 |

пользовать в процессах экстракционного аффинажа урана или растворения урановых концентратов. Граница температурной устойчивости системы для данного рафината, рассчитанная по методике, представленной в работе [15], составляет 3.8°C.

Анализ накопления нитрата карбамида при экстракционном аффинаже урана. Схема экстракционного аффинажа урана с использованием нитрата карбамида предусматривает растворение урановых концентратов в азотной кислоте, подкисление полученного раствора нитратом карбамида, экстракцию урана, а затем карбамидную денитрацию рафината с получением осадка нитрата карбамида и его возврата в голову технологического процесса [12]. Оптимальными для проведения предложенного процесса являются условия, когда весь нитрат карбамида, образующийся в процессе карбамидной денитрации экстракционных рафинатов, возвращается в технологический цикл.

Оценку накопления избытка нитрата карбамида при экстракционном аффинаже урана проводили в условиях, когда растворение урановых концентратов происходит при избытке азотной кислоты в интервале 0.0–2.0 моль/л, а доводка концентрация азотной кислоты в рафинате до 2.0 моль/л обеспечивается добавкой нитрата карбамида.

Составы использованных экстракционных рафинатов (№ 1 и № 2) приведены в табл. 5. Высокое содержание алюминия и фтора в составе рафината № 2 обусловлено проведением АДУ-процесса.

Степени извлечения азотной кислоты в виде CO(NH₂)₂·HNO₃ и остаточное содержание HNO₃ при карбамидной денитрации рафинатов представлены в табл. 6.

Установлено, что при кислотности исходного раствора, образующегося при растворении урановых концентратов, 0.4–0.6 моль/л, доведении его по кислотности до 2.0 моль/л и последующей денитрации рафинатов карбамидом накопление нитрата карбамида в технологическом цикле практически отсутствует. В этих условиях весь образующийся нитрат карбамида может быть использован как донор азотной кислоты в процессах

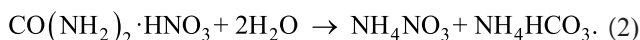
Таблица 6. Показатели карбамидной денитрации рафинатов

| Характеристика | Рафинат № 1 | Рафинат № 2 |
|--|-------------|-------------|
| Степень извлечения HNO ₃ в виде CO(NH ₂) ₂ ·HNO ₃ , % | 70 | 80 |
| Остаточное содержание HNO ₃ , моль/л | 0.6 | 0.4 |

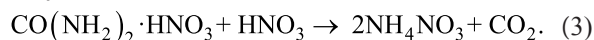
растворения урановых концентратов и коррекции кислотности исходного раствора перед экстрагированием урана трибутилфосфатом в органическом разбавителе.

Использование продукта гидролиза нитрата карбамида в технологии подземного выщелачивания урана. При кислотности исходного раствора более 2.0 моль/л накопление нитрата карбамида неизбежно, что создаст определенные сложности с его хранением и дальнейшим использованием. Радикальным решением этой проблемы может быть его поставка в твердом виде на площадки подземного выщелачивания урана с последующим гидролизом нитрата карбамида до нитрата аммония при атмосферном или повышенном давлении [16].

Нитрат карбамида гидролизуется в нитрат аммония по реакции



Термодинамические расчеты, подтверждающие возможность и эффективность проведения реакции (2) при повышенной температуре и давлении, представлены авторами в работе [16]. Поскольку бикарбонат аммония термически неустойчив и при небольшом нагревании распадается на аммиак, воду и углекислый газ, то для связывания выделяющегося аммиака в раствор добавляют азотную кислоту:



Полученный раствор нитрата аммония после коррекции pH можно использовать в качестве десорбирующего реагента для процесса сорбционного аффинажа урана на предприятиях подземного выщелачивания урана [13], например, АО «ДАЛУР» (Курганская обл.) [17]. В этом случае уранодобывающим предприятиям можно отказаться от закупки значительной части дорогостоящего товарного нитрата аммония при сохранении качества получаемой закиси-окиси урана. Процесс гидролиза нитрата карбамида может быть наиболее эффективно реализован при повышенном давлении.

В ходе экспериментальных работ использовали растворы, составы которых представлены в табл. 7.

Таблица 7. Состав используемых растворов (г/л)

| Вещество | Раствор № 1 | Раствор № 2 |
|---|-------------|-------------|
| $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ | 200 | 200 |
| HNO_3 | – | 100 |

Процесс гидролиза нитрата карбамида при повышенной давлении проводили в течение 4 ч в лабораторном автоклаве объемом 70 мл (материал – сталь 12X18H10T) при температуре 150°C. В процессе гидролиза давление в автоклаве возрастало до 20–25 атм. Результаты исследования представлены на рис. 2.

Как видно из данных рис. 2, процесс автоклавного гидролиза протекает количественно, а добавка азотной кислоты с целью увеличения выхода нитрата аммония до теоретического ускоряет процесс в 2 раза.

ВЫВОДЫ

Использование нитрата карбамида в качестве донора азотной кислоты не ухудшает показателей экстракционного аффинажа урана по сравнению с традиционной схемой, однако экологические характеристики предлагаемой схемы значительно лучше. Образующийся в процессе денитрации экстракционных рафинатов нитрат карбамида может быть возвращен в голову технологического цикла или выведен из него и гидролизован в автоклаве до нитрата аммония, используемого в процессах сорбционного аффинажа урана.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

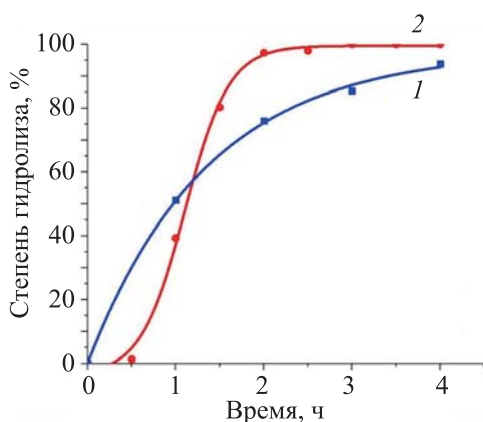


Рис. 2. Зависимость степени гидролиза нитрата карбамида от времени при $T = 150^\circ\text{C}$: (1) раствор № 1, (2) раствор № 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молодкин А.К., Эллерт Г.В., Иванова О.М., Скотникова Г.А. // ЖНХ. 1967. Т. 12, № 4. С. 947.
2. Narayanan Kutty T.R., Vasudeva Murthy A.R. // Indian J. Chem. 1973. Vol. 11, N 3. P. 253.
3. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Шпак А.А., Якобчук С.П., Александров А.Б., Хлытин А.Л., Гусев А.А. // Радиохимия. 2004. Т. 46, № 3. С. 232.
4. Островский Ю.В., Заборцев Г.М. // Вестник УГТУ-УПИ. Радиохимия. Тр. II Уральской конф. Екатеринбург, 2004. С. 134.
5. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Шпак А.А., Александров А.Б., Сайфутдинов С.Ю., Дробяз А.И., Хлытин А.И. Патент RU 2253161. Оpubл. 27.05.2005. // Б.И. 2005. № 15.
6. Нурахметов Н.Н. // Итоги науки и техники. Сер.: Физ. химия. 1989. № 4. С. 64.
7. Жильбер Ш., Антуан Ф., Сильви Д. Патент RU 2179761. Оpubл. 20.02.2002 // Б.И. 2002. № 5.
8. Квэкенбуш А.Б. Патент RU 2061671. Оpubл. 10.06.1996 // Б.И. 1996. № 16.
9. Васильев Ю.Б., Эвентов В.Л., Громыко В.А., Гададьмов В.Б. // Итоги науки и техники. Сер.: Электрохимия. 1990. Т. 31. С. 55.
10. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 3: Меди сульфиды–Полимерные красители / Под ред. Кнунянц И.Л., Зефирова Н.С., Кулова Н.Н., Золотова Ю.А., Кабанова В.А., Калечиц И.В., Колотыркин Я.М., Коптюг В.А., Кутепов А.М., Малюсов В.А., Нефедов О.М., Тальрозе В.Л., Спиринов А.С., Степанов Н.Ф., Шолле В.Д., Ягодин Г.А. М.: Сов. энциклопедия, 1992. С. 639.
11. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Александров А.Б., Дробяз А.И., Сайфутдинов С.Ю., Хлытин А.Л. Патент RU 2295168. Оpubл. 10.03.2007 // Б.И. 2007. № 7.
12. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Чапаев И.Г., Александров А.Б., Сайфутдинов С.Ю., Хлытин А.Л. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 1. С. 30.
13. Емельянов В.С., Евстюхин А.И. Металлургия ядерного горючего. М.: Атомиздат, 1968. 2-е изд. С. 207.
14. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н. Технология урана. М.: Гос. изд-во литературы в области атомной науки и техники, 1961. С. 234.
15. Голощанов Р.Г., Дедов Н.В., Дорда Ф.Л., Скотникова В.Н. // Тез. докл. Второй Рос. конф. по радиохимии. Димитровград: НИИАР, 1997. С. 214.
16. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Жерин И.И., Островский Д.Ю., Егоров Н.Б. // Альтернативная энергетика и экология. 2017. № 13–15 (225–227). С. 101.
17. Санников В.Н., Луценко Н.И. // Горный журн. 2017. № 8. С. 23.

РАДИОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА РЕАКТОРА ВВЭР-440

© 2020 г. В. Н. Момотов*, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков, В. Н. Куприянов

*Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, 9;
e-mail: momotov@niiar.ru

Получена 10.06.2019, после доработки 28.06.2019, принята к публикации 01.07.2019

Представлены результаты радиохимического анализа 8 образцов ядерного топлива, облученного в реакторе ВВЭР-440. Описаны процедуры радиохимического выделения и анализа нуклидов урана, плутония, америция, кюрия, неодима, цезия, церия, самария, европия, гадолиния, нептуния с применением радиохимических и инструментальных методик, включающих ионообменную хроматографию, альфа-, гамма-, масс-спектрометрию. Приведены данные по изотопному составу, массовому содержанию нуклидов и выгоранию топлива, рассчитанные методом тяжелых атомов и по накоплению мониторов выгорания $^{145+146}\text{Nd}$, ^{148}Nd .

Ключевые слова: облученное ядерное топливо (ОЯТ), ВВЭР-440, радиохимический анализ, кредит выгорания, хроматографическое разделение элементов, изотопный состав, массовое содержание нуклидов, монитор выгорания, величина выгорания ОЯТ, масс-спектрометрия, альфа-, гамма-спектрометрия

DOI: 10.31857/S003383112005010X

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени в российской и мировой ядерной энергетике накопились значительные объемы облученного ядерного топлива, эффективное обращение с которыми рассматривается как одно из основных направлений повышения ядерной, радиационной безопасности и экономической эффективности АЭС [1, 2]. Одним из путей оптимизации обращения с ОЯТ является увеличение загрузки отработавшего топлива в транспортные контейнеры, водные и сухие хранилища. Повышение емкости хранилищ отработавшего ядерного топлива за счет более плотного размещения в них ОТВС возможно при безусловном и неукоснительном выполнении всех требований безопасности. [3].

Для обоснования ядерной безопасности используют подход, согласно которому содержание делящихся нуклидов в ОЯТ приравнивается к их содержанию в исходном необлученном топливе. Вместе с тем, в процессе облучения концентрация делящихся материалов в топливе уменьшается и происходит накопление нуклидов, поглощающих

нейтроны. Несмотря на простоту использования данного подхода, излишний консерватизм расчетов приводит к уменьшению количества ТВС, которые возможно разместить в мокрых или сухих хранилищах [4, 5].

Для обоснования ядерной безопасности при транспортировке, хранении и переработке ОЯТ с учетом реального изменения нуклидного состава топлива в процессе облучения используется кредит выгорания [4–9] – подход, в котором учитывается снижение реактивности ОЯТ в результате изменения состава топлива в процессе облучения. Расчеты с использованием данного подхода учитывают уменьшение делящихся материалов в процессе облучения, в первую очередь ^{235}U и ^{238}U , накопление поглотителей нейтронов, например, ^{149}Sm и ^{157}Gd , и образование делящихся нуклидов, таких как ^{239}Pu и ^{241}Pu .

Для обоснования возможного повышения плотности упаковки отработавшего топлива с учетом кредита выгорания необходима верификация расчетных кодов [10]. Целью данной работы является получение массива экспериментальных данных

Таблица 1. Характеристики образцов, вырезанных из твэлов

| № образца | Расчетное выгорание, МВт·сут/(кг $U_{исх}$) | Начальное обогащение по ^{235}U , % | Координата от низа твэла, мм |
|-----------|---|--|---------------------------------|
| 182 | 42.3 | 3.592 | 100 |
| 21 | 42.3 | 3.592 | 1000 |
| 69 | 42.3 | 3.592 | 2150 |
| 149 | 43.8 | 3.585 | 1000 |
| 162 | 45.7 | 3.585 | 1000 |
| 135 | 49.3 | 3.592 | 100 |
| 79 | 49.3 | 3.592 | 1000 |
| 57 | 49.3 | 3.592 | 2150 |

по изотопному составу, массовому содержанию нуклидов и величинам выгорания топлива ВВЭР-440, необходимых для последующей верификации расчетных кодов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования изотопного состава и массового содержания нуклидов выбрана ОТВС с урановым оксидным топливом, облучавшаяся в реакторе ВВЭР-440 в течение 1109.7 эффективных суток до среднего выгорания 38.5 МВт·сут/(кг U) на 4-м блоке Нововоронежской АЭС. Величина выгорания топлива в твэлах указанной ОТВС предварительно определена методом гамма-сканирования по накоплению нуклида ^{137}Cs . По результатам проведенных измерений отобраны четыре твэла: по одному с максимальным и минимальным выгоранием, два с промежуточными значениями выгорания. Из твэлов с максимальным и минимальным значениями выгорания вырезаны по три образца, из твэлов со средним значением выгорания – по одному. Координаты отбора образцов по длине твэлов определены с погрешностью ± 1 мм. Характеристики образцов, взятых для проведения разрушающего радиохимического анализа, представлены в табл. 1.

Определение нуклидного состава тяжелых атомов, продуктов деления и выгорания проводили в соответствии со схемой, представленной на рис. 1. Процедура радиохимического анализа включает в себя следующие процедуры: взвешивание образца; растворение анализируемого образца; альфа-, гамма-спектрометрический анализ исходного раствора; радиохимическое разделение U , Pu , Ce , Nd , Sm , Eu , Gd , Am , Cm и Cs для масс-спектрометрических измерений изотопного состава; повторение радиохимического разделения в присутствии комплексной метки для измерения массового содер-

жания нуклидов; выделение и определение массового содержания Np .

Для определения массы ОЯТ вначале взвешивали образец с оболочкой твэла. После завершения растворения топлива оболочку извлекали, промывали, высушивали и проводили взвешивание. Массу топлива в образце рассчитывали по разности массы образца с оболочкой и массы пустой оболочки.

Растворение образца проводили в конической колбе Эрленмейера объемом 500 мл с использованием 8 моль·л⁻¹ HNO_3 при нагревании до температуры 95–105°C. На финальной стадии в раствор вносили плавиковую кислоту для растворения нерастворенного остатка.

Из полученного исходного раствора отбирали аликвоту, разбавляли ее в 100 раз, получая рабочий раствор. Проводили α -, γ -спектрометрический анализ рабочего раствора. По полученным результатам определяли суммарную γ -активность ^{137}Cs и ^{144}Ce , а также α -активность $^{239,240}Pu$. Содержание ^{137}Cs и ^{144}Ce использовали для расчета массового содержания нуклидов цезия и церия исходя из изотопных соотношений, полученных при анализе соответствующих фракций масс-спектрометрическим методом. Массовое содержание плутония оценивали как результат деления суммарной α -активности нуклидов $^{239,240}Pu$ на среднее значение удельной активности ^{239}Pu и ^{240}Pu , считая, что их отношение равно 1 : 1. Полученное значение содержания плутония является оценочным для определения объема аликвоты рабочего раствора при последующих радиохимических исследованиях.

На рис. 2 приведена схема радиохимического выделения урана, плутония, америция, кюрия, цезия, церия, неодима, самария, европия, гадолиния. Описание представленной схемы, за исключением

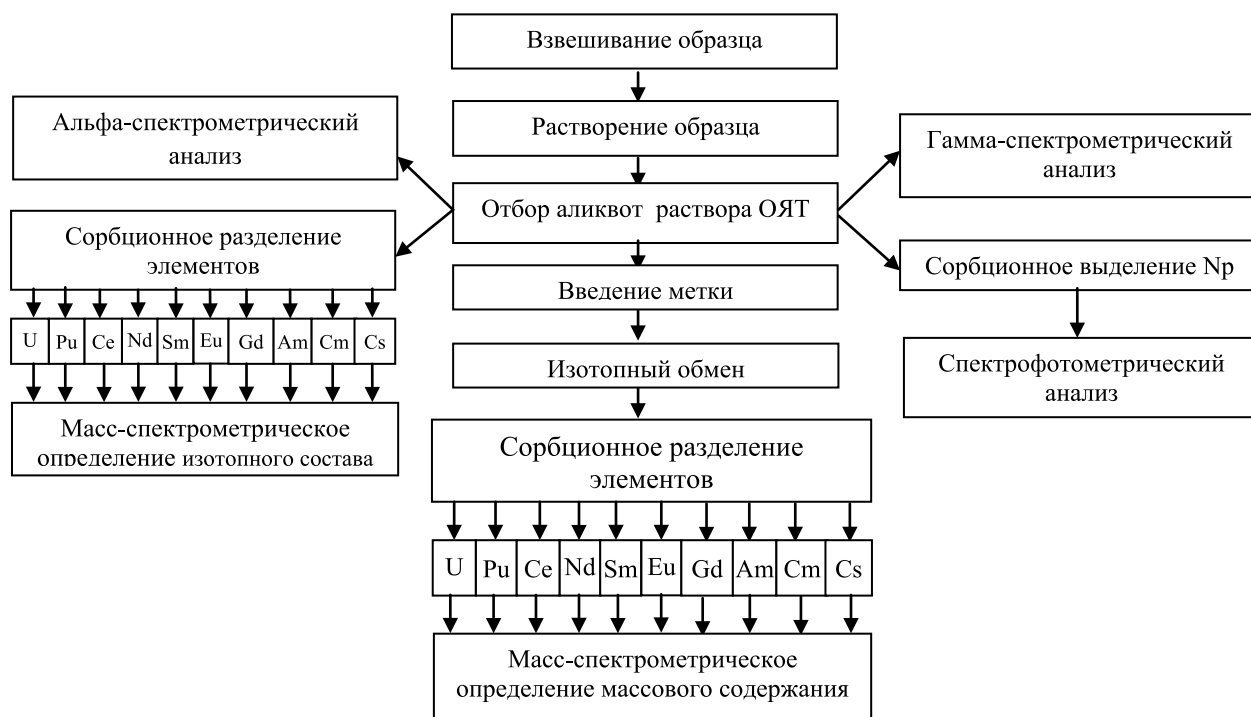


Рис. 1. Общая схема анализа облученного ядерного топлива.

стадии разделения редкоземельных элементов и количественного определения нептуния, приведено в работе [11].

Разделение Nd, Eu, Sm проводили на колонках, заполненных анионитом Dowex-1×8 с размером зерен 200–400 меш. Сорбцию Nd, Eu, Sm проводили из 0.8 моль·л⁻¹ HNO₃ в 90%-ном метаноле. Разделение Eu, Sm проводили элюированием раствором 2.0×10⁻² моль·л⁻¹ HNO₃ в 90%-ном метаноле, элюирование Nd – раствором 2.0×10⁻³ моль·л⁻¹ HNO₃ в 90%-ном метаноле. Выделенные фракции Nd, Eu, Sm упаривали и передавали на масс-спектрометрические измерения изотопного состава.

Для выделения нептуния из раствора ОЯТ проводили восстановление Np(VI+V) до Np(IV) сульфаминатом железа(II), селективно сорбировали восстановленный нептуний на анионите Dowex 1×8, после чего осуществляли десорбцию Np(IV) раствором 0.1 моль·л⁻¹ HNO₃. Для учета влияния радиолитического окисления Np(IV) до Np(V) [12, с. 145; 13, с. 41–42; 14–16] и потерь нептуния на стадиях хроматографического выделения использовали трассер – раствор ²³⁷Np в 1 моль·л⁻¹ HNO₃. Определение массового содержания нептуния в ОЯТ проводили спектрофотометрически по величине

оптической плотности при длине волны 980 нм. Подробное описание методики определения нептуния в растворах ОЯТ представлено в работе [17].

Для количественного определения содержания элементов готовили комплексную метку из отраслевых стандартных образцов (ОСО) на основе азотнокислых растворов ²³³U, ²⁴²Pu, ¹⁴⁶Nd. ОСО урана и плутония приготовлены в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург. При определении массового содержания Eu и Sm в ОЯТ методом изотопного разбавления в качестве меток использовали стандартные растворы этих элементов, приготовленные из образцов природного изотопного состава.

Глубину выгорания рассчитывали по измеренному изотопному составу топлива до и после облучения с использованием расчетных выражений метода тяжелых атомов (МТА) и по измеренному отношению числа атомов продукта деления – монитора выгорания к числу тяжелых атомов в растворенном образце топлива – метод накопления продуктов деления (ПД).

При определении выгорания по накоплению продуктов деления в качестве мониторов использовали накопление ядер ¹⁴⁸Nd и суммарное нако-

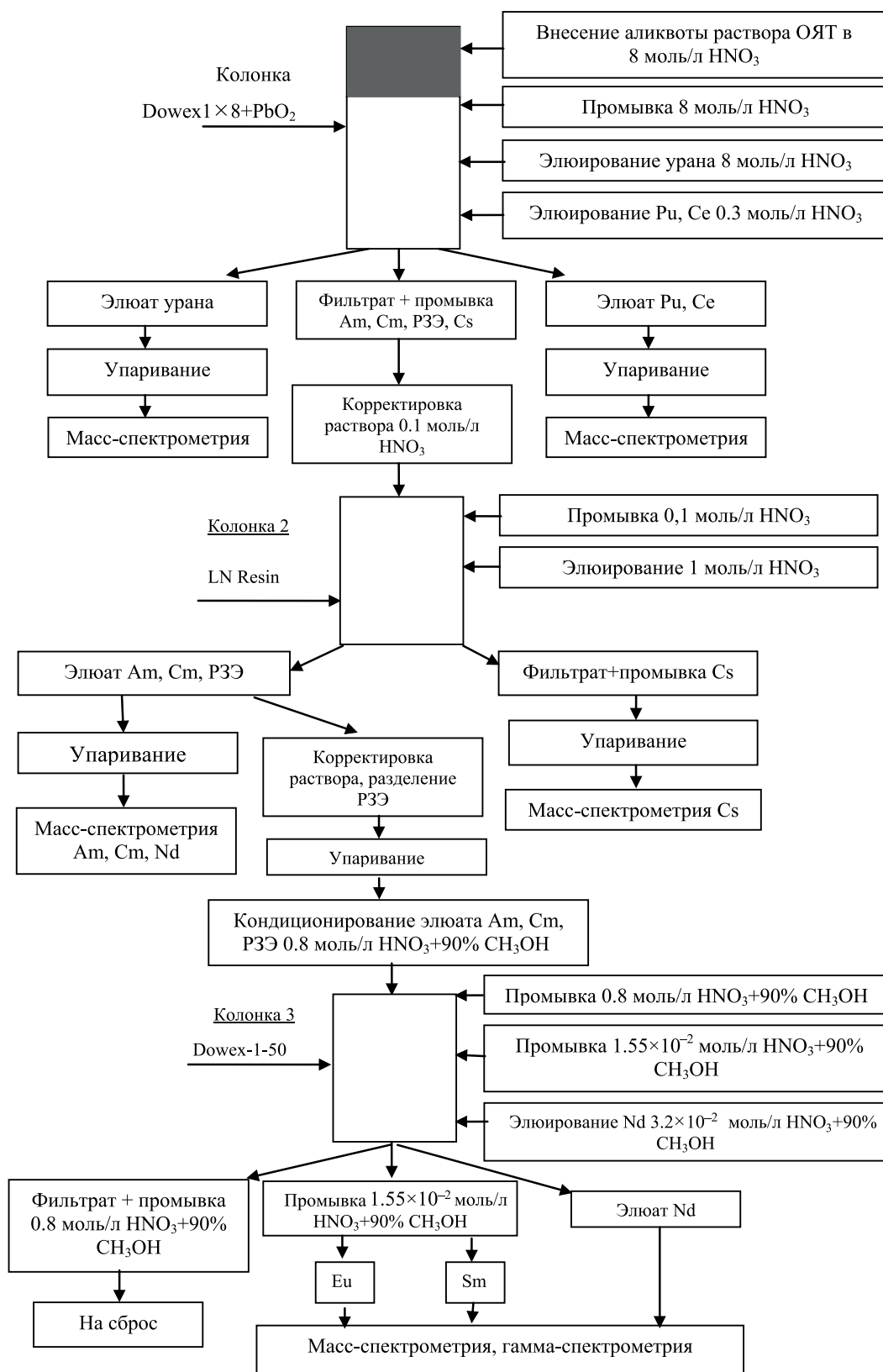


Рис. 2. Схема радиохимического выделения компонентов ОЯТ.

Таблица 2. Изотопный состав урана (мас%)

| № образца | ²³⁴ U | ²³⁵ U | ²³⁶ U | ²³⁸ U |
|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 21 | 0.020(5) | 0.81(3) | 0.55(3) | 98.62(4) |
| 149 | 0.020(5) | 0.74(1) | 0.56(1) | 98.68(2) |
| 162 | 0.020(5) | 0.65(2) | 0.57(2) | 98.76(5) |
| 79 | 0.010(5) | 0.44(2) | 0.56(2) | 98.99(5) |
| 57 | 0.011(5) | 1.00(5) | 0.51(2) | 98.48(6) |
| 135 | 0.025(4) | 1.34(2) | 0.46(1) | 98.18(2) |
| 182 | 0.014(4) | 1.66(2) | 0.420(16) | 97.91(3) |
| 69 | 0.018(5) | 1.23(3) | 0.49(1) | 98.26(3) |

Таблица 3. Массовое содержание урана [кг/(т U_{исх})]

| № образца | ²³⁴ U | ²³⁵ U | ²³⁶ U | ²³⁸ U |
|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 21 | 0.189(47) | 7.65(28) | 5.19(28) | 932.05(37) |
| 149 | 0.189(47) | 6.989(94) | 5.289(94) | 931.99(38) |
| 162 | 0.188(46) | 6.12(19) | 5.37(19) | 930.45(35) |
| 79 | 0.094(68) | 4.13(19) | 5.26(19) | 930.36(35) |
| 57 | 0.105(47) | 9.52(47) | 4.85(19) | 937.40(40) |
| 135 | 0.240(38) | 12.87(19) | 4.419(96) | 943.05(42) |
| 182 | 0.135(36) | 16.06(19) | 4.06(19) | 945.59(42) |
| 69 | 0.172(46) | 11.77(28) | 4.692(95) | 940.86(42) |

Таблица 4. Изотопный состав плутония (мас%)

| № образца | ²³⁸ Pu | ²³⁹ Pu | ²⁴⁰ Pu | ²⁴¹ Pu | ²⁴² Pu |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 21 | 1.95(19) | 54.11(11) | 23.04(8) | 14.65(12) | 6.25(4) |
| 149 | 1.91(19) | 52.36(8) | 23.95(8) | 14.82(5) | 6.96(8) |
| 162 | 2.35(9) | 50.51(11) | 24.46(9) | 14.89(10) | 7.79(10) |
| 79 | 2.82(10) | 49.57(11) | 25.92(9) | 13.42(10) | 8.27(10) |
| 57 | 1.55(9) | 56.84(13) | 22.29(14) | 14.06(11) | 5.26(10) |
| 135 | 1.02(9) | 61.30(9) | 21.72(14) | 12.34(6) | 3.62(5) |
| 182 | 0.86(9) | 67.63(11) | 18.72(9) | 10.59(10) | 2.20(10) |
| 69 | 1.35(10) | 60.44(11) | 21.27(9) | 13.04(10) | 3.90(10) |

Таблица 5. Массовое содержание плутония [кг/(т U_{исх})]

| № образца | ²³⁸ Pu | ²³⁹ Pu | ²⁴⁰ Pu | ²⁴¹ Pu | ²⁴² Pu |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 21 | 0.227(24) | 6.308(14) | 2.686(10) | 1.708(12) | 0.728(5) |
| 149 | 0.228(23) | 6.246(9) | 2.857(9) | 1.768(20) | 0.830(9) |
| 162 | 0.280(28) | 6.019(8) | 2.915(12) | 1.775(20) | 0.928(12) |
| 79 | 0.329(33) | 5.785(7) | 3.025(13) | 1.566(12) | 0.965(14) |
| 57 | 0.164(16) | 6.019(8) | 2.361(15) | 1.489(12) | 0.557(9) |
| 135 | 0.0884(88) | 5.315(10) | 1.883(16) | 1.070(5) | 0.314(4) |
| 182 | 0.0733(73) | 5.769(9) | 1.597(8) | 0.903(6) | 0.1876(85) |
| 69 | 0.143(14) | 6.408(11) | 2.255(13) | 1.382(12) | 0.413(11) |

пление изотопов ¹⁴⁵Nd и ¹⁴⁶Nd. В расчетах не учитывали влияние радиационного захвата нейтронов на убыль мониторов выгорания вследствие малого значения сечений захвата нейтронов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты представлены в табл. 2–15. В скобках указаны значения суммарной абсолютной погрешности в единицах последнего раз-

Таблица 6. Изотопный состав америция и кюрия (мас%)

| № образца | ²⁴¹ Am | ^{242m} Am | ²⁴³ Am | ²⁴⁴ Cm | ²⁴⁵ Cm | ²⁴⁶ Cm |
|-----------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 21 | 30.96(10) | 0.69 (1) | 68.34(10) | 93.3(46) | 6.16(12) | 0.54(7) |
| 149 | 31.98(8) | 0.52(1) | 67.51(8) | 95.4(47) | 4.11(11) | 0.49(8) |
| 162 | 36.73(12) | 0.20(5) | 63.07(12) | 94.0(47) | 5.55(11) | 0.45(8) |
| 79 | 37.84(10) | 0.24 (1) | 61.92(10) | 94.4(47) | 5.28(11) | 0.32(8) |
| 57 | 34.84(5) | 0.660(9) | 64.50(8) | 97.3(48) | 2.7(5) | – |
| 135 | 47.53(7) | 1.060(9) | 51.41(7) | 95.82(48) | 3.69(6) | 0.49(7) |
| 182 | 63.74(12) | 1.480(7) | 34.78(12) | 96.16(48) | 3.56(7) | 0.28(4) |
| 69 | 40.53(10) | 0.97(2) | 58.50(10) | 93.7(47) | 5.75(11) | 0.55(6) |

Таблица 7. Массовое содержание америция, кюрия, нептуния [кг/(т U_{исх.})]

| № образца | ²³⁷ Np | ²⁴¹ Am | ^{242m} Am · 10 ³ | ²⁴³ Am | ²⁴⁴ Cm | ²⁴⁵ Cm × 10 ² | ²⁴⁶ Cm × 10 ⁴ |
|-----------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 21 | 1.43 (10) | 0.0650 (17) | 1.45 (10) | 0.1435 (87) | 0.0718 (36) | 0.473 (9) | 4.2 (4) |
| 149 | 1.46 (10) | 0.0672 (14) | 1.09 (10) | 0.1418 (90) | 0.0877 (44) | 0.378 (7) | 4.5 (4) |
| 162 | 1.49 (10) | 0.0918 (61) | 0.50 (6) | 0.1576 (63) | 0.1222 (61) | 0.722 (14) | 5.8 (6) |
| 79 | 1.59 (11) | 0.1627 (81) | 1.03 (10) | 0.266 (13) | 0.1888 (94) | 1.056 (21) | 6.4 (6) |
| 57 | 1.110 (78) | 0.0557 (28) | 1.05 (8) | 0.1032 (52) | 0.0486 (24) | 0.135 (3) | – |
| 135 | 0.780 (56) | 0.0380 (19) | 0.85 (5) | 0.0412 (20) | 0.01348 (67) | 0.052 (1) | 0.68 (7) |
| 182 | 0.710 (50) | 0.0446 (27) | 1.04 (10) | 0.0243 (12) | 0.00675 (33) | 0.0250 (5) | 0.21 (2) |
| 69 | 1.030 (71) | 0.0486 (24) | 1.16 (10) | 0.0702 (42) | 0.0224 (11) | 0.138 (3) | 1.32 (13) |

Таблица 8. Изотопный состав неодаима (мас%)

| № образца | ¹⁴² Nd | ¹⁴³ Nd | ¹⁴⁴ Nd | ¹⁴⁵ Nd | ¹⁴⁶ Nd | ¹⁴⁸ Nd | ¹⁵⁰ Nd |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 21 | 0.66 (2) | 21.65 (8) | 23.40 (8) | 20.14 (9) | 18.42 (12) | 10.61 (12) | 5.12 (10) |
| 149 | 0.70 (1) | 21.31 (16) | 23.75 (13) | 20.06 (14) | 18.48 (10) | 10.60 (13) | 5.10 (10) |
| 162 | 0.72 (1) | 20.85 (9) | 24.18 (9) | 19.93 (6) | 18.59 (7) | 10.61 (11) | 5.12 (10) |
| 79 | 0.77 (1) | 19.76 (9) | 25.58 (13) | 19.64 (10) | 18.86 (10) | 10.48 (12) | 4.91 (10) |
| 57 | 0.54 (10) | 22.66 (12) | 22.80 (8) | 20.38 (10) | 18.22 (7) | 10.49 (11) | 4.91 (10) |
| 135 | 0.48 (1) | 24.18 (11) | 21.43 (10) | 20.64 (12) | 17.98 (16) | 10.43 (12) | 4.86 (10) |
| 182 | 0.32 (1) | 25.54 (9) | 20.26 (9) | 20.90 (6) | 17.78 (7) | 10.41 (13) | 4.80 (10) |
| 69 | 0.39 (1) | 23.71 (9) | 21.79 (13) | 20.58 (10) | 18.08 (10) | 10.53 (11) | 4.93 (9) |

Таблица 9. Массовое содержание неодаима [кг/(т U_{исх.})]

| № образца | ¹⁴² Nd | ¹⁴³ Nd | ¹⁴⁴ Nd | ¹⁴⁵ Nd | ¹⁴⁶ Nd | ¹⁴⁸ Nd | ¹⁵⁰ Nd |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 21 | 0.0294 (9) | 0.965 (9) | 1.043 (10) | 0.898 (9) | 0.821 (8) | 0.473 (5) | 0.228 (2) |
| 149 | 0.0318 (9) | 0.969 (9) | 1.080 (11) | 0.912 (9) | 0.840 (8) | 0.482 (5) | 0.232 (2) |
| 162 | 0.0339 (9) | 0.981 (9) | 1.137 (11) | 0.937 (9) | 0.874 (8) | 0.499 (5) | 0.241 (2) |
| 79 | 0.0386 (9) | 0.992 (10) | 1.284 (13) | 0.986 (9) | 0.947 (9) | 0.526 (5) | 0.246 (2) |
| 57 | 0.0206 (6) | 0.864 (8) | 0.869 (8) | 0.777 (8) | 0.695 (7) | 0.400 (4) | 0.187 (2) |
| 135 | 0.0155 (5) | 0.779 (8) | 0.690 (7) | 0.665 (6) | 0.579 (6) | 0.336 (3) | 0.157 (2) |
| 182 | 0.0077 (3) | 0.618 (6) | 0.490 (5) | 0.506 (5) | 0.430 (4) | 0.252 (2) | 0.116 (1) |
| 69 | 0.0131 (5) | 0.797 (8) | 0.733 (7) | 0.692 (7) | 0.608 (6) | 0.354 (3) | 0.166 (2) |

ряда результата для доверительной вероятности 0.95. Величина выгорания топлива, рассчитанная с использованием метода накопления продуктов деления, представлена в табл. 16, выгорание изотопов ²³⁵U, ²³⁸U, ²³⁹Pu и ²⁴¹Pu, их вклад в общее выгорание, рассчитанные с использованием МТА, приведены в табл. 17.

Отсутствие данных по массовому содержанию нуклида ²⁴²Cm связано с тем, что со времени выгрузки ТВС из реактора до радиохимического анализа топлива прошло более 28 периодов его полураспада. Содержание ²⁴³Cm и ²⁴⁴Pu в анализируемых образцах оказалось ниже пределов чувствительности применяемых методик анализа.

Таблица 10. Изотопный состав цезия и церия (мас%)

| № образца | ¹³³ Cs | ¹³⁴ Cs | ¹³⁵ Cs | ¹³⁷ Cs | ¹⁴⁰ Ce | ¹⁴⁴ Ce | ¹⁴⁴ Ce |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 21 | 38.93 (14) | 3.43 (10) | 13.96 (11) | 43.68 (18) | 43.00 (16) | 39.28 (16) | 17.71 (10) |
| 149 | 38.74 (19) | 4.25 (10) | 13.36 (12) | 43.66 (14) | 43.01 (45) | 39.28 (45) | 17.71 (5) |
| 162 | 39.19 (9) | 3.42 (5) | 12.79 (7) | 44.61 (11) | 43.02 (22) | 39.29 (22) | 17.69 (5) |
| 79 | 39.37 (10) | 3.41 (5) | 11.99 (7) | 45.23 (11) | 42.89 (22) | 39.31 (22) | 17.80 (5) |
| 57 | 39.66 (23) | 4.27 (5) | 14.21 (20) | 41.86 (18) | 42.89 (20) | 39.31 (22) | 17.80 (10) |
| 135 | 39.43 (23) | 5.18 (5) | 15.17 (20) | 40.22 (11) | 42.81 (20) | 39.27 (22) | 17.92 (10) |
| 182 | 38.63 (9) | 4.96 (5) | 17.70 (7) | 38.71 (11) | 42.77 (22) | 39.26 (22) | 17.97 (10) |
| 69 | 37.97 (10) | 5.97 (5) | 15.74 (7) | 40.31 (11) | 42.89 (22) | 39.29 (22) | 17.82 (5) |

Таблица 11. Массовое содержание цезия и церия [кг/(т U_{исх})]

| № образца | ¹³³ Cs | ¹³⁴ Cs | ¹³⁵ Cs | ¹³⁷ Cs | ¹⁴⁰ Ce | ¹⁴² Ce | ¹⁴⁴ Ce |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 21 | 1.328 (46) | 0.117 (6) | 0.476 (19) | 1.490 (50) | 1.540 (50) | 1.407 (50) | 0.634 (51) |
| 149 | 1.416 (50) | 0.155 (7) | 0.488 (19) | 1.596 (50) | 1.558 (50) | 1.423 (50) | 0.642 (52) |
| 162 | 1.471 (51) | 0.128 (6) | 0.480 (18) | 1.675 (50) | 1.640 (51) | 1.498 (60) | 0.674 (55) |
| 79 | 1.462 (50) | 0.127 (6) | 0.445 (16) | 1.680 (67) | 1.729 (60) | 1.585 (61) | 0.718 (56) |
| 57 | 1.253 (43) | 0.135 (6) | 0.449 (16) | 1.323 (53) | 1.285 (53) | 1.178 (50) | 0.533 (50) |
| 135 | 1.078 (38) | 0.142 (7) | 0.415 (17) | 1.100 (44) | 1.095 (44) | 1.004 (50) | 0.458 (37) |
| 182 | 0.848 (34) | 0.109 (5) | 0.389 (16) | 0.850 (40) | 0.832 (40) | 0.764 (38) | 0.350 (35) |
| 69 | 1.110 (36) | 0.174 (8) | 0.460 (17) | 1.178 (47) | 1.149 (46) | 1.053 (53) | 0.477 (38) |

Таблица 12. Изотопный состав самария (мас%)

| № образца | ¹⁴⁷ Sm | ¹⁴⁸ Sm | ¹⁴⁹ Sm | ¹⁵⁰ Sm | ¹⁵¹ Sm | ¹⁵² Sm | ¹⁵⁴ Sm |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 182 | 37.84 (12) | 13.33 (8) | 0.46 (1) | 30.55 (8) | 1.67 (2) | 12.68 (9) | 3.47 (7) |
| 135 | 34.21 (12) | 15.71 (10) | 0.40 (1) | 32.07 (9) | 1.48 (3) | 12.30 (8) | 3.83 (6) |
| 69 | 33.48 (14) | 16.19 (10) | 0.39 (1) | 32.38 (8) | 1.44 (2) | 12.22 (8) | 3.90 (6) |
| 57 | 30.96 (12) | 17.84 (11) | 0.35 (1) | 33.43 (9) | 1.31 (2) | 11.95 (8) | 4.16 (6) |
| 21 | 28.23 (10) | 19.64 (10) | 0.31 (1) | 34.57 (10) | 1.16 (2) | 11.67 (8) | 4.42 (6) |
| 149 | 28.02 (12) | 19.77 (12) | 0.30 (1) | 34.66 (8) | 1.15 (2) | 11.66 (9) | 4.44 (7) |
| 162 | 26.83 (10) | 20.55 (12) | 0.29 (1) | 35.16 (9) | 1.09 (2) | 11.52 (9) | 4.56 (7) |
| 79 | 25.75 (10) | 21.26 (11) | 0.27 (1) | 35.61 (8) | 1.03 (2) | 11.41 (9) | 4.66 (8) |

Таблица 13. Массовое содержание самария [кг/(т U_{исх})]

| № образца | ¹⁴⁷ Sm | ¹⁴⁸ Sm | ¹⁴⁹ Sm | ¹⁵⁰ Sm | ¹⁵¹ Sm | ¹⁵² Sm | ¹⁵⁴ Sm |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 182 | 0.2543 (46) | 0.0896 (16) | 0.00309 (11) | 0.2053 (37) | 0.01122 (20) | 0.0852 (15) | 0.0233 (12) |
| 135 | 0.2565 (47) | 0.1178 (25) | 0.00299 (11) | 0.2405 (40) | 0.01110 (20) | 0.0922 (16) | 0.0287 (15) |
| 69 | 0.2630 (47) | 0.1272 (23) | 0.00306 (10) | 0.2544 (46) | 0.01131 (21) | 0.0960 (17) | 0.0306 (17) |
| 57 | 0.2692 (50) | 0.1551 (28) | 0.00304 (10) | 0.2907 (50) | 0.01139 (22) | 0.1039 (18) | 0.0362 (20) |
| 21 | 0.2776 (50) | 0.1932 (33) | 0.00305 (10) | 0.3399 (55) | 0.01148 (25) | 0.1148 (20) | 0.0435 (22) |
| 149 | 0.2980 (52) | 0.2103 (38) | 0.00319 (13) | 0.3686 (66) | 0.01223 (22) | 0.1240 (22) | 0.0472 (24) |
| 162 | 0.2882 (52) | 0.2208 (41) | 0.00312 (10) | 0.3777 (60) | 0.01171 (22) | 0.1237 (22) | 0.0490 (26) |
| 79 | 0.2804 (51) | 0.2315 (42) | 0.00294 (10) | 0.3878 (70) | 0.01122 (20) | 0.1243 (22) | 0.0507 (25) |

Вклад нуклидов урана в суммарное выгорание ОЯТ в исследованных образцах по данным представленным в табл. 17 составляет 64.66–75.3%. Зависимость изменения содержания ²³⁵U и ²³⁶U в облученном ядерном топливе от величины его выгорания представлена на рис. 3.

Количество ²³⁵U с ростом величины выгорания ядерного топлива уменьшается и при выгорании 46.3 кг/(т U_{исх}) составляет около 11.5% от его начального содержания. Доля ²³⁶U возрастает с ростом величины выгорания топлива.

Таблица 14. Изотопный состав европия (мас%)

| № образца | ¹⁵¹ Eu | ¹⁵³ Eu | ¹⁵⁴ Eu | ¹⁵⁵ Eu |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 182 | 1.87 (2) | 81.24 (10) | 11.78 (8) | 5.11 (7) |
| 135 | 1.54 (2) | 80.46 (10) | 13.13 (8) | 4.87 (6) |
| 69 | 1.48 (2) | 80.34 (10) | 13.38 (9) | 4.80 (7) |
| 57 | 1.24 (2) | 79.75 (10) | 14.34 (9) | 4.67 (7) |
| 21 | 1.01 (1) | 79.10 (10) | 15.36 (10) | 4.53 (7) |
| 149 | 0.99 (1) | 79.06 (11) | 15.40 (10) | 4.55 (6) |
| 162 | 0.88 (1) | 78.84 (9) | 15.85 (10) | 4.43 (6) |
| 79 | 0.79 (1) | 78.58 (10) | 16.24 (10) | 4.39 (6) |

Таблица 15. Массовое содержание европия [кг/(т U_{исх})]

| № образца | ¹⁵¹ Eu×10 ⁴ | ¹⁵³ Eu×10 ² | ¹⁵⁴ Eu×10 ³ | ¹⁵⁵ Eu×10 ³ |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 182 | 4.60 (18) | 1.99 (10) | 2.89 (14) | 1.25 (11) |
| 135 | 4.29 (16) | 2.24 (11) | 3.66 (18) | 1.35 (12) |
| 69 | 4.09 (16) | 2.22 (11) | 3.70 (18) | 1.33 (12) |
| 57 | 3.38 (14) | 2.17 (11) | 3.90 (19) | 1.27 (11) |
| 21 | 2.83 (12) | 2.22 (11) | 4.31 (21) | 1.27 (11) |
| 149 | 2.68 (12) | 2.14 (11) | 4.16 (21) | 1.23 (11) |
| 162 | 2.28 (10) | 2.05 (10) | 4.12 (21) | 1.15 (10) |
| 79 | 1.53 (6) | 1.52 (7) | 3.14 (16) | 0.85 (7) |

Таблица 16. Выгорание топлива [кг/(т U_{исх})]

| № образца | ¹⁴⁵⁺¹⁴⁶ Nd | ¹⁴⁸ Nd | ¹³⁷ Cs | Среднее значение |
|-----------|-----------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 21 | 41.5 (12) | 41.5 (12) | 41.6 (12) | 41.5 (1) |
| 149 | 41.6 (13) | 42.2 (13) | 42.1 (13) | 42.0 (8) |
| 162 | 43.8 (14) | 44.7 (14) | 44.2 (14) | 44.2 (15) |
| 79 | 46.2 (14) | 46.2 (14) | 46.6 (14) | 46.3 (4) |
| 57 | 36.2 (12) | 36.1 (12) | 36.4 (12) | 36.2 (2) |
| 135 | 30.2 (9) | 30.0 (9) | 29.2 (9) | 29.8 (20) |
| 182 | 23.1 (7) | 22.6 (7) | 23.2 (7) | 23.0 (8) |
| 69 | 31.4 (9) | 31.1 (9) | 31.9 (9) | 31.5 (12) |

Таблица 17. Выгорание изотопов ²³⁵U, ²³⁸U, ²³⁹Pu и ²⁴¹Pu, их доли делений в общем выгорании

| № образца | Вклад в суммарное выгорание, % | | | | Суммарное выгорание, кг/(т U _{исх}) |
|-----------|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|---|
| | ²³⁵ U | ²³⁸ U | ²³⁹ Pu | ²⁴¹ Pu | |
| 21 | 53.66 | 11.00 | 30.82 | 4.52 | 41.1(14) |
| 149 | 53.72 | 11.00 | 30.57 | 4.71 | 42.0(14) |
| 162 | 53.03 | 11.02 | 30.89 | 5.06 | 43.8(14) |
| 79 | 54.51 | 11.00 | 29.48 | 5.01 | 45.9 (14) |
| 57 | 57.78 | 10.92 | 27.60 | 3.70 | 35.9(13) |
| 135 | 62.41 | 10.83 | 24.15 | 2.61 | 28.8(10) |
| 182 | 64.51 | 10.79 | 22.82 | 1.88 | 23.7(9) |
| 69 | 58.75 | 10.90 | 27.27 | 3.08 | 31.9(12) |

Зависимость накопления нуклидов плутония в анализируемых образцах от величины выгорания топлива представлена на рис. 4 и 5.

Видно, что накопление нуклидов плутония происходит равномерно во всем изученном диапазоне РАДИОХИМИЯ том 62 № 5 2020

не величин выгорания ядерного топлива. Наиболее быстрыми темпами происходит накопление ²⁴²Pu.

Зависимость, представленная на рис. 6, показывает, что с ростом глубины выгорания топлива

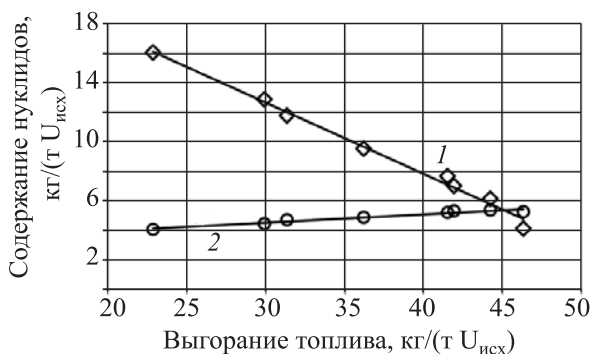


Рис. 3. Изменение содержания ^{235}U (1) и ^{236}U (2) в ОЯТ от выгорания топлива.

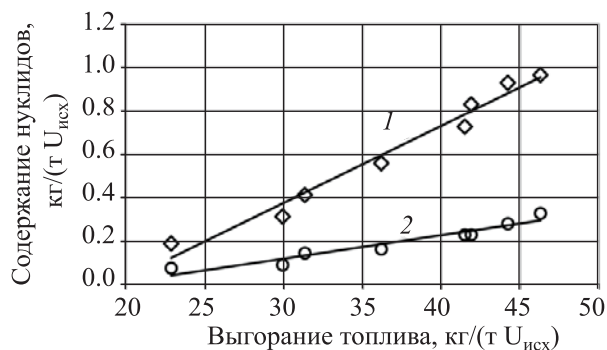


Рис. 4. Изменение содержания ^{242}Pu (1) и ^{238}Pu (2) в ОЯТ от выгорания топлива.

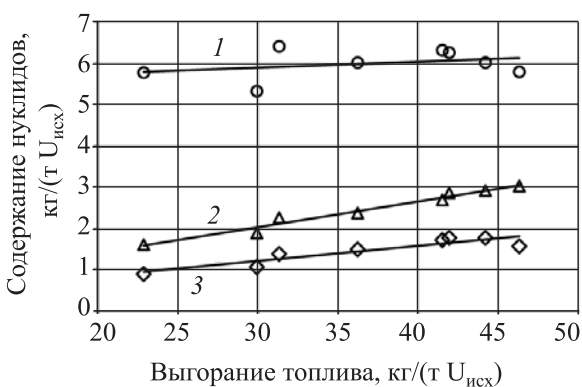


Рис. 5. Изменение содержания ^{239}Pu (1), ^{240}Pu (2), ^{241}Pu (3) в ОЯТ от выгорания топлива.

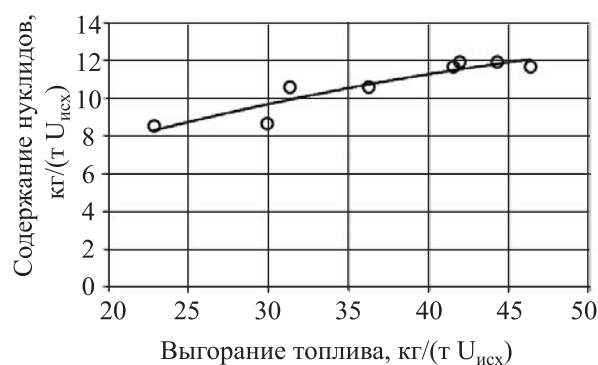


Рис. 6. Суммарное накопление нуклидов плутония в ОЯТ от выгорания топлива.

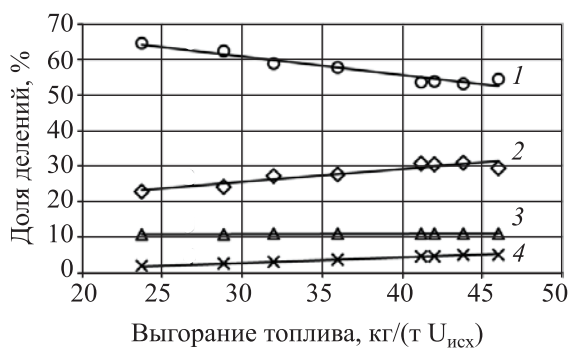


Рис. 7. Вклад нуклидов ^{235}U (1), ^{239}Pu (2), ^{238}U (3), ^{241}Pu (4) в суммарную величину выгорания топлива.

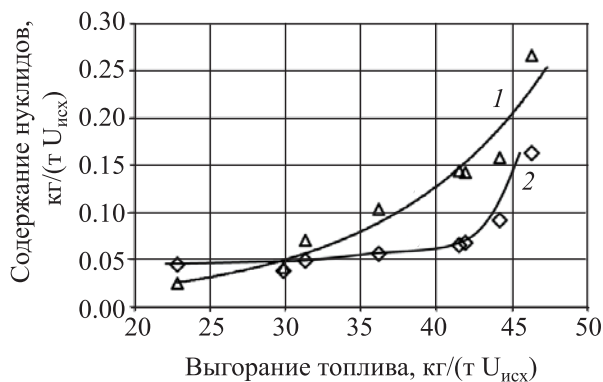


Рис. 8. Зависимость содержания ^{243}Am (1), ^{241}Am (2) в ОЯТ от выгорания топлива.

суммарное содержание нуклидов плутония увеличивается.

Суммарное накопление нуклидов плутония при выгорании 41.5 кг/(т $U_{\text{исх}}$) составляет 11.657 кг/(т $U_{\text{исх}}$) и при дальнейшем росте выгорания изменяется незначительно.

Вклад нуклидов урана и плутония в суммарное выгорание топлива представлен на рис. 7. С

ростом величины выгорания возрастают вклады нуклидов ^{239}Pu , ^{241}Pu в суммарную величину выгорания, вклад ^{235}U уменьшается, а ^{238}U остается неизменным.

Зависимости, представленные на рис. 8 и 9, свидетельствуют о том, что при величинах выгорания свыше 40 кг/(т $U_{\text{исх}}$) заметно возрастает содержание нуклидов америция и кюрия в ОЯТ.

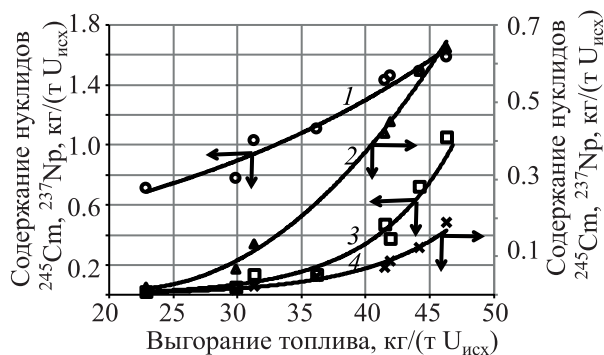


Рис. 9. Зависимость содержания ^{237}Np (1), $^{246}\text{Cm} \times 10^3$ (2), $^{245}\text{Cm} \times 10^2$ (3), ^{244}Cm (4) в ОЯТ от выгорания топлива.

Содержание ^{237}Np с ростом величины выгорания увеличивается равномерно. При выгорании 46.3 кг/(т $U_{\text{исх}}$) содержание ^{244}Cm составляет 0.1888, ^{243}Am – 0.266 и ^{237}Np – 1.59 кг/(т $U_{\text{исх}}$).

Зависимости накопления нуклидов неодима от величины выгорания ядерного топлива представлены на рис. 10.

Накопление нуклидов неодима в облученном ядерном топливе происходит линейно во всем диапазоне величин выгорания. Данный характер зависимости позволяет использовать их для определения глубины выгорания ядерного топлива.

Представленный объем экспериментальных данных может быть использован для верификации топливных и трансмутационных расчетных кодов, обоснования оптимального количества сборок с отработавшем ядерным топливом, размещенных в мокрых и сухих хранилищах, что в конечном счете будет способствовать повышению эффективности обращения с ОЯТ и снижению затрат на его хранение и переработку.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В.М., Хвостова М.С. // Энергия: экономика, техника, экология. 2014. № 1. С. 23.
2. Муратова О.Э. // Энергия: экономика, техника, экология. 2011. № 6. С. 30.

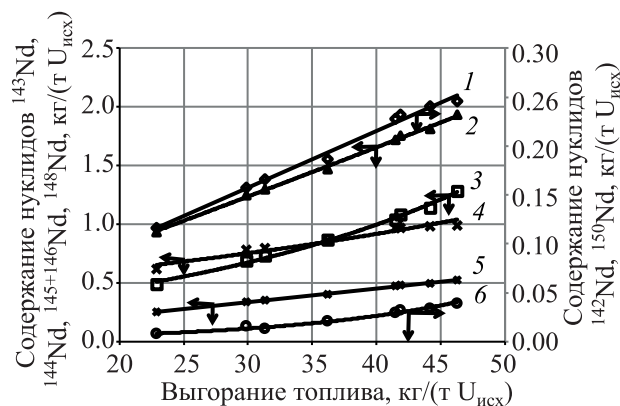


Рис. 10. Зависимость содержания ^{150}Nd (1), $^{145+146}\text{Nd}$ (2), ^{144}Nd (3), ^{143}Nd (4), ^{148}Nd (5), ^{142}Nd (6) в ОЯТ от выгорания топлива.

3. Внуков В.С., Рязанов Б.Г. // Атом. энергия. 2001. Т. 91, № 4. С. 263.
4. Внуков В.С., Куликов В.И., Чукасли Л.И. // Изв. вузов. Ядер. энергетика. 2015. № 2. С. 108.
5. Wolf S.F., Bowers D.L., Cunnane J.C. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. Vol. 263, N 3. P. 581.
6. Guoshun Y., Chunming Z., Xinyi P. // Procedia Eng. 2012. Vol. 43. P. 297.
7. Kanda K. // Nucl. Eng. 1994. Vol. 40, N 3. P. 9.
8. Advances in Application of Burnup Credit to Enhance Spent Fuel Transportation, Storage, Reprocessing and Disposition: Proc. Technical Committee Meet. Held in London, Aug. 29–Sept. 02. 2005: IAEA-TECDOC-1547. May 2007.
9. Neuber J.C. Workshop on Criticality Safety/Burnup Credit (BUC) in Spent Fuel Handling and Storage. Prague: State Office for Nuclear Safety, March 19–23. 2007.
10. Barkauskas V., Plukiene R., Plukis A. // Nucl. Eng. Des. 2016. Vol. 307. P. 197.
11. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю., Хамдеев М.И., Куприянов В.Н., Шадрин А.Ю., Двоглазов К.Н. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 4. С. 325.
12. Колтунов В.С. Кинетика реакций актиноидов. М.: Атомиздат, 1974. 312с.
13. Михайлов В.А. Аналитическая химия нептуния. М.: Наука, 1971. 218 с.
14. Фролов А.А., Андрейчук Н.Н., Ротманов К.В. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 3. С. 104.
15. Васильев В.Я., Андрейчук Н.Н., Фролова Л.М., Фролов А.А., Ротманов К.В. // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 3. С. 327.
16. Ротманов К.В., Андрейчук Н.Н., Васильев В.Я. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 4. С. 135.

РАЗДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ И ТОРИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЧЕРНОВОГО СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ВОЗВРАТНЫХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА

© 2020 г. Е. Ю. Мешков^{a,*}, И. Д. Акимова^b, Н. А. Бобыренко^a, А. А. Соловьев^a,
Н. В. Клочкова^b, А. А. Савельев^b

^a Ведущий проектно-исследовательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии, 115409, Москва, Каширское шоссе, 33

^b Ведущий научно-исследовательский институт госкорпорации «Росатом» по химическим технологиям, 115409, Москва, Каширское шоссе, 33

*e-mail: Meshkov.E.J@vnipt.ru

Получена 11.06.2019, после доработки 11.06.2019, принята к публикации 22.09.2019

Проведены исследования по разделению скандия и тория из азотнокислых растворов с применением двух экстракционных систем 7.5% Суапех 923 + 7.5% ТБФ и 40% ТБФ в керосине для переработки первичного концентрата скандия, полученного из возвратных растворов подземного выщелачивания урана на АО «Далур». Сравнение значений коэффициентов разделения показало принципиальную возможность применения обеих систем для разделения скандия и тория. Рекомендовано на первом этапе разделения применить 40%-ный раствор ТБФ в керосине, а на стадии тонкой очистки – смесь экстрагентов 7.5% Суапех 923 + 7.5% ТБФ в керосине. Для этой системы отмечены более высокие потери скандия за счет соэкстракции с торием. Показана возможность повышения степени очистки от активности добавлением к раствору ТБФ 15% нитрата триалкилметиламмония.

Ключевые слова: скандий, торий, уран, подземное выщелачивание, экстракция, разделение, ТБФ, Суапех 923

DOI: 10.31857/S0033831120050111

ВВЕДЕНИЕ

Подземное выщелачивание (ПВ) урана является одним из основных методов добычи и получения концентратов природного урана. Во всем мире он постепенно вытесняет гидрометаллургические производства, основанные на карьерной и шахтной добыче урановой руды. Продуктивные растворы выщелачивания помимо урана, как правило, содержат и другие ценные компоненты, одним из которых на ряде месторождений является скандий. О наличии скандия на участках, разрабатываемых АО «Далур», известно с 1980-х гг. В 2003 г. была испытана технология сорбционного извлечения скандия и РЗЭ (редкоземельных элементов) из фильтратов сорбции урана с получе-

нием первичных концентратов этих металлов [1]. При проведении натурных испытаний на Далматовском месторождении было поднято из недр 357 683 м³ продуктивных растворов. С применением ионообменной смолы АФИ-22 было получено 65 т уран-скандиевого концентрата, содержащего ~10% Sc₂O₃, примеси U и Th, причем торий в виде изотопа ²³⁰Th. Концентрат скандия имел активность по ²³⁰Th на уровне (8–9)×10⁴ Бк/г. В образце концентрата скандия, полученном в 2015 г. специалистами УрФУ им. Б.Н. Ельцина, значение активности составляет (1.8±0.25)×10⁸ Бк/г [2]. В связи с возобновлением работ по извлечению и получению высокочистого оксида Sc и концентрата РЗЭ на предприятиях ПВ встает вопрос об очистке

скандия от радиоактивных примесей урана, тория и продуктов радиоактивного распада. Установленный предел допустимого уровня удельной эффективной активности в оксиде скандия по ТУ 95.148-77 составляет не более 1.0 Бк/г.

Присутствие тория в растворах ПВ в виде изотопа ^{230}Th может привлечь внимание физиков-ядерщиков в качестве источника ^{232}U , образующегося по реакции взаимодействия с тепловыми нейтронами: $^{230}\text{Th}(n,\gamma)^{231}\text{Th}(\beta^-)^{231}\text{Pa}(n,\gamma)^{232}\text{Pa}(\beta^-)^{232}\text{U}$. Интерес к радиоизотопным источникам энергии – устройствам, использующим энергию естественного радиоактивного распада, – постоянно растет. Уран-232 с продуктами распада имеет величину удельной мощности энерговыделения в восемь раз больше, чем ^{238}Pu [3]. Торий-230 (историческое название – ионий) принадлежит к радиоактивному семейству урана-238 (^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb). Он образуется в результате α -распада урана-234, имеющего период полураспада $\sim 2.5 \times 10^5$ лет. В результате распада ^{230}Th (период полураспада более 75 тыс. лет) образуется ^{226}Ra . Являясь продуктом распада урана, он может быть выделен в процессах переработки урановых руд из оборотных растворов и отходов производства, сосредоточенных на хвостохранилищах.

Анализ содержания радионуклидов тория в продуктивных и маточных растворах после сорбции урана в ходе ПВ урана, выполненный в 2002–2006 гг., свидетельствует о заметном присутствии тория в оборотных растворах выщелачивания (табл. 1).

При исследовании свойств ионообменных смол на АО «Далур» было установлено, что в процессе извлечения урана из продуктивных растворов сорбцией на анионите АМП концентрирования скандия не происходит, так как в растворах скандий находится преимущественно в катионной форме [4]. Его концентрация в возвратных растворах сорбции урана составляет 0.5–1.5 мг/дм³. Опубликованы данные по сорбционному концентрированию скандия из фильтратов сорбции урана на различных смолах. Из амфолитов, т.е. смол, имеющих в своей структуре как кислые, так и основные группы, марок Purolite 950, Lewatit TP 260, Tulsion CH 93 наилучшие результаты показал Tulsion CH 93 [2]. По результатам лабораторных и циклических испытаний катионитов различных марок на АО «Далур» к перспективным смолам были отнесены Purolite D5401 и Lewatit VPOC 1026 [4]. Для

Таблица 1. Объемная активность тория-230 и урана-238 (Бк/дм³) в продуктивных и маточных растворах подземного выщелачивания Далматовского и Хиагдинского месторождений

| № | Проба | ^{230}Th | ^{238}U |
|---|---|-------------------|------------------|
| 1 | Продуктивный р-р, 2002 г., Далматовское | 3100 | 630 |
| 2 | Маточный р-р, 2004 г., Далматовское | 3500 | 220 |
| 3 | Продуктивный р-р, май 2006 г., Далматовское | 3200 | 430 |
| 4 | Маточный р-р, май 2006 г., Далматовское | 3000 | 50 |
| 5 | Продуктивный р-р, янв. 2006 г., Хиагдинское | 2300 | 1900 |
| 6 | Маточный р-р, янв. 2006 г., Хиагдинское | 2200 | 130 |

извлечения скандия из возвратных растворов ПВ урана рекомендованы к применению также ионит Purolite S957 и волокнистый сорбент ФИБАН Р-1-3 [5].

Задача разделения тория и скандия в технологических процессах является достаточно сложной проблемой из-за близких свойств и схожей комплексообразующей способности этих элементов [6]. Одним из основных методов удаления радиоактивных примесей при переработке различного сырья является жидкостная экстракция. Экстракционные методы также преобладают в технологических схемах извлечения и концентрирования скандия [7]. Для первичного выделения из сернокислых растворов применяют фосфорорганические кислоты, например, ДЭГФК и ее смеси с ТБФ [8, 9]. При переработке азотнокислых и солянокислых растворов для получения чистых соединений скандия предпочтение отдают в основном нейтральным фосфорорганическим экстрагентам. Достаточно подробно изучена экстракция скандия, урана и тория трибутилфосфатом, ТОФО, Суанех 923 и др. [10, 11]. Большой опыт по выделению радиоактивных примесей из азотнокислых растворов накоплен при получении концентратов РЗЭ. Например, в диссертационной работе [12] при разработке технологии разделения РЗЭ, выделенных из фосфогипса, для разделения церия и тория исследованы смеси экстрагентов 10 об% ФОР + 20 об% ТБФ и 80 об% ТАМАН + 20 об% ТБФ (ФОР – разнорадикальный фосфиноксид, ТАМАН – нитрат триалкилметиламмония).

Таблица 2. Объемная активность радионуклидов в азотнокислом растворе после разложения ЧСК^a

| ²³⁰ Th | | ²²⁶ Ra | | ²²⁸ Ra | | ²²⁸ Th | |
|--------------------|------|--------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|
| Бк/см ³ | мас% | Бк/см ³ | мас% от ²³⁰ Th | Бк/см ³ | мас% от ²³⁰ Th | Бк/см ³ | мас% от ²³⁰ Th |
| 1200 | 100 | 0.015 | 2.61*10 ⁻⁸ | 0.015 | 9.41*10 ⁻⁸ | 2.5 | 5.2*10 ⁻⁷ |

^a Величины объемных активностей (Бк/см³) радионуклидов азотнокислого раствора после разложения ЧСК были пересчитаны на весовые значения г/кг, суммированы и от этой суммы взято их процентное содержание в растворе.

В настоящей работе определены условия разделения скандия и тория экстракцией на стадии переработки черного скандиевого концентрата (ЧСК), полученного из возвратных растворов подземного выщелачивания урана на АО «Далур».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследований служил образец черного скандиевого концентрата, полученный при испытании сорбционной схемы концентрирования скандия из фильтратов сорбции урана на АО «Далур». Содержание скандия в ЧСК составило 2.0%, тория – 3.6% при влажности концентрата 8.5% (по отношению к воздушно-сырому состоянию). В качестве экстрагентов были применены трибутилфосфат (C₄H₉O)₃PO (ТБФ), ТУ 2435-305-05763458-2001; нитрат триалкилметиламмония (ТАМАН), опытный образец; Суапех 923 – смесь четырех алкилфосфиноксидов R₃PO, R₂R'P(O), RR'₂P(O), R'₃P(O), где R – нормальный октил, R' – нормальный гексил, содержание основного вещества не менее 93%, производство фирмы Cytec, Канада–США; керосин осветительный КО-25, ТУ 38.401-58-10-01.

Для проведения исследований навески ЧСК массой 50–60 г репульпировали водой при Т : Ж = 1 : 1 в течение 5 мин, затем вводили в пульпу 3 объема азотной кислоты заданной концентрации, нагревали до температуры 50–60°C и перемешивали в течение 2 ч. Пульпу фильтровали, осадки на фильтре промывали раствором HNO₃ при Т : Ж = 1 : 1 (по отношению к навеске ЧСК). Суммарное отношение Т : Ж = 1 : 5. Фильтрат и промывные воды объединяли. Опыты по экстракции проводили в делительных воронках встряхиванием водного и органического растворов при различном их соотношении. Время перемешивания составляло 3 мин. После расслаивания водную и органическую фазы разделяли. Концентрации скандия и тория в рафинатах экстракции определяли методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, а в органических экстрактах рассчитывали по раз-

ности между значениями в исходном растворе и в рафинате. В опытах в режиме исчерпывания рафинат экстракции служит исходным раствором для последующей стадии экстракции свежим раствором экстрагента.

Объемную активность радионуклидов, входящих в состав ЧСК, определяли в испытательной лаборатории радиационного контроля ВНИИХТ.

Растворы экстрагентов в керосине промывали в течение 3 мин раствором HNO₃ заданной концентрации в соответствии с последующими условиями экстракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взятый для исследований образец ЧСК имел следующий радионуклидный состав (Бк/г): ²³⁰Th 13000, ²²⁶Ra 3.6, ²²⁸Ra 13, ²²⁸Th 40. После разложения концентрата в азотной кислоте был получен раствор с концентрацией скандия 5.3 и HNO₃ 120 г/дм³. Данные по радионуклидному составу и величине их объемной активности приведены в табл. 2.

Для снижения уровня радиоактивности полученного раствора на первом этапе исследований применен 40%-ный раствор ТБФ в керосине. Изучена зависимость распределения Th-230 между водной и органической фазами за 5 стадий последовательного насыщения органической фазы исходным раствором при О : В = 1 : 1. Критериями эффективности экстракции в экспериментах являлась удельная активность экстрактов, рафинатов и концентрация скандия в экстракте. Величину объемной активности органической фазы с первой по четвертую стадии экстракции рассчитывали по разности между значениями для исходного раствора и для водных рафинатов. Для экстракта 5-й стадии приведено фактическое значение. На рис. 1 представлено распределение Th-230 между водной и органической фазами по стадиям экстракции раствором 40% ТБФ в керосине. За первую стадию экстракции объемная активность Th-230 в водной фазе снизилась с 1200 до 100 Бк/см³. За 5 стадий

последовательного насыщения объемная активность Th-230 в экстрагенте составила 3400 Бк/см³, что указывает на принципиальную возможность применения 40%-ного раствора ТБФ для удаления основного количества Th-230 из водного азотно-кислого раствора. В данном эксперименте степень соэкстракции скандия составила ~20%.

При проведении экстракции методом исчерпывания в 3 стадии при соотношении фаз О : В = 1 : 1 объемная активность Th-230 в растворе снизилась до 18 Бк/см³, при этом потери скандия составили 26.5%.

Эффективность извлечения тория повышается при добавлении ТАМАН к ТБФ. Для смеси 40% ТБФ + 15% ТАМАН и 40% ТБФ в керосине определены коэффициенты распределения Th-230. При сравнении значений K_p для двух систем при соотношении фаз О : В = 1 : 1 и концентрации HNO₃ 120 г/дм³ видно существенное преимущество системы с ТАМАН (табл. 3), исходная объемная активность Th-230 1200 Бк/кг.

В следующих опытах эффективность извлечения оценивали по значениям концентраций Th и Sc в водной и органической фазах. Концентрация азотной кислоты в растворе была увеличена, так как известно, что с ростом концентрации HNO₃ степень экстракции Sc нейтральными фосфорорганическими соединениями снижается [12, 13].

После растворения ЧСК в азотной кислоте получен раствор с концентрацией HNO₃ 270, Sc – 5.3, Th – 4.38 г/дм³. В результате предварительных исследований для экстракции тория была выбрана смесь ТБФ и Суанех 923 в равных объемных концентрациях 7.5%. Системы с более высокими концентрациями экстрагентов увеличивают соэк-

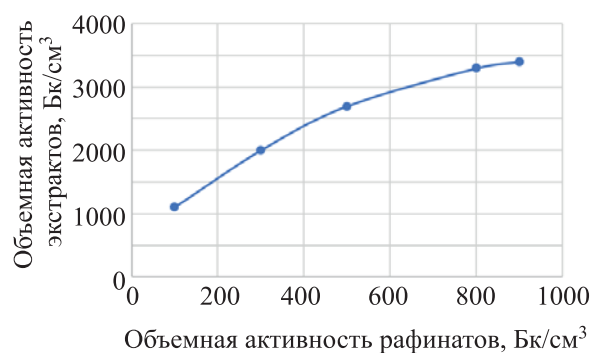


Рис. 1. Распределение ²³⁰Th между водной и органической фазами по стадиям экстракции раствором 40% ТБФ в керосине.

тракцию скандия, что приводит к его потерям. Добавление к ТБФ более основного реагента Суанех 923 позволит снизить общую молярную концентрацию экстрагента в растворе керосина, повысить эффективность экстракции, протекающей по сольватному механизму:



или в зависимости от условий



Экстракция проведена исчерпыванием в 3 стадии при соотношении фаз О : В = 1 : 4. В табл. 4 приведены результаты эксперимента.

Из приведенных данных видно, что эффективность разделения тория и скандия в данном процессе достаточно высока. За три стадии концентрация тория в рафинате снизилась более чем в 500 раз. Потери скандия за счет соэкстракции с торием суммарно за 3 стадии составили 23.8%.

Технологическая схема получения высокоочищенного оксида скандия предполагает наличие допол-

Таблица 3. Коэффициент распределения ²³⁰Th между водной азотнокислой и органической фазами

| Экстрагент | ²³⁰ Th в водной фазе, Бк/см ³ | ²³⁰ Th в органической фазе, Бк/см ³ | K_p |
|--------------------------------|---|---|-------|
| 40% ТБФ в керосине | 100 | 1100 | 11 |
| 40% ТБФ + 15% ТАМАН в керосине | 30 | 1170 | 39 |

Таблица 4. Экстракция Sc и Th смесью экстрагентов 7.5% Суанех 923 + 7.5% ТБФ в керосине исчерпыванием в 3 стадии, О : В = 1 : 4. Состав раствора, г/дм³: HNO₃ 270, Sc 5.3, Th 4.38

| Стадия экстракции | Sc _{водн} , г/дм ³ | Sc _{орг} , г/дм ³ | $K_p(\text{Sc})$ | Th _{водн} , г/дм ³ | Th _{орг} , г/дм ³ | $K_p(\text{Th})$ | Коэффициент разделения $K_p(\text{Th})/K_p(\text{Sc})$ | Потери Sc, % |
|-------------------|--|---------------------------------------|------------------|--|---------------------------------------|------------------|--|--------------|
| 1 | 4.77 | 2.12 | 0.44 | 0.92 | 13.84 | 15.04 | 34.2 | 10.0 |
| 2 | 4.14 | 2.52 | 0.60 | 0.07 | 3.40 | 48.57 | 80.9 | 13.2 |
| 3 | 4.04 | 0.40 | 0.10 | 0.008 | 0.25 | 31.25 | 312.5 | 2.4 |

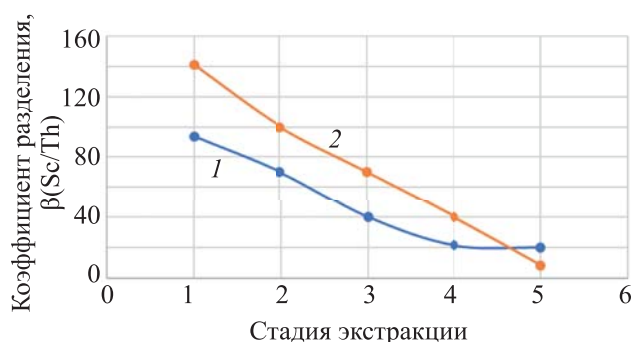


Рис. 2. Коэффициенты разделения Sc и Th при экстракции раствором (1) 7.5% Суанех 923 + 7.5% ТБФ и (2) 40% ТБФ в керосине за 5 стадий исчерпыванием.

нительной стадии очистки от радиоактивных примесей после промежуточного концентрирования скандия, которое происходит на стадии реэкстракции с осаждением оксикарбоната скандия переменного состава $[\text{Sc}(\text{OH})_m]_2(\text{CO}_3)_{3m} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На этом этапе концентрация скандия в несколько раз превышает концентрацию тория.

После растворения осадка оксикарбоната получен раствор состава, г/дм³: HNO_3 260, Sc 19.0, Th 0.9. Проведено сравнение показателей извлечения скандия и тория двумя системами экстрагентов: смесью 7.5% Суанех 923 + 7.5% ТБФ в керосине и 40% ТБФ в керосине. Экстракцию проводили исчерпыванием в 5 стадий при соотношении О : В = 1 : 3. Коэффициенты разделения скандия и тория по стадиям экстракции для двух этих систем приведены на рис. 2 и 3, а коэффициенты распределения тория – в табл. 5.

Сравнение коэффициентов разделения тория и скандия показывает преимущество 40%-ного ТБФ перед смесью экстрагентов, возможно, из-за более низкой степени соизвлечения скандия. Однако на последней стадии наблюдается явное преимущество смеси с Суанех 923: для 40%-ного ТБФ коэффициент разделения находится на уровне 8, а для смеси экстрагентов – 20. В то же время обращают

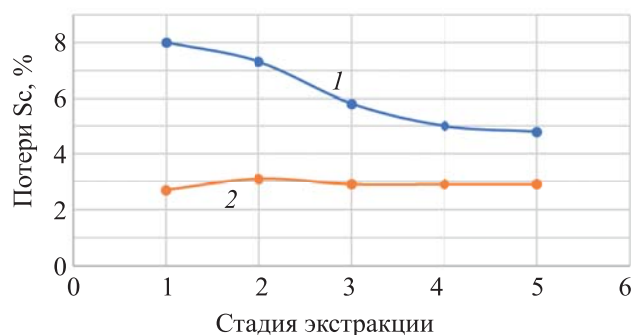


Рис. 3. Потери Sc при экстракции (1) 7.5% Суанех 923 + 7.5% ТБФ и (2) 40% ТБФ в керосине за 5 стадий исчерпыванием.

на себя внимания повышенные потери скандия за счет соэкстракции с торием смесью с Суанех 923. За 5 стадий суммарные потери для 40%-ного ТБФ составили ~14%, а у смеси экстрагентов – ~30%.

На недостаточную степень очистки от тория 40%-ным раствором ТБФ указывают данные по распределению тория между водной и органической фазами, приведенные в табл. 5. Концентрация тория в рафинате экстракции за 5 стадий у 40%-ного ТБФ не опустилась ниже 8 мг/дм³, в то время как у смеси с Суанех 923 она составляет менее 1 мг/дм³. Данный фактор имеет решающее значение при последующей оксалатной очистке скандия осаждением щавелевой кислотой из рафината экстракции тория. На этой стадии происходит очистка скандия от многих примесей, но торий и продукты радиоактивного распада будут осаждаться совместно со скандием. Поэтому в растворе перед осаждением оксалата скандия торий должен практически отсутствовать.

На основании проведенных исследований по сравнению двух экстракционных систем 7.5% Суанех 923 + 7.5% ТБФ и 40% ТБФ в керосине можно сделать вывод о принципиальной возможности применения обеих систем для очистки скандия от тория. При переработке черного скан-

Таблица 5. Распределение Th между водной и органической фазами для двух экстракционных систем. Водный раствор, г/дм³: HNO_3 260, Sc 19.0, Th 0.9; О : В = 1 : 3. Исчерпывание 5 стадий

| 7.5% Суанех 923 + 7.5% ТБФ в керосине | | | 40% ТБФ в керосине | | |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|
| Th _{вод.} г/дм ³ | Th _{орг.} г/дм ³ | K _p (Th) | Th _{вод.} г/дм ³ | Th _{орг.} г/дм ³ | K _p (Th) |
| 0.094 | 2.29 | 24.4 | 0.20 | 2.46 | 10.0 |
| 0.013 | 0.24 | 18.5 | 0.06 | 0.42 | 7.0 |
| 0.004 | 0.027 | 6.75 | 0.02 | 0.12 | 6.0 |
| 0.002 | 0.006 | 3.0 | 0.009 | 0.033 | 3.66 |
| >0.001 | 0.003 | 3.0 | 0.008 | 0.003 | 0.37 |

диевого концентрата по азотнокислой схеме для первоначальной очистки скандия от активности экстракцией целесообразно применить 40%-ный раствор ТБФ в керосине. Для тонкой очистки от радиоактивных примесей наиболее предпочтительно применить смесь экстрагентов 7/5% Суапех 923 + 7.5% ТБФ в керосине. При этом необходимо обратить внимание на величину потерь скандия за счет соэкстракции с торием. Для раствора ТБФ потери скандия существенно ниже.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логвиненко И.А., Волков Н.И., Мачинская Л.А, Власова Т.В., Смирнова Р.Н., Марков С.Н., Попонина Г.Ю., Смышляев В.Ю. // Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. Т. 1: Уран. М.: Руда и металлы, 2005. С. 199.
2. Smirnov A.L., Titova S.M., Rychkov V.N., Bunkov G.M., Semenishchev V.S., Kirillov E.V., Poponin N.N., Svirsky I.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 312, N 2. P. 277.
3. Матвеев Л.В., Центер Э.М. Уран-232 и его влияние на радиационную обстановку в ядерном топливном цикле. М.: Энергоатомиздат, 1985. 72 с.
4. Соловьев А.А., Мешков Е.Ю., Бобыренко Н.А., Парыгин И.А. // Цв. металлы. 2018. № 7. С. 6.
5. Соколова Ю.В. // Матер. конф. «Современные инновационные технологии в горном деле и при первичной переработке минерального сырья». М., 2018. С. 88.
6. Каляцкая Г.В., Страшко А.Н. Химия и аналитическая химия урана и тория: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011. 80 с.
7. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М.: Металлургия, 1987. 184 с.
8. Акимова И.Д., Чумакова Г.М., Молчанова Т.В., Головкин В.В. // Цв. металлы. 2017. № 3. С. 63.
9. Хейн Пьей. Дис...к.т.н. М., 2018. 157 с.
10. Нурпеисова Ж.А., Злобина Е.В. // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2014. № 2. С. 29.
11. Degian Lia, Chun Wang. // Hydrometallrgy. 1998. N 3. P. 301.
12. Семенов А.А. Дис...к.т.н. М., 2016. 126 с.
13. Костикова Г.В., Данилов Н.А., Крылов Ю.С., Корпусов Г.В., Сальникова Е.В. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 2. С. 162.

СОРБЦИОННО-ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ^{137}Cs ДОННЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ ОЗЕР В РЕКОНСТРУКЦИИ ВЫПАДЕНИЯ ^{137}Cs НА ВОДОЕМЫ

© 2020 г. Н. А. Бакунов, Д. Ю. Большианов, С. А. Правкин*, А. С. Макаров

Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт, 199397, Санкт-Петербург, ул. Беринга, 38

*e-mail: s.pravkin@aari.ru

Получена 05.06.2019, после доработки 08.07.2019, принята к публикации 09.07.2019

Для 6 бессточных озер со средними глубинами ≤ 12 м реконструировано выпадение ^{137}Cs на водоемы с привлечением к расчетам сорбционно-диффузионной модели поглощения радионуклида дном и данных позднего (через годы) мониторинга ^{137}Cs . По модели рассчитывалась концентрация ^{137}Cs в воде на дату загрязнения озера с последующим определением запаса ^{137}Cs в объеме озерных вод. Многократное различие в плотности выпадения ^{137}Cs на водоемы (18–700 кБк/м²), времени экспозиции ^{137}Cs и неодинаковые природные свойства озер не повлияли на корректность оценки выпадения ^{137}Cs : результаты расчета согласовывались с данными содержания ^{137}Cs в почвах побережья водоемов. На даты мониторинга ^{137}Cs в воде озер (7, 16, 35 лет) после загрязнения водоемов его запас в объеме вод не превышал 0.18–6.6% количества, выпавшего на поверхность озер. Показатели миграции ^{137}Cs в системе вода–дно – коэффициент распределения K_d и диффузии D – составили 2000–4000 л/кг и $1.0\text{--}0.2 \times 10^{-7}$ см²/с соответственно. Илы как основные носители сорбционных свойств дна водоемов на многие годы определяли загрязнение вод бессточных озер ^{137}Cs .

Ключевые слова: цезий-137, озеро, донный грунт, миграция, сорбция, диффузия

DOI: 10.31857/S0033831120050123

Актуальность исследований водной миграции искусственных радионуклидов (ИРН) для России обуславливается разнообразием природных условий на территории страны и наличием районов со следами радиационных аварий, сохраняющих загрязнение почв и водоемов долгоживущими ИРН с полупериодами распада от 30 (^{90}Sr , ^{137}Cs) до нескольких тысяч лет ($^{239,240}\text{Pu}$) [1–3]. Поэтому остаются востребованными результаты исследований связей и закономерностей миграции ИРН, а также показаний и ограничений к их использованию в прогнозах состояния загрязнения водоемов, находящихся в неодинаковых природных условиях. Строительство АЭС на плавучих платформах и размещение их в арктических районах страны повышают значимость исследований миграции (ИРН) в пресноводных и морских экосистемах.

В Финляндии, Швеции и Норвегии было уделено значительное внимание радиологическим

исследованиям водоемов загрязненных ^{137}Cs от аварийного выброса с ЧАЭС [4, 5]. Эти исследования позволили оценить последствия загрязнения водоемов ^{137}Cs и выявить отдельные закономерности миграции ^{137}Cs , свойственные природным условиям Скандинавского полуострова. В России основной массив эмпирических данных загрязнения поверхностных вод ^{137}Cs получен для водоемов средних широт. Разнообразие природных условий в России ограничивает возможности переноса эмпирических сведений по миграции ^{137}Cs , полученных для водоемов средних широт, на другие районы страны с иными ландшафтом и климатом. При работе АЭС не исключается выход ИРН за пределы технологических регламентов, последствием чего становится загрязнение природных сред – воздуха, почв, поверхностных вод.

При изучении последствий радиационных аварий [6–8] часто возникают необходимость в рекон-

струкции уровней ИРН в компонентах наземной и водной экосистем и доз, полученных организмами биоты. В качестве примера сошлемся на реконструкцию уровней ИРН в воде и донных отложений (ДО) озер Кожановское в Брянской обл. и Тыгиш на южном Урале [6, 7, 9]. Реконструкции уровней радионуклидов выполнены с использованием нерегулярных наблюдений за содержанием в воде ^{137}Cs (^{90}Sr) и привлечением экспоненциальной модели к оценке временной динамики радионуклидов в воде озер [6, 7, 9].

Нами к реконструкции выпадения ^{137}Cs на озера привлекалась сорбционно-диффузионная модель поглощения радионуклида дном водоема [10, 11]. Ранее эта модель использовалась в определениях «чернобыльского» ^{137}Cs в воде при небольших экспозициях радионуклида в озерах [11, 12].

Задача исследования состояла в обосновании привлечения сорбционно-диффузионной модели поглощения радионуклида дном к реконструкции начального выпадения ^{137}Cs на водоем по данным мониторинга ^{137}Cs в воде, выполненного спустя годы после его загрязнения. Фактически речь идет о применении модели [10, 11] для решения обратной задачи – установлению начального уровня (U_0) ^{137}Cs в воде водоема по данным, относящимся к отдаленному периоду времени мониторинга уровня ^{137}Cs в воде (U_t). Противопоказания к такой постановке задачи нет, но есть объективное ограничение, исходящее из природы физико-химического взаимодействия ионов ^{137}Cs с грунтами дна водоема. Отсутствуют экспериментальные данные, позволяющие оценить наличие постоянства или значительной изменчивости во времени (годы) показателей сорбции (K_d) и диффузии (D) ^{137}Cs в верхнем слое донных отложений (ДО) озер. В воде озер после выпадения ^{137}Cs относительно быстро (2–3 года) устанавливаются псевдоравновесные концентрации ^{137}Cs , которые во временном ряду наблюдений характеризуются слабым трендом снижения уровней. Такой замедленный тренд косвенно позволяет допустить, что с установлением псевдоравновесной концентрации ^{137}Cs в водоеме не происходит значительных количественных изменений в показателях (K_d , D) миграции ^{137}Cs . Поэтому вопрос применимости сорбционно-диффузионной модели к решению поставленной задачи зависит от того, как долго в сорбционной системе будет сохраняться постоянство численных характеристик сорбции и диффузии ^{137}Cs .

Уровни «чернобыльского» ^{137}Cs в воде озер [5, 6, 12], полученные через 6–16 лет после загрязнения водоемов, привлекались к определению выпадения ^{137}Cs на озера в 1986 г. Для озер южного Урала Бердениш и Урускуль экспозиция ^{137}Cs в водоемах после выпадения в 1957 г. составила 35 лет [8]. Результаты определения плотности выпадения ^{137}Cs на озера сравнивались с аналогичной характеристикой загрязнения ^{137}Cs почв побережья водоемов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реконструкция отложения «чернобыльского» ^{137}Cs на поверхность озер и их побережье выполнена применительно к бессточным озерам западных районов России (Ленинградская, Брянская области) и озер из центрального района Финляндии [5, 6, 12]. Средние глубины H озер составили 3–12 м. Содержание «чернобыльского» ^{137}Cs на побережье водоемов (табл. 1) изменялось от 18.5 до 1780 кБк/м² [5, 6, 13]. Уровни «чернобыльского» ^{137}Cs в озерах северо-западного региона России на даты контроля составили 12–11000 Бк/м³. В работах [5, 6, 12] определения ^{137}Cs в воде и почвах проводились гамма-спектрометрическим методом с относительной ошибкой измерений не более 30%. В нашей работе из проб воды объемом до 100 л ^{137}Cs поглощался сорбентом АНФЕЖ, содержание радионуклида в сорбенте измеряли гамма-спектрометрическим методом при минимально детектируемой радиоактивности 0.2 Бк/проба [12, 14].

По сорбционно-диффузионной модели [10, 11] концентрации радионуклида в воде U_t при больших временах сорбции дном водоема определяются из выражения

$$U_t / U_0 = H / [K_d \sqrt{(\pi D t)}], \quad (1)$$

где U_0 и U_t – концентрации ^{137}Cs в воде, исходная и на время t соответственно, H – средняя глубина водоема, D – коэффициент диффузии ^{137}Cs в донных отложениях (ДО), K_d – коэффициент распределения ^{137}Cs в системе вода–ДО, t – время экспозиции.

По условию постоянства коэффициентов K_d и D на значительном отрезке времени (годы) и концентрации ^{137}Cs U_t на время t

$$U_0 = U_t K_d \sqrt{(\pi D t)} / H. \quad (2)$$

Таблица 1. Реконструкция выпадения ^{137}Cs на поверхность озер, по данным позднего мониторинга загрязненных ^{137}Cs вод

| Экспозиция ^{137}Cs в озерах, лет | H , м | S , км ² | $V \times 10^3$, км ³ | ^{137}Cs в воде, Бк/л | Параметры | | Выпадения, кБк/м ² | | | | |
|---|---------|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------|----------------------|------|------|
| | | | | | K_d , л/кг | D , см ² /с | расчет | опыт ^a | | | |
| ^{137}Cs «чернобыльский» в озерах северо-запада России [6, 12] | | | | | | | | | | | |
| Горовалдайское | 3 | 2.8 | 8.4 | 0.013 | 4000 | 1.0×10^{-7} | 16.7 | 18.5 | | | |
| 29 | | | | 0.012 | | | | | 1.0×10^{-7} | 17.4 | 18.5 |
| 31 | 3 | 0.1 | 0.3 | 21.5 | 2000 | 0.2×10^{-7} | 1870 | 1780 | | | |
| Святое | | | | 16.0 | | | | | 0.2×10^{-7} | 1650 | 1780 |
| 7 | | | | 11.0 | | | | | 0.2×10^{-7} | 1770 | 1780 |
| 9 | | | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | | |
| ^{137}Cs «чернобыльский» в озерах центральной Финляндии [5] | | | | | | | | | | | |
| Вехкаярви | 12 | 27 | 320 | 0.325 | 3000 | 0.2×10^{-7} | 61.8 | 58 | | | |
| 12 | | | | 0.290 | | | | | 0.2×10^{-7} | 69.0 | 58 |
| 16 | 5 | 0.9 | 4.5 | 0.260 | 2500 | 0.2×10^{-7} | 52.2 | 51.4 | | | |
| Сиикаярви | | | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | | |
| ^{137}Cs выпадений 1957 г. на озера южного Урала [1, 8, 16] | | | | | | | | | | | |
| Бердениш | 2 | 12 | 24 | 0.70 | 3000 | 0.2×10^{-7} | 389 | 396 | | | |
| 35 | | | | | | | | | | | |
| Урускуль | 3 | 5 | 15 | 0.70 | 2500 | 0.2×10^{-7} | 326 | 263 | | | |
| 35 | | | | | | | | | | | |

^a Плотность выпадения ^{137}Cs на почву побережья озер.

С определением концентрации U_0 на время t_0 находили запас радионуклида Q_0 в объеме вод V озера

$$Q_0 = U_0 V, \quad (3)$$

Таблица 2. Запас ^{137}Cs в воде озер, % от выпадения на поверхность водоема

| Озера, координаты | Экспозиция ^{137}Cs в озерах, лет | Запас ^{137}Cs в объеме вод, % |
|--|--|---|
| ^{137}Cs чернобыльской аварии, 1986 г. [5, 6, 12] | | |
| Горовалдайское, 59°58' с.ш., 29°10' в.д. | 30 | 0.18 |
| Вехкаярви, 61°28' с.ш., 26°55' в.д. | 12 | 6.6 |
| Вехкаярви, 61°28' с.ш., 26°55' в.д. | 16 | 5.9 |
| Сиикаярви | 16 | 2.5 |
| Святое | 7 | 3.7 |
| Святое | 9 | 2.8 |
| Святое | 16 | 1.9 |
| ^{137}Cs аварии 1957 г. [1, 8, 16]. | | |
| Бердениш, 55°47' с.ш., 60°52' в.д. | 35 | 0.34 |
| Урускуль, 55°50' с.ш., 60°55' в.д. | 35 | 0.79 |

и плотность A выпадения ^{137}Cs на поверхность S водоема

$$A = Q_0/S. \quad (4)$$

При определении U_0 учитывается распад ^{137}Cs . Допускалось одинаковое выпадение ^{137}Cs на поверхность озера и почвы побережья.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В 2015–2018 гг., по нашим данным, концентрация ^{137}Cs в воде озера Горовалдайское составила $11.6.0 \pm 1.2$ Бк/м³. По расчету плотность выпадения ^{137}Cs на озеро при экспозиции в водоеме 29 и 31 лет составила 16.7 и 17.4 кБк/м² (табл. 1). Согласно данным мониторинга почв [13], выпадения ^{137}Cs в районе расположения озера в 1986 г. не превышали 18.5 кБк/м². Согласованность между данными измерений ^{137}Cs на прибрежной поверхности и расчета выпадения ^{137}Cs является высокой. На даты наблюдений запас ^{137}Cs в объеме вод озера (табл. 2) составил ~0.18% от выпавшего на озеро в 1986 г. В прошлом озеро Горовалдайское являлось лагуной Финского залива. Его донные отложения представлены песком и обломочным материалом, наиболее заиленными в глубокой части водоема.

Более высокое выпадение ^{137}Cs в 1986 г. наблюдалось севернее Финского залива в центральном районе Финляндии [4, 5]. Для экспозиции ^{137}Cs в оз. Вехкаярви (Vehkäjärvi) 12 и 16 лет плотность выпадения ^{137}Cs на водоем по расчету составила 61.8 и 69.0 кБк/м³ (табл. 1). Эти значения близки к запасу ^{137}Cs в почвах побережья водоема, равно 58 кБк/м² [5]. С учетом межгодовых колебаний концентраций ^{137}Cs в воде озера и вариабельности содержания ^{137}Cs в почвах результат оценки выпадения ^{137}Cs можно признать удовлетворительным. Для близко расположенного оз. Сиикаярви (Siikajärvi) согласованность между расчетной (52.2) и опытной величиной выпадения ^{137}Cs 51.4 кБк/м² выше, чем для оз. Вехкаярви. Величина выпадения ^{137}Cs на озера Вехкаярви и Сиикаярви определялась корректно. В объеме вод этих глубоких озер находилось 6.6 и 5.9% от количества, выпавшего на поверхность в 1986 г. (табл. 2). По данным послойного распределения ^{137}Cs в колонках донного грунта этих озер нами определялся [14] коэффициент диффузии ^{137}Cs , составивший 3.7×10^{-8} и 3.0×10^{-8} см²/с. Опытное значение $D = 3.7 \times 10^{-8}$ см²/с для грунта оз. Вехкаярви нами привлекалось к оценке K_d ^{137}Cs в системе вода–дно. Концентрации ^{137}Cs в воде озера в 1986 и 1998 г. составили 4.90 и 0.320 Бк/л соответственно [5]. Из выражения (1) находили и рассчитывали K_d после подстановки в (5) концентрации ^{137}Cs в воде на время t_0 и t соответственно

$$K_d = U_0 H / [U_1 \sqrt{(\pi D t)}]. \quad (5)$$

$K_d = 2100$ л/кг в целом согласуется с значением K_d , принятым для характеристики сорбционной системы вода–дно оз. Вехкаярви (табл. 1). Вехкаярви и Сиикаярви являются олиготрофными озерами со средними глубинами 12 и 5 м, в глубоководной части которых находятся илы. Уровень ^{137}Cs в воде финских озер в ~3.5 раза меньше допустимого по российскому санитарному регламенту – 11 Бк/л [15].

Плотность выпадения ^{137}Cs в 1986 г. на неглубокое оз. Святое в Брянской области [6] составила 1780 кБк/м². Для озера применительно к экспозиции ^{137}Cs в водоеме 7, 9 и 16 лет определяли плотность выпадения ^{137}Cs . По расчету плотность выпадения ^{137}Cs на водоем в 1986 г. составила 1870, 1652 и 1774 при среднем 1765 ± 109 кБк/м², что согласуется с данными табл. 1. Разброс значений

плотности выпадения ^{137}Cs низкий. По-видимому, в интервале экспозиции ^{137}Cs в озере 7–16 лет параметры его миграции (K_d и D) не были подвержены значительным изменениям. Доминирующими грунтами дна озера являются заиленные песчаные отложения. На побережье озера присутствуют легкие по гранулометрическому составу песчаные и супесчаные почвы. Из-за низкой сорбционной способности грунтов дна запас ^{137}Cs в воде озера составил 1.9–3.7% от выпавшего на водоем в 1986 г. Воды озера при небольшой минерализации (<0.1‰) характеризовались повышенным содержанием элемента К и иона NH_4 : 12.4 и 0.35 мг/л соответственно [6]. Эти неизотопные носители ^{137}Cs способствовали снижению его сорбции грунтами дна. Поэтому относительный запас (%) ^{137}Cs в объеме вод оз. Святое выше, чем в оз. Горовалдайское.

В неглубоких эвтрофных озерах южного Урала Бердениш и Урускль экспозиция ^{137}Cs к 1992 г. составила 35 лет [8]. Воды этих озер имеют повышенное содержание солей – 0.8 и 3.5‰ соответственно. Загрязнение озер ^{137}Cs произошло в 1957 г. [1]. На этот год оценки загрязнения вод и почв побережья ^{137}Cs получены расчетным путем [8] исходя из соотношения в выпадениях $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$. В [16] это соотношение принято ~75. Донные отложения озер на мелководье представлены песками с примесью илистых частиц, а в центральной части водоемов – сапропелевыми илами значительной мощности [17]. Через 35 лет после загрязнения водоемов концентрация ^{137}Cs в озерах [8] равнялась 700 Бк/м³. По данным реконструкции, плотность выпадения ^{137}Cs на оз. Бердениш и Урускль оценена в 389 и 326 кБк/м³. Пересчет плотности выпадения ^{90}Sr на озера Бердениш и Урускль в 1957 г. [1] на такую ^{137}Cs дает оценку загрязнения водоемов в 396 и 263 кБк/м² соответственно. Эти озера из-за низких осадков (~320–340 мм/год в аномальные по гидрологическим условиям годы испытывают значительные нарушения своего состояния: изменяются площадь и объем вод. Наблюдения в 1992 г. за уровнями ^{137}Cs в воде озер относятся к периоду, когда после продолжительного засушливого периода 70-х годов стабилизировались морфогидрологические характеристики водоемов. Запасы ^{137}Cs в водной массе озер Бердениш и Урускль составили 0.34 и 0.79% от выпадения на озера в 1957 г. Несмотря на большую площадь оз. Бердениш и более

высокую плотность выпадения ^{137}Cs на водоем, запас ^{137}Cs в объеме вод оз. Урускуль выше (табл. 2). Различие между озерами по химическому составу вод повлияло на миграцию ^{137}Cs . В оз. Урускуль соленость вод в 4 раза выше, чем в оз. Бердениш. В воде оз. Урускуль сумма химических элементов (Na+K) составила 340, а оз. Бердениш – 110 мг/л. Высокое содержание Na и K в воде оз. Урускуль способствовало снижению сорбции ^{137}Cs грунтами дна и удержанию ^{137}Cs в водной фазе водоема. 35-летней экспозиции ^{137}Cs в озерах южного Урала оказалось достаточно, чтобы загрязнение вод ^{137}Cs снизилось до 0.7 Бк/л – величины в ~15 раз меньшей санитарного регламента.

Согласно табл. 2, запас ^{137}Cs в водной массе изучаемых озер изменялся от 0.18 до 6.6% при экспозиции в водоемах от 7 до 35 лет. Наибольшим запасом ^{137}Cs в объеме вод 5.9 и 6.6% характеризовались озера Вехьяярви и Сиикаярви при экспозиции в водоемах 12–16 лет. К ним близким по запасу и времени экспозиции ^{137}Cs является оз. Святое. Запас ^{137}Cs в объеме его вод (1993–2002 гг.) уменьшился с 3.7 до 1.9%. Концентрация ^{137}Cs в воде озера в 2002 г. еще превышала санитарный регламент, равный 11Бк/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для 6 бессточных озер с экспозицией ^{137}Cs в водоемах 7–35 лет корректно реконструировалось выпадение ^{137}Cs на водоемы по опытным данным содержания в воде, полученным через годы после загрязнения озер. Озера различались минерализацией вод (0.1–3.5‰), глубинам водоемов и трофией. Реконструкция выпадения ^{137}Cs на озера выполнена с применением сорбционно-диффузионной модели поглощения радионуклида дном. При миграции ^{137}Cs в системе вода–дно озер коэффициенты K_d и D составили 2000–4000 л/кг и $(1.0–0.2) \times 10^{-7}$ см²/с соответственно. Различия в природных условиях и свойствах озер не повлияли на оценки выпадения ^{137}Cs на озера в диапазоне ~18–1700 кБк/м². При экспозиции ^{137}Cs 7–35 лет запас радионуклида в воде составил 0.2–6.6% от выпадения на поверхность водоемов. Выполненные исследования позволяют использовать сорбционно-диффузионную модель поглощения ^{137}Cs дном бессточных водоемов в реконструкции загрязнения и анализе радиологической ситуации, обусловленной выпадением ^{137}Cs на водоемы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Итоги изучения и опыт ликвидации последствий аварийного загрязнения территории продуктами деления урана / Под ред. А.И. Бурназяна. М.: Энергоатомиздат, 1990.
2. Чернобыль: Радиоактивное загрязнение природных сред / Под ред. Ю.А. Израэля. Л.: Гидрометеоздат, 1990.
3. Крышев И.И., Рязанцев Е.П. Экологическая безопасность ядерно-энергетического комплекса России. М.: ИздАт, 2010.
4. *AMAP Assessment 2009: Radioactivity in the Arctic*. Oslo, 2010. P. 35.
5. *Saxen R., Ilus E.* // *Sci. Total Environ.* 2008. Vol. 394. P. 349.
6. Вакуловский С.М., Газиев Я.И., Колесникова Л.В., Петренко Г.И., Тertyшник Э.Г., Уваров А.Д. // *Атом. энергия*. 2006. Т. 100, № 1. С. 68.
7. Вакуловский С.М., Колесникова Л.В., Тertyшник Э.Г., Уваров А.Д. // *Радиационная биология. Радиоэкология*. 2009. Т. 49, № 2. С. 203.
8. Крышев И.И., Романов Г.Н., Исаева Л.Н., Крышев А.И., Холина Ю.Б. // *Проблемы радиоэкологии и пограничных дисциплин*. Заречный, 2001. № 4. С. 107.
9. Трапезников А.В., Юшков П.И., Николкин В.Н., Трапезникова В.Н., Чеботина М.Я., Екиджин А.А. // *Экология*. 2003. № 3. С. 184.
10. Прохоров В.М. // *Атом*. 1966. № 5. С. 4489.
11. Бакунов Н.А., Большиянов Д.Ю., Макаров А.С. // *Радиохимия*. 2014. Т. 56, № 3. С. 271.
12. Бакунов Н.А., Большиянов Д.Ю., Макаров А.С. // *Радиохимия*. 2017. Т. 59, № 5. С. 475.
13. Дубасов Ю.В., Евдокимов А.В., Каменцев А.А., Саульский А.В., Чеплагина О.В. // *Радиохимия*. 2011. Т. 53, № 6. С. 559.
14. Бакунов Н.А., Большиянов Д.Ю., Правкин С.А. // *Радиохимия*. 2019. Т. 61, № 1. С. 84.
15. СанПин 2.61.2523-09 Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). М.: Минздрав России, 2009.
16. *Romanov G.N., Nikipelov B.V., Drozhko E.K.* // *Proc. Seminar on Comparative Assessment of the Environmental Impact of Radionuclides Released during Three Major Nuclear Accidents: Kyshtym, Windscale, Chernobyl. Communities*, EUR 13574, Luxemburg, Oct. 1–5, 1990. P. 25.
17. Андреева М.А. Озера Среднего и Южного Урала. Челябинск: ЮУКИ, 1973.